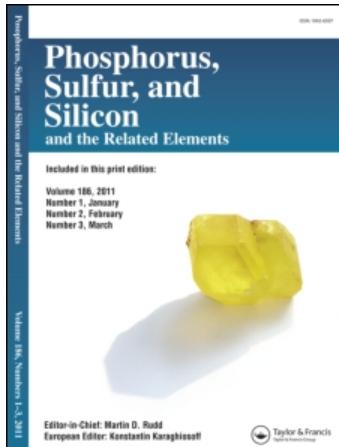


This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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 A CHAINE CHLOROFLUOREE PARTIE I

B. Boutevin<sup>a</sup>; Y. Hervaud<sup>a</sup>; Y. Piétrasanta<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,

**To cite this Article** Boutevin, B. , Hervaud, Y. and Piétrasanta, Y.(1981) 'SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES A CHAINE CHLOROFLUOREE PARTIE I, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 3, 373 — 381

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077438

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077438>

### 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 A CHAINE CHLOROFLUOREE PARTIE I

B. BOUTEVIN, Y. HERVAUD et Y. PIÉTRASANTA

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale—34075 MONTPELLIER Cédex*

(Received February 23, 1981; in final form June 3, 1981)

The Redox catalysis and free-radical telomerizations of di- and trichloromethylphosphonyl dichlorides and their esters with chlorotrifluoroethylene (CTFE) were studied. Also investigated was phosphonation of telomers of CTFE and carbon tetrachloride using Kinnear-Perren and Michaelis-Arbuzov methods. Phosphonic compounds containing chlorofluorinated blocks are obtained with these two methods. By-products are described and explained using known mechanisms.

### INTRODUCTION

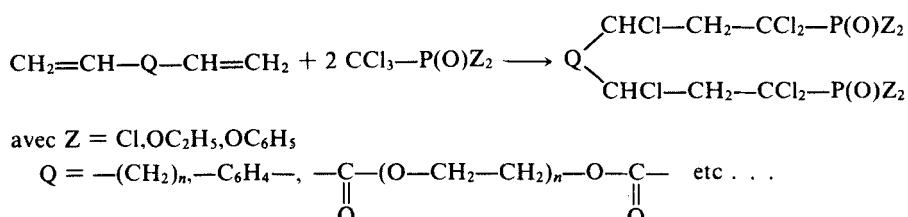
Les produits phosphorés trouvent des applications dans les domaines de l'ignifugation et de l'extinction.<sup>1</sup> De plus, les acides fluorés<sup>2</sup> carboxyliques ou sulfoniques sont utilisés comme agents d'extinction de feux d'hydrocarbures, à cause de leurs faibles tensions superficielles<sup>3</sup> et de leurs grandes stabilités chimiques et thermiques.

Les composés, de formule R<sub>F,Cl</sub>—P(O)Z<sub>2</sub> avec Z = Cl, OR, OH, ONa et R<sub>F,Cl</sub> une chaîne chlorofluorée, sont très peu décrits dans la littérature, mais devraient trouver de bonnes applications dans le domaine de l'extinction des feux d'hydrocarbures compte tenu de leur structure.<sup>4</sup>

Il nous a donc paru intéressant d'introduire des groupements phosphoniques sur l'extrémité des chaînes chlorofluorées au moyen des réactions de télomérisation d'une part, et de certaines réactions de phosphonation d'autre part.

### I TÉLOMERISATION DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE AVEC DES TELOGENES PHOSPHONIQUES

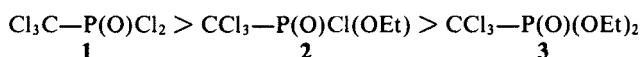
Des télomères phosphorés ont été obtenus par Corallo et Piétrasanta<sup>5</sup> en faisant réagir des dérivés de l'acide trichlorométhyl phosphonique utilisés comme télogènes sur divers taxogènes hydrocarbonés, en particulier des diènes non conjugués selon le schéma:



Cette réaction effectuée avec un catalyseur Rédox conduit en général dans ce cas, aux composés de monoaddition du télogène sur chaque double liaison.

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) a été télomérisé avec le dichlorure de trichlorométhyl phosphonyle (TPD) par Asscher et Rosin<sup>6</sup> et avec l'oxychlorure de phosphore par Barnhart,<sup>7</sup> mais il ne nous a pas été possible de reproduire ces résultats. Nous étudions ici la réaction de télomérisation du CTFE par les dérivés de l'acide trichlorométhyl phosphonique.

La télomérisation par catalyse rédox, en présence de sels de fer ou de cuivre, du CTFE avec  $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$  ne conduit pas aux composés attendus. Corallo et Piétrasant a ont montré que l'ordre de réactivité des télogènes phosphonés étudiés est le suivant:



Toutefois, la réaction effectuée avec les télogènes **1** et **2** ne donne pas de meilleurs résultats. Le TPD étant connu comme télogène peu réactif d'une part<sup>8</sup> et le CTFE comme taxogène peu réactif d'autre part,<sup>9</sup> nous avons pensé que le catalyseur rédox n'est pas adapté à la réaction de ces deux composés.

### *Télomérisation par Catalyse Radicalaire*

Nous avons alors mis en oeuvre la télomérisation du CTFE en utilisant le peroxyde de benzoyle comme amorceur. Afin de prévoir les possibilités de réaction du CTFE avec les di et trichlorométhylphosphonates, nous avons, dans un premier temps, étudié la réaction de ce monomère avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Les réactions sont effectuées en tenant compte des rapports molaires R et  $c_0$  définis comme suit:

$$R = \frac{(\text{CCl}_4)}{(\text{CTFE})} = 4 \quad \text{et} \quad c_0 = \frac{(\text{Bz}_2\text{O}_2)}{(\text{CTFE})} \quad (10^{-1} < c_0 < 10^{-2})$$

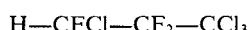
Dans ces conditions, les télomères **4**,*n*  $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCI})_n-\text{Cl}$  sont insolubles, et nous n'avons pu faire une estimation expérimentale du  $\overline{DP}_n$  qu'à partir de l'analyse élémentaire. En effet, si l'on compare les valeurs trouvées par les taux de F, Cl et C les valeurs calculées, on constate qu'elles sont du même ordre.

Dans le cas de la télomérisation du chloroforme avec le CTFE, déjà étudiée par Moore,<sup>10</sup> nous obtenons des télomères plus légers, dont le  $\overline{DP}_n$  déterminé par GPC et analyse élémentaire est de l'ordre de 9 dans les mêmes conditions que précédemment. Le rendement est de 30% et l'application de l'équation de Mayo<sup>11</sup> conduit à une valeur de 0.028 de la constante de transfert au chloroforme. Dans le cas du tétrachlorure de carbone cette même constante est de 0.013.<sup>12</sup>

Les produits **5**, obtenus ont la formule générale:

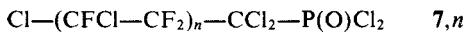


Une confirmation de la position du proton sur ces télomères a été obtenue par RMN du <sup>19</sup>F, notamment sur le composé **5**,*1* identique à celui décrit par B. Boutevin et coll.:<sup>13</sup>



Ainsi, en télomérisation radicalaire, le CTFE conduit à des composés de poids moléculaires relativement élevés et d'autre part, la rupture des liaisons C—H est favorisée par rapport à celle des liaisons C—Cl lorsque ces deux liaisons coexistent dans une même molécule.

Avec le TPD et le dichlorure de dichlorométhyl phosphonyle **6** (DPD) les réactions effectuées dans les mêmes conditions conduisent respectivement aux composés **7,n** et **8,n**:

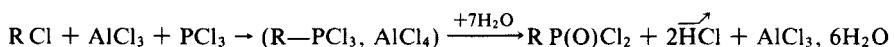


Les  $\overline{DP}_n$  sont cependant plus élevés et donc plus difficiles à évaluer en analyse centésimale. Ils sont respectivement de l'ordre de 100 et 35, ce qui correspond à des constantes de transfert  $C_{\text{DPD}} \approx 70 \cdot 10^{-4}$  et  $C_{\text{TPD}} \approx 25 \cdot 10^{-4}$ . Cependant, comme dans le cas des télomères **7,n** ces composés sont insolubles dans les solvants organiques ce qui limite beaucoup les possibilités d'application dans le domaine des light-waters; c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude des réactions de phosphorylation des composés chlorofluorés.

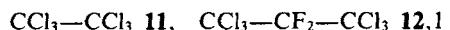
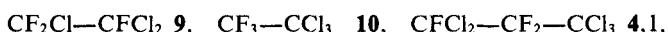
## II REACTIONS DE PHOSPHINATION SUR LES DERIVES CHLOROFLUORES

Pour fixer un groupement phosphonique sur l'une des extrémités des télomères chlorofluorés **4,n**, nous avons mis en oeuvre les réactions de Kinnear et Perren<sup>14</sup> et de Michaelis-Arbuzov.<sup>15</sup> Les composés **4,n** sont préparés par la télomérisation par catalyse rédox<sup>16</sup> et ont des degrés de polymérisation compris entre 1 et 10.

Sur un dérivé chloré R—Cl, l'action du trichlorure de phosphore en présence de chlorure d'aluminium conduit à un complexe halophosphorane qui, après hydrolyse donne un dichlorure de phosphonyle.



A partir du  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CHCl}_3$ , nous obtenons quantitativement le TPD **1** et DPD **6**. Nous avons tout d'abord appliqué la réaction aux substrats chlorofluorés simples suivants:

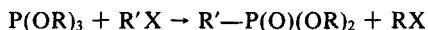


L'étude des conditions de la réaction de Kinnear et Perren nous conduit aux conclusions suivantes:

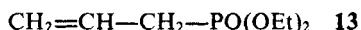
—les atomes de fluor situés en extrémité de chaîne sont systématiquement substitués par des atomes de chlore, compte tenu de la présence d' $\text{AlCl}_3$ . Ainsi, les composés **9** et **10** sont transformés en hexachloroéthane **11**, et le télomère **4,1** donne le composé **12,1**. Ceci est conforme aux résultats de Boutevin et coll.<sup>17</sup> concernant l'isomérisation du produit **9** en **10** et sur la transformation des télomères **4,n** en **12,n**.

—les composés **11** ou **12,1** et d'une façon générale ceux possédant un groupement trichlorométhyle en extrémité de chaîne ne conduisent pas aux phosphonates attendus dans la réaction de Kinnear et Perren.

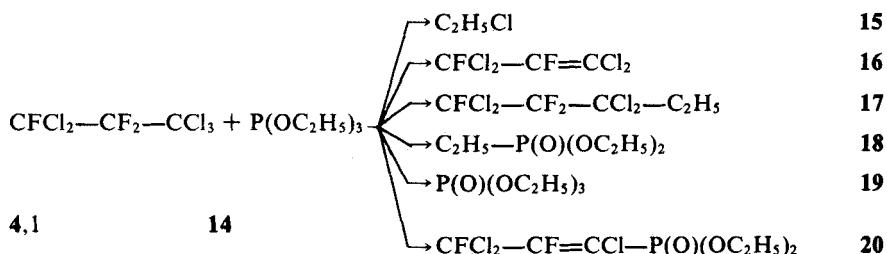
La réaction de Michaelis-Arbuzov consiste à faire réagir un phosphite de trialkyle sur un dérivé halogéné R'X.



Par exemple, lorsqu'on fait réagir le tétrachlorure de carbone d'une part, et le bromure d'allyle d'autre part, sur le phosphite de triéthyle nous obtenons avec de très bons rendements les phosphonates **3** et **13** attendus:

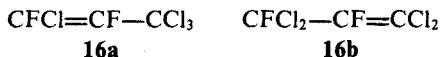


Par contre, dans le cas du télonème chlorofluoré **4,1**, la réaction est plus complexe et conduit simultanément à plusieurs produits **15** à **20** qui ont pu être isolés.



La structure des produits **16** et **20** a été confirmée surtout par les études de R.M.N. du fluor **19**.

La déhalogénéation du télonème **4,1** peut, a priori, conduire aux isomères **16a** et **16b**:



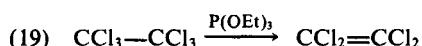
L'allure du spectre correspondant au produit **16** est caractéristique de l'isomère b. En effet, le déplacement chimique observé à -63.2 ppm est voisin de celui déjà observé pour **4,1** (-64.3 ppm) et correspond bien à un groupement  $CFCl_2$ .<sup>18</sup>

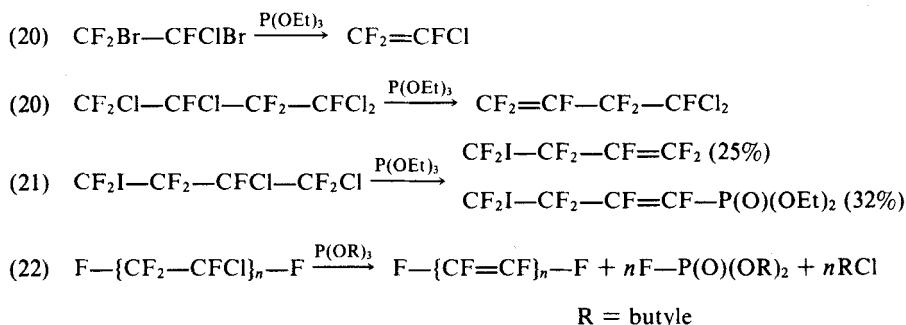
En ce qui concerne le composé **20**, l'étude de R.M.N. confirme la fixation du groupement phosphonique à la place de l'un des deux atomes de chlore vinyliques de **16**. En effet, l'allure générale du spectre de **20** est semblable à celle de **16**, si ce n'est un dédoublement des signaux dû à la présence du phosphore. Les constantes de couplage  $J_{FP}$  correspondantes sont respectivement de 2.3 et 7.5 Hz. Notons que dans le cas du composé  $CCl_2=CF_B-Cl-F_A-Cl-P(O)(OEt)_2$ , l'atome  $F_A$  résonerait entre -100 et -140 ppm, et son couplage avec le phosphore serait supérieur à 50 Hz ce que nous n'observons pas.

La R.M.N. du  $^{19}F$ , comportant les mêmes signaux que celle du composé **4,1**, celle du proton montrant la présence du groupe éthyle et l'analyse élémentaire permettent de confirmer la formule **17**.

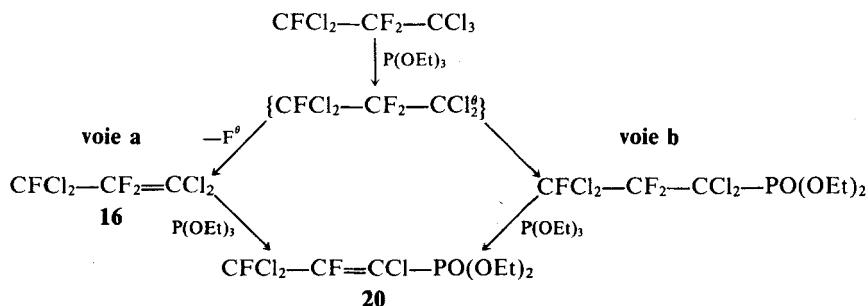
Nous notons que, quelles que soient les conditions de la réaction, les produits prépondérants sont **16** et **20** qui présentent tous deux une insaturation.

Divers auteurs ont mis en évidence le rôle de  $P(OEt)_3$  comme agent de déhalogénéation. On peut citer en effet les réactions suivantes:





Le phosphite de triéthyle peut donc intervenir comme agent de déshalogénéation d'une part, ou comme agent de phosphorylation d'autre part. Suivant l'ordre dans lequel interviennent ces deux réactions, on peut envisager les deux voies indiquées sur le schéma suivant conduisant au composé **20** et faisant intervenir le passage par le carbanion  $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2^\theta$ :



Plusieurs arguments nous permettent de supposer que le mécanisme se fait par la voie a. En effet, nous n'avons jamais observé la présence de phosphonate saturé, par contre, le composé **16** existe dans le milieu et nous avons vérifié, qu'en présence de  $\text{P(OEt)}_3$  il conduit bien lui-même au composé **20**.

L'hypothèse de la formation du carbanion initial nous paraît être confirmée par la présence du composé **17** qui correspond à l'alkylation du composé halogéné de départ par  $\text{EtCl}$ . La présence du produit **18** s'explique par le réarrangement d'Arbuzov, en présence de chlorure d'éthyle sur  $\text{P(OEt)}_3$  et le phosphate **19** par l'oxydation de ce même phosphite.

Avec le télorème **4,2**, aucune réaction n'a lieu pour des températures inférieures ou égales à  $150^\circ\text{C}$ . Par contre, lorsque  $\text{P(OEt)}_3$  est ajouté goutte à goutte sur le télorème préalablement chauffé à  $180^\circ\text{C}$ , on constate un dégagement de chlorure d'éthyle et la formation du composé  $\text{Cl}-\{\text{CFCl}-\text{CF}_2\}_2-\text{CCl}_2-\text{C}_2\text{H}_5$  **21**, avec un rendement de 70%.

Ce produit **21** a été isolé par distillation sous vide et analysé par C.P.V., R.M.N. du proton et du fluor. Le spectre R.M.N. du fluor est analogue à celui du télorème **4,n** et en R.M.N. du proton il n'y a aucune démultiplication des signaux relatifs au groupement éthyle. La position de ce groupement  $\text{C}_2\text{H}_5$  a donc été déterminée sans ambiguïté. En effet, s'il était situé en  $\alpha$  d'un groupement  $-\text{CFCl}-$  ou  $-\text{CF}_2-$ , nous observerions des constantes de couplages F—H au moins égales à 10 Hz, ce qui modifierait l'allure des spectres.

## CONCLUSION

La synthèse de phosphonates à chaîne chlorofluorée a été envisagée par deux méthodes. Tout d'abord, la réaction de télomérisation du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec des télogènes phosphonés n'a pas lieu par catalyse Rédox, mais conduit par contre à des composés de masse moléculaire relativement élevée par amorçage radicalaire. Ces réactions nous ont permis de déterminer les valeurs des constantes de transfert au CTFE des télogènes  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3-\text{PO}(\text{OEt})_2$  et  $\text{H}-\text{CCl}_2-\text{PO}(\text{OEt})_2$ .

Ensuite, nous avons étudié successivement les réactions de Kinnear-Perren et de Michaelis-Arbuzov sur les télomères du CTFE avec  $\text{CCl}_4$ . La première réaction ne favorise que les réactions de substitution des atomes de fluor en extrémité de chaîne par des atomes de chlore. La deuxième réaction, permet dans certains cas, d'accéder à des phosphonates chlorofluorés, notamment insaturés, dont nous avons pu interpréter la formation par l'étude du mécanisme de la réaction.

## 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.

Après la formule brute des produits nous donnons entre parenthèses leur masse molaire à 0.1 g près.

Les spectres Infra-rouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Acculab 6. La position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$  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 RMN du proton ont été enregistrés soit sur un spectrophotographe Varian A60, soit sur un appareil Varian HA 100 (référence interne TMS).

Les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés sur un spectrophotographe Jeol PS 100, couplé sur un calculateur EC 100 (hétérolock externe-référence interne) et sur un appareil Varian EM 390. Les références internes utilisées sont respectivement  $\text{CFCl}_3$ . Les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en  $10^{-6}$  (ppm) et sont comptés négativement à champ croissant.

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  $100 \text{ \AA}$  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 parenthèses 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  $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$ .

La chromatographie par perméation de gel (GPC) semi-préparative ou analytique est réalisée à l'aide d'un appareil Waters ASS.M 6000 A, équipé de 4 colonnes microstyragel ( $10^3 \text{ \AA}$ ,  $500 \text{ \AA}$  et  $2 \times 100 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur réfractométrique différentiel. Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane. Les masses moyennes  $M_n$  et  $M_p$  sont données à partir d'un étalonnage obtenu grâce à des étalons polystyrènes commercialisés par la Société Waters.

Les dichlorures de phosphonyle **1** et **6** ont été préparés selon la méthode décrite par Kinnear et Perren<sup>14</sup> respectivement à partir de tétrachlorure de carbone et de chloroforme.

Les phosphonates de diéthyle **3** et **13** sont préparés à partir de phosphite de triéthyle et respectivement de tétrachlorure de carbone et de bromure d'allyle selon la méthode de Michaelis-Arbuzov.<sup>15</sup>

### Télomérisation Radicalaire du CTFE avec $\text{CCl}_4$

Les réactions ont été effectuées dans des tubes de Carius contenant par exemple 308 g de  $\text{CCl}_4$ , 41 g de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 5.8 g de  $\text{Bz}_2\text{O}_2$  et 58.2 g de CTFE. Les tubes sont portés à  $110^\circ\text{C}$  pendant 14 h. Après traite-

ment du brut réactionnel, on évapore l'excès de  $\text{CCl}_4$  et de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Le résidu est séché pendant 24 h sous vide à 80°C. On obtient alors 23 g de télorèmes **4,n** ( $30 < \overline{DP}_n < 50$ ). *Télorème 4,n* ( $30 < \overline{DP}_n < 50$ ).  $F = 250$  à  $255^\circ\text{C}$ .

Analyse:  $\text{Cl}-(\text{CFCI}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ ; Calc.% si  $n = 30$  C 20.06 F 46.86 Cl 33.08  
Tr. C 20.09 F 46.31 Cl 33.82.

IR (KBr): 1375f, 1260F, 1250 à 1100 large FF, 970F, 850m, 600m.

#### *Télomérisation Radicalaire du CTFE avec $\text{CHCl}_3$*

Si l'on utilise le chloroforme comme agent télogène (239 g) dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient 20 g de télorèmes **5,n**.

#### *Télomère 5,n (mélange)*

Analyse:  $\text{H}-(\text{CFCI}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ ; Calc.% si  $n = 9$  C 19.52 F 43.92 Cl 36.47  
Tr. C 19.48 F 43.99 Cl 36.31.

IR (KBr): 2990f, 2960f, 1375f, 1265F, 1210FF, 1160FF, 1090FF, 970F, 880F, 710f.

GPC:  $M_n = 1160$ ;  $M_p = 2088$ .

La nature de la rupture ainsi que le sens de l'addition du télogène ont été déterminés à l'aide du composé **5,1**.

#### *Tétrachloro-1,1,1,3 trifluoro-2,3,3 propane 5,1*

Analyse:  $\text{C}_3\text{HCl}_4\text{F}_3$  (235.8); Calc.% C 15.25 H 0.43 F 24.15  
Tr. C 15.74 H 0.53 F 23.52.

Masse: 205(0.8); 203(3.6); 201(8); 199(8.3); 123(21.6); 121(38.3); 119(96.7); 117(100); 69(36.7); 67(85).

RMN ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CCl}_3-\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}_B}{\text{C}}}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}_X}{\text{C}}}=\text{CCl}_3\text{H}_y$

RMN du proton: partie Y du système ABXY centrée à 6.73:  $J_{XY} = 47$  Hz;  $J_{AY} + J_{BY} = 14.3$  Hz.  
RMN du  $^{19}\text{F}$ : système ABX dédoublé par Y:  $\delta_A = 107.0$ ;  $\delta_B = 123.6$ ;  $\delta_X = 147.0$ ;  $J_{AB} = 251$  Hz;  $J_{AX} = 11$  Hz;  $J_{BX} = 15$  Hz;  $J_{AY} = 0.8$  Hz;  $J_{BY} = 13.5$  Hz;  $J_{XY} = 48$  Hz.

#### *Télomérisation Radicalaire du DPD et du TPD avec le CTFE*

Les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions que précédemment.  $R = 4$ ,  $C = 10^{-2}$  et les pouddres obtenues avec un rendement de 30 à 35% sont lavées plusieurs fois à l'éther et analysées.

#### *Télomères 7,n (mélange)*

Analyse:  $\text{Cl}-(\text{CFCI}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ; Calc. si  $n = 100$  C 20.29 F 47.95 Cl 31.36 P 0.26  
Tr. C 20.48 F 47.47 Cl 31.26 P 0.25.

#### *Télomères 8,n (mélange)*

Analyse:  $\text{H}-(\text{CFCI}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ; Calc.% si  $n = 30$  C 19.80 F 46.25 Cl 32.65 P 0.84  
Tr. C 20.18 F 46.60 Cl 32.05 P 0.77.

#### *Réactions de Kinnear-Perren*

La réaction de Kinnear-Perren, appliquée aux composés **9** et **10** conduit au composé **11** que nous avons identifié par CPV à l'aide de l'hexachloroéthane Prolabo.

A partir du télorème **4,1** nous avons obtenu le produit **12,1** déjà caractérisé par Boutevin et coll.<sup>18</sup>  
Remarquons que les composés **11** et **12,1** ne réagissent pas avec  $\text{PCl}_3$  et  $\text{AlCl}_3$ .

#### *Action de $\text{P}(\text{OEt})_3$ sur le Télomère 4,1*

On fait réagir 192.6 g de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  sur 236.5 g de télorème **4,1**. On peut, soit agiter ce mélange en élévant la température jusqu'à 140–150°C, soit ajouter lentement le phosphite de triéthyle sur le dérivé halogéné préalablement chauffé à cette même température. Dans les deux cas, l'évolution de la réaction est suivie en CPV. Dans le second cas, après 5 heures de réaction à 140°C, on isole, soit par distillation, soit par chromatographie sur colonne de silice, les produits **16**, **17**, **18**, **19** et **20**.

L'éthylphosphonate de diéthyle **18** et le phosphate de triéthyle **19** ont été identifiés à l'aide des produits Merck.

*Tétrachloro-1,1,3,3 difluoropropène 16 Eb<sub>760 mm</sub> = 85°C.*

Analyse: C<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (215.8); Calc.% C 16.66 Cl 17.59 F 65.74  
Tr. C 16.83 Cl 18.02 F 64.28.

IR (CS<sub>2</sub>): 1635m, 1300f, 1270F, 1260f, 1170m, 1125FF, 1095F, 1035m, 1010F, 970FF, 875m, 820FF, 760f, 700FF, 585f.

Masse: 220(2), 218(9), 216(19), 214(12), 185(4), 183(31), 181(97), 179(100), 121(7), 119(21), 117(22), 113(15), 111(19), 105(6), 103(33), 105(54), 87(21), 85(66).

RMN du <sup>19</sup>F: 1 doublet (1F) à 62.3 et 1 doublet (1F) à 105.1 (J<sub>F-F</sub> = 18.5 Hz) (CCl<sub>4</sub>).

*Trichloro-1,1,3 difluoro-2,3 propène-1 ylphosphonate de diéthyle 20 Eb<sub>0.05 mm</sub> = 140°C.*

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (317.5); Calc.% C 26.46 H 3.15 Cl 33.54 F 11.97 P 9.76  
Tr. C 26.23 H 3.15 Cl 32.91 F 12.72 P 9.75.

IR (CS<sub>2</sub>): 2965F, 1920m, 2885m, 1620m, 1390F, 1370m, 1290 à 1275FF, 1260F, 1165F, 1125F, 1095F, 1050 à 1025FF, 975FF, 820FF, 765m, 700f, 600f, 535m.

Masse: 320(4), 318(11), 316(11), 291(7), 290(6.5), 289(8), 288(6.5), 283(10), 281(15), 263(13), 262(8.5), 261(13), 260(8.5), 255(23), 229(8), 227(43), 225(64), 209(9), 207(19), 205(11), 191(17), 189(48), 187(16), 155(57), 137(18), 127(49), 125(33), 111(33), 109(100), 103(13), 101(22), 99(81), 93(23), 91(28), 85(23), 83(16), 82(32), 81(98), 67(17), 65(65).

RMN du <sup>1</sup>H: 1 triplet (3H) à 1,4 et 1 quadruplet dédoublé (2H) à 4.2 (CCl<sub>4</sub>): J<sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></sub> = 7.3 Hz; J<sub>P-OCH<sub>3</sub></sub> = 8.9 Hz.

RMN du <sup>19</sup>F: 1 doublet dédoublé (1F) à 60.3 (J<sub>FF</sub> = 14.5 Hz et J<sub>F-P</sub> = 2.3 Hz) (CCl<sub>4</sub>) et 1 doublet dédoublé à 98.7 (J<sub>FF</sub> = 14.5 Hz et J<sub>F-P</sub> = 7.5 Hz).

*Tétrachloro-1,1,3,3 trifluoro-1,2,2 pentane 17 Eb<sub>20 mm</sub> = 65°C.*

Analyse: C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>3</sub> (263.9); Calc.% C 22.73 H 1.89 Cl 53.78 F 21.59  
Tr. C 22.90 H 1.80 Cl 52.58 F 21.45.

RMN du <sup>1</sup>H: 1 quadruplet (2H) à 3.35 et 1 triplet (3H) à 1.35 (CCl<sub>4</sub>): J<sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></sub> = 7.1 Hz.

*Action de P(OEt)<sub>3</sub> sur le Télomère 5,2*

Dans les conditions opératoires déjà décrites à propos du télomère **5,1**, on fait réagir 0.11 mole (18.3 g) de P(OEt)<sub>3</sub> sur 0.1 mole (38.7 g) de télomère **5,2**. Après 24 heures de réaction à 180°C, on distille le brut réactionnel, ce qui nous conduit, outre le phosphite qui n'a pas réagi, à 26 g de produit **21**.

*Pentachloro-1,1,3,5,5 hexafluoro-1,2,2,3,4,4 heptane 21 Eb<sub>20 mm</sub> = 95°C.*

Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>5</sub>F<sub>6</sub> (380.4); Calc.% C 22.07 H 1.31 Cl 46.65 F 29.96  
Tr. C 21.92 H 1.50 Cl 47.01 F 29.47.

IR (CS<sub>2</sub>): 2985m, 2965f, 1385f, 1290f, 1250F, 1190FF, 1170F, 1145F, 1120FF, 1100F, 910FF, 890FF, 850F, 800f, 740m, 660m, 635m.

RMN du <sup>1</sup>H: 1 triplet (3H) à 1.35 et 1 quadruplet (2H) à 2.43 J<sub>H-H</sub> = 7 Hz (CCl<sub>4</sub>).

## BIBLIOGRAPHIE

1. G. Sturtz, *Actualité Chimique*, Mars 1979, 30.
2. D. W. Fittes et P. Nash, *Fire*, 1968, **61**, 170.
3. N. L. Jarvis, W. A. Zisman et M. K. Bennett, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 328.
4. V. L. Francen, U.S. 2.009.827, 1970.
5. M. Corallo et Y. Piétrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, 1977, **3**, 359.
6. M. Asscher et H. Rosin, Fr. 72 09 144, 1972.
7. Wm. S. Barnhart, U.S. 2.786.827, 1957.
8. M. Corallo et Y. Piétrasanta, *Tetrahedron Letters*, 1976, **26**, 2251.
9. M. Belbachir, "Contribution à l'étude de la télomérisation par catalyse Rédox. Essais de valorisation de monomères industriels." Doctorat d'Etat ès Sciences Montpellier, Octobre 1978.
10. L. O. Moore, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2075.
11. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2324.

12. B. Boutevin, C. Maubert, A. Mebkhout et Y. Piétrasanta, *J. Polymer Sci.*, 1980 (en cours de publication).
13. B. Boutevin, M. Doheim, Y. Piétrasanta et G. Rigal, *J. Fluorine Chem.*, 1979, **14**, 29.
14. A. M. Kinnear et E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3437.
15. A. Michaelis et B. A. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1906, **38**, 687.
16. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Tetrahedron Letters*, 1973, **12**, 887.
17. B. Boutevin, Y. Piétrasanta et A. Sideris, *European Polym. J.*, 1976, **12**, 283.
18. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *European Polym. J.*, 1976, **12**, 231.
19. G. Kamai, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 1952, 923, C.A. **47**, 10461.
20. H. R. Davis, U.S. 2.742.510, 1956.
21. I. L. Knunyants et E. Y. Pervova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 1962, 1409, C.A. **58**, 2468.
22. A. W. Frank et C. F. Baranauckas, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 1970.