

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Centre Universitaire du Mans, France

## Polymérisation de dérivés du cyclopropane

### III. Polymérisation de gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes

CHR. P. PINAZZI, A. PLEURDEAU, J. C. BROSSÉ et J. BROSSAS

*Dédié à Monsieur le Professeur CH. SADRON à l'occasion de son 70<sup>e</sup> anniversaire*

(Eingegangen am 6. Dezember 1971)

#### SUMMARY:

The bicyclic systems of the gem-dihalo bicyclo (n.1.0) alkanes type, appear to be of particular interest because of the presence of a common bond between the cyclopropane and the other ring. These monomers are prepared by addition of dichloro-carbene to the corresponding cyclenes and 1-methyl cyclenes. The tricentric ring-opening reactions in the gem-dihalo-bicyclic compounds has been studied both using electrophilic reactants and by pyrolysis and in all cases, opening is made uniquely by rupture of the bond common to both rings. Polymerization of these compounds by cationic means and by means of complex catalysts of transition metals gives oligomers and there is simultaneous dehydrohalogenation. Systematic studies carried out using a number of initiators make it possible to demonstrate the importance of size of the ring fused to the cyclopropane.

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Bicyclische Verbindungen mit der Struktur von gem-Dihalogenbicyclo[n.1.0]-alkanen scheinen wegen einer gemeinsamen Bindung des Cyclopropanringes mit dem anderen Ring von Interesse zu sein. Diese Monomeren wurden durch Addition von Dichlorcarbenen an verschiedene Cycloolefine und Methyl-1-cycloolefine hergestellt. Trizentrische Ringöffnungsreaktionen an den gem-Dihalogen-bicyclen wurden mit elektrophilen Reagenzien und mittels Pyrolyse untersucht; in allen Fällen erfolgte die Öffnung allein über die den Ringen gemeinsame Bindung. Die kationische Polymerisation dieser Verbindungen und jene mit komplexen Katalysatoren, die Übergangsmetalle enthalten, gaben Oligomere, wobei gleichzeitig Halogenwasserstoffabspaltung auftrat. Die systematische Untersuchung mit zahlreichen Initiatoren zeigt die Wichtigkeit der Ringgröße des am Cyclopropanring gebundenen Ringes an.

#### I. Introduction

Dans des publications précédentes<sup>1,2)</sup>, l'aptitude à la polymérisation des composés cyclopropaniques a été montrée, en particulier par processus cationique et par catalyse hétérogène de ZIEGLER-NATTA. Cette aptitude est due à la structure du cyclopropane lui-même et au caractère insaturé que lui confèrent les liaisons carbone-carbone riches en électrons  $\pi$  ainsi qu'à la présence de différents substituants provoquant un déséquilibre dans la répartition électronique du cycle tricentrique.

Les gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes et méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes constituent une série de monomères cyclopropaniques particulière, le cyclopropane ayant une liaison commune avec un autre cycle. Ces monomères sont préparés à partir des alcènes correspondants, les cyclènes et méthyl-1 cyclènes, par addition d'un dichlorocarbène. Les composés présentés dans le Tableau 1 (Fig. 1) ont été polymérisés par action d'acides de LEWIS et d'amorceurs complexes des métaux de transition du type  $R_3Al/MX_n$ . Comme dans les cas précédemment étudiés, la polymérisation s'accompagne d'une réaction de déhydrohalogénéation et résulte de l'ouverture du cycle tricentrique par rupture de la liaison commune aux deux cycles.

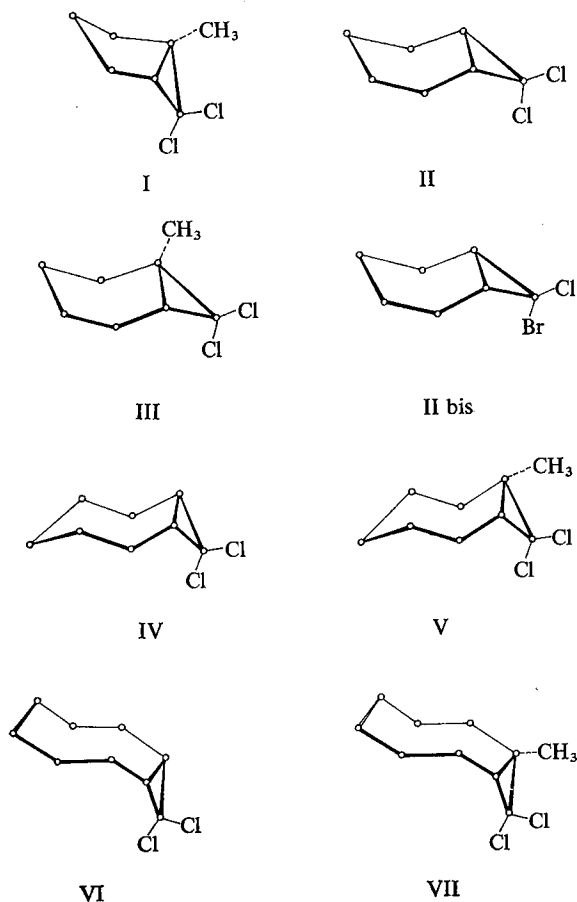


Fig. 1. Monomères gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes étudiés: méthyl-1 dichloro-6.6 bicyclo (3.1.0) hexane (I); dichloro-7.7 bicyclo (4.1.0) heptane (II); bromo-7 chloro-7 bicyclo (4.1.0) heptane (II bis); méthyl-1 dichloro-7.7 bicyclo (4.1.0) heptane (III); dichloro-8.8 bicyclo (5.1.0) octane (IV); méthyl-1 dichloro-8.8 bicyclo (5.1.0) octane (V); dichloro-9.9 bicyclo (6.1.0) nonane (VI); méthyl-1 dichloro-9.9 bicyclo (6.1.0) nonane (VII)

## II. Resultats

## 1. Polymérisation cationique

Les polymérisations des gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes, en milieu cationique, ont été réalisées dans le chlorure de méthylène comme solvant. Les principaux amorceurs utilisés sont :  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Le taux de conversion des différentes polymérisations envisagées, permet de classer par ordre d'activité décroissante les amorceurs cationiques utilisés :  $\text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4$ . Ces taux restent relativement faibles (10 à 20 %) pour des températures supérieures à 40 °C. Pour des températures plus basses il n'y a pas de polymérisation.

Les oligomères obtenus ont des masses moléculaires comprises entre 500 et 1500 et sont solubles dans les solvants organiques usuels.

## 2. Polymérisation par action de catalyseurs complexes des métaux de transition

Les polymérisations sont réalisées dans l'hexane comme solvant et par action des amorceurs suivants :  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{SnCl}_4$ ,  $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ ,  $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{WCl}_6$ ,  $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{WCl}_6$ ,  $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{WCl}_6$ .

Les polymères ont des masses moléculaires du même ordre que celles des oligomères obtenus par processus cationique.

Les variations du taux de conversion en fonction des différents facteurs ont été étudiées dans les différents cas et ont permis de déterminer les conditions optimum de polymérisation.

## a. Variation du taux de conversion en fonction de la température (Fig. 2)

Le taux de conversion est une fonction croissante de la température ; le maximum étant atteint pour une température de 80 °C. La taille du grand cycle ne semble pas avoir une influence prédominante dans l'aptitude à polymériser du composé gem-dihalobicyclique.

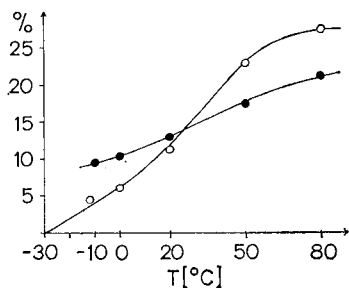


Fig. 2. Variation du taux de conversion (%) en fonction de la température (°C). ○ Polymérisation du dichloro-7.7 bicyclo (4.1.0) heptane: monomère: 14 mMole,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ : 3,5 mMole,  $\text{TiCl}_4$ : 1,35 mMole, solvant: 20 ml hexane et temps: 24 h. ● Polymérisation du dichloro-8.8 bicyclo (5.1.0) octane: monomère: 13 mMole,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ : 2,1 mMole,  $\text{TiCl}_4$ : 1,1 mMole, solvant: 20 ml hexane et temps: 24 h

## b. Variation du taux de conversion en fonction du rapport Al/Ti (Fig. 3)

Cette étude réalisée à différentes températures et pour des monomères différents, montre que le maximum du taux de conversion correspond à un rapport Al/Ti compris entre 2 et 3. Là encore, la taille du grand cycle n'a pas d'influence prépondérante.

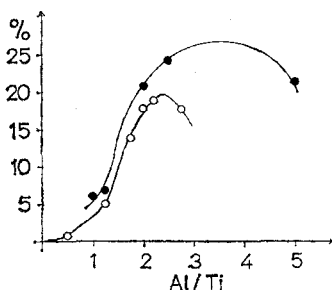


Fig. 3. Variation du taux de conversion (%) en fonction du rapport Al/Ti. ○ Polymérisation du dichloro-7.7 bicyclo (4.1.0) heptane: monomère: 14 mMole, catalyseur:  $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$ , solvant: hexane, temps: 24 h et température:  $20^\circ C$ . ● Polymérisation du dichloro-8.8 bicyclo (5.1.0) octane: monomère: 13 mMole, catalyseur:  $(C_2H_5)_3Al/TiCl_4$ , solvant: hexane, temps: 24 h et température:  $80^\circ C$

## III. Discussion

Comme dans le cas des alkyldichlorocyclopropanes et du dichloro-1.1 méthyl-2 vinyl-2 cyclopropane, étudiés précédemment, les réactions d'ouverture du cycle tricentrique dans les composés gem-dihalobicycliques ont été particulièrement étudiées<sup>3-11</sup>). Il est intéressant de rappeler quelques résultats concernant les monomères envisagés: le dichloro-7.7 norcarane, par pyrolyse à  $490-520^\circ C$  donne 35 % de cycloheptatriène<sup>12</sup>). Bien que le mécanisme de cette réaction n'ait pas été étudié, il semble que l'on puisse proposer la suite de réactions présentée dans la figure suivante (Fig. 4).

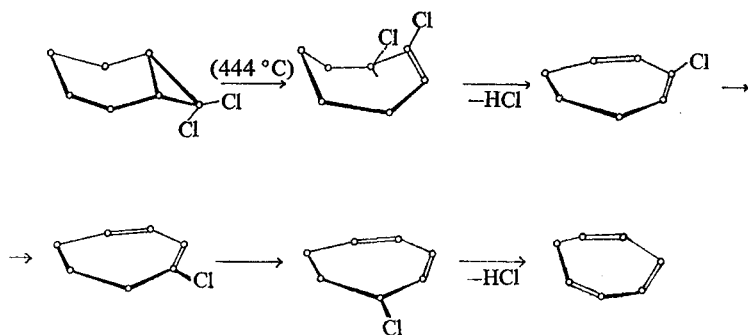


Fig. 4. Pyrolyse du dichloronorcarane et réarrangement en cycloheptatriène

Le dibromo-6.6 bicyclo (3.1.0) hexane traité par une solution de nitrate d'argent alcoolique, donne le bromo-2 cyclohexène-2 ol-1<sup>13</sup>) (Fig. 5).

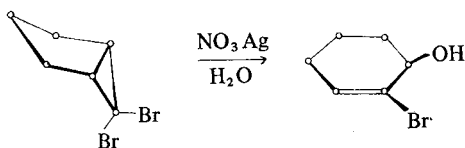


Fig. 5. Réaction d'ouverture du dibromo-6.6 bicyclo (3.1.0) hexane

Dans les composés *gem*-dihalobicycliques, l'ouverture du cycle à trois carbones se fait donc uniquement par rupture de la liaison commune aux deux cycles et conduit par agrandissement du grand cycle à la formation du carbocation secondaire suivant (Fig. 6) :

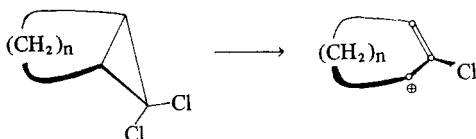
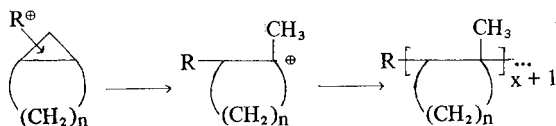


Fig. 6. Formation du carbocation secondaire par ouverture du cyclopropane sous l'action d'acide de LEWIS

La polymérisation du norcarane, déjà envisagée<sup>14)</sup> a été reprise au laboratoire dans le cas d'autres bicyclo (*n*.1.0) alcanes (*n* = 3,4). Dans le but d'introduire de grands cycles hydrocarbonés dans une chaîne macromoléculaire la polymérisation de monomères du même type, pour des valeurs de *n* plus grandes, a également été étudiée<sup>15)</sup> : bicyclo (5.1.0) octane, (6.1.0) nonane et (10.1.0) tridécanne et les méthyl-1 bicyclo (*n*.1.0) alcanes correspondants.

Ces composés ont été polymérisés par processus cationique et par action d'amorceurs du type ZIEGLER-NATTA. Les oligomères obtenus ont une structure identique à celle des composés issus de la polymérisation des méthyl-1 cycloalcènes et des méthylèncycloalcanes correspondants. Le mécanisme proposé de la polymérisation cationique de ces composés est le suivant (Fig. 7).

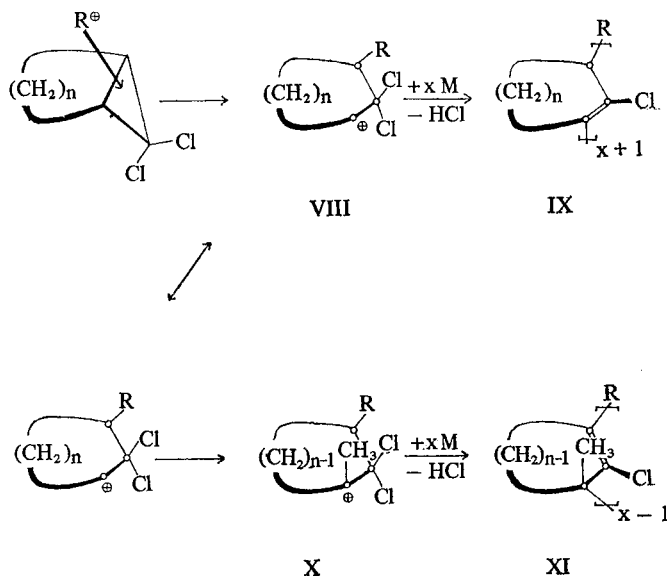

 Fig. 7. Polymérisation cationique des bicyclo (*n*.1.0) alcanes

# 1. Polymérisation des *gem*-dihalobicyclo (*n*.1.0) alcanes (II, IV, VI)

## a. Polymérisation cationique (Fig. 8)

Les polymères obtenus présentent en spectrographie de RMN des signaux à  $\delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-6}$  et  $2,15 \cdot 10^{-6}$  que l'on peut attribuer respec-

tivement aux protons d'un méthyle sur carbone saturé, d'un méthylène normal de cycle et d'un méthylène en  $\alpha$  d'une double liaison carbone-carbone. L'intégration par surface, du pic à  $\delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$  correspond à une participation légèrement inférieure à celle d'un groupement méthyle par motif unitaire. La position du pic à  $\delta = 1,6 \cdot 10^{-6}$  varie légèrement avec la taille du cycle : elle est de  $\delta = 1,60 \cdot 10^{-6}$  pour celui issu de (IV),  $1,56 \cdot 10^{-6}$  pour celui provenant de (VI).



M = monomère

Fig. 8. Polymérisation cationique des gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes

En spectrographie IR les polymères précités absorbent à 2920, 2840, 1630, 1460, 1440, 1375, 860 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats microanalytiques conduisent à une formule brute impliquant la perte d'une molécule de HCl par unité monomère. Ces résultats permettent d'éliminer l'hypothèse d'un mécanisme de polymérisation analogue à celui des bicyclo (n.1.0) alcanes purement hydrocarbonés. En effet, la formation d'un carbocation tertiaire analogue à celui cité précédemment, impliquerait la rupture d'une liaison non commune aux deux cycles (en contradiction avec les réactions d'ouverture des gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes) et conduirait à un groupement  $-\text{CHCl}_2$  particulièrement instable et impossible du fait du maintien des deux halogènes (en opposition avec les données microanalytiques).

Si l'on admet une ouverture du cycle à trois carbones par coupure de la liaison commune aux deux cycles, un mécanisme analogue à celui proposé pour la polymérisation des alkyl gem-dihalocyclopropanes conduit à une structure (IX). Cependant cette unité monomère ne concorde pas exactement avec les résultats spectroscopiques qui indiquent la présence d'un substituant méthyle sur carbone saturé ( $\delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$  et  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ). L'apparition de ce méthyle, qui n'existe pas dans les monomères ne peut s'expliquer que par la formation d'un carbocation tertiaire (X) plus stable que le carbocation secondaire envisagé précédemment.

Le motif unitaire dans ce cas a la structure (XI) en accord avec les observations expérimentales. Cette structure (XI), possédant une double liaison chlorée et un méthyle, est confirmée par la polymérisation des méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes correspondants, étudiée ultérieurement.

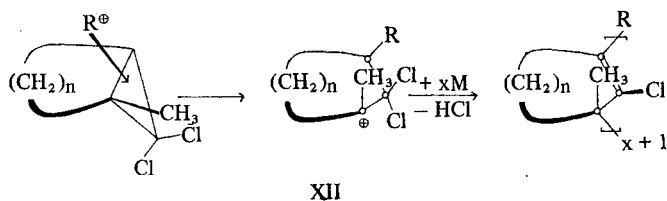
## b. Polymérisation par action d'amorceurs complexes des métaux de transition

Les polymères obtenus à partir de (I), (III), (V), et (VII) ont une structure identique à ceux obtenus par action d'amorceurs cationiques, et bien qu'aucun mécanisme ne soit proposé dans ce cas, on peut admettre que la polymérisation procède de façon analogue à celle des alkyl gem-dihalocyclopropanes.

## 2. Polymérisation des méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes (I, III, V et VII) (Fig. 9)

Les polymères obtenus soit par processus cationique soit par action des amorceurs complexes des métaux de transition ont les mêmes caractéristiques spectrales et microanalytiques que les précédents.

Par processus cationique, le complexe  $\pi$  formé par attaque de l'amorceur sur le cycle à trois carbones conduit directement au carbocation ter-



M = monomère

Fig. 9. Polymérisation cationique des méthyl-1 gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes

tiaire (XII) analogue à (X) envisagé précédemment. L'intégration en spectrographie de RMN du pic à  $\delta = 0,9 \cdot 10^{-6}$  donne également un seul méthyle par motif unitaire. Ainsi la polymérisation d'un méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcane donne un polymère identique à celui issu d'un gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcane: (I) et (II) donnent un même polymère dont l'unité monomère possède un cycle à 6 carbones alors que pour (III) et (IV) il est de 7 carbones et pour (V) et (VI) de 8 carbones.

En résumé, la polymérisation de composés gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes et méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes, n variant de 3 à 6, conduit à des oligomères de structure unique, indiquée dans la figure suivante (Fig. 10):

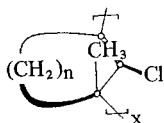


Fig. 10. Motif unitaire général. Polymères issus de I et II,  $n = 3$ ; polymères issus de III et IV,  $n = 4$ ; polymères issus de V et VI,  $n = 5$ ; polymères issus de VII,  $n = 6$

#### IV. Partie expérimentale

##### Préparation des monomères

Les monomères bicycliques sont préparés par addition d'un dihalocarbène sur l'alcène correspondant par  $\alpha$ -élimination basique du chloroforme en présence de tertioamylate de sodium.

##### a. Préparation des cyclènes

Les alcènes de départ sont les produits commerciaux redistillés. Leurs caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau suivant:

Tableau 1. Les points d'ébullition (Eb), les densités (d) et les indices des réfraction (n) des alcènes étudiés

Alcènes	Eb <sub>760</sub> [°C]	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Alcènes	Eb <sub>760</sub> [°C]	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Cyclopentène	45	0,77	1,423	Cycloheptène	115	0,82	1,454
Cyclohexène	83	0,81	1,446	Cyclooctène	140	0,84	1,474

##### b. Préparation des méthyl-1 cyclènes

Ces composés sont préparés à partir des cétones correspondantes par addition de l'iodure de méthyl magnésium suivie d'une hydrolyse. La déshydratation de l'alcool obtenu conduit normalement à la formation de deux composés: le méthylènenecycloalcane et le méthyl-1 cycloalcène. En fait, la formation unique du méthyl-1 cyclène, plus stable, est favorisée quand la déshydratation est effectuée par reflux de 48 h de l'alcool, avec comme catalyseur, l'acide paratoluène sulfonique.



### Polymérisation de dérivés du cyclopropane. III.

Pour la préparation du méthyl-1 cycloheptène, on introduit dans un réacteur de un litre muni d'un réfrigérant à reflux à garde de chlorure de calcium, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, 6 g de magnésium, 100 ml d'éther anhydre et un cristal d'iode. On ajoute alors 38,5 g (1/4 mole) d'iodure de méthyle dans 100 ml d'éther anhydre. Lorsque l'addition est terminée on agite au reflux pendant 2 h. On ajoute ensuite goutte à goutte 28 g (1/4 mole) de cycloheptanone dans 50 ml d'éther. La solution est maintenue au reflux 2 h après la fin de l'addition. On verse alors de mélange réactionnel sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther, on lave plusieurs fois à l'eau glacée la couche étherée et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est distillé et le mélange résiduaire est mis en présence de 8,75 g d'acide paratoluènesulfonique. On chauffe à reflux pendant 48 h. Le mélange est lavé plusieurs fois à l'eau glacée et extrait à l'hexane. La solution organique est séchée sur sulfate de sodium. Après avoir enlevé l'hexane, on distille sur sodium sur une colonne à bande tournante Cadiot. Les rendements en méthyl-1 cycloheptène sont de l'ordre de 80 à 85 %.

Le préparation des autres méthyl-1 cycloalcènes est analogue. Seules les quantités de réactifs utilisés diffèrent (tout en restant proportionnelles). Les caractéristiques physiques de ces éthyléniques sont indiquées dans le tableau suivant.

Tableau 2. Les points d'ébullition (Eb), les densités (d) et les indices de réfraction (n) des méthyl-1 cycloalcènes étudiés

Méthyl-1 cycloalcènes	Eb <sub>760</sub> [°C]	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Méthyl-1 cyclopentène	75	0,78	—
Méthyl-1 cyclohexène	110	0,81	1,4503
Méthyl-1 cycloheptène	135	—	1,4575
Méthyl-1 cyclooctène	160	—	1,4635

#### c) Préparation des gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes et des méthyl-1 gem-dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes

Pour la préparation du méthyl-1 dichloro-6, 6 bicyclo (3.1.0) hexane, on ajoute à 0,24 mole de tertioamylate de sodium en solution dans le benzène et l'hexane, 10 g (0,12 mole) de méthyl-1 cyclopentène puis goutte à goutte 29 g (0,25 mole) de chloroforme, le mélange réactionnel étant refroidi aux environs de 0°C. Après lavage à l'eau, séchage sur sulfate de sodium anhydride, le benzène et l'hexane sont distillés et le mélange résiduaire est distillé sur colonne Cadiot. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 70 %.

Les modes opératoires de préparation de tous les dichlorobicyclo (n.1.0) alcanes sont identiques. Seules les quantités de réactifs diffèrent.

Les caractéristiques physiques de ces différents monomères sont indiquées dans le tableau suivant.

Les spectres IR de tous ces monomères présentent les bandes d'absorption caractéristiques du cyclopropane à 3020 et 1020 cm<sup>-1</sup>. La spectrographie RMN est en accord avec la structure de ces composés.

#### d. Préparation du chloro-7 bromo-7 norcarane

Ce composé est préparé par addition d'un chlorobromocarbène sur le cyclohexène par  $\alpha$  élimination basique du dibromochlorométhane en présence de tertiobutylate de potassium.

Tableau 3. Les points d'ébullition (Eb), les indices de réfraction (n), les densités (d) et les réfractions moléculaires ( $R_M$ ) des monomères gem-dihalobicyclo (n.1.0) alcanes

Monomère	Eb	$n_D^{23}$	$d_4^{20}$	$R_M$
I	68°C sous 15 mm	1,4930		
II	84°C sous 16 mm	1,5008	1,22	Cal. 40,71 Exp. 39,83
III	60°C sous 5 mm	1,4895	1,20	Cal. 45,36 Exp. 44,77
IV	75°C sous 5 mm	1,5021	1,177	Cal. 45,36 Exp. 44,27
V	83°C sous 4 mm	1,4952	1,168	Cal. 50,01 Exp. 49,83
VI	99°C sous 4 mm	1,5058	1,159	Cal. 50,01 Exp. 49,83
VII	103°C sous 2 mm	1,4995	1,151	Cal. 53,66 Exp. 53,09

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation du diméthyl-1.1 chloro-2 bromo-2 cyclopropane.

Le rendement de la réaction dans ce cas est de 40%. Les caractéristiques physiques de ce composé sont :  $Eb_5 = 96-98^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{18} = 1,5310$ .

## 2. Polymérisation

Les polymérisations des composés gem-dihalobicycliques sont effectuées en tube scellé, par une méthode identique à celle utilisée précédemment.

- 1) C. P. PINAZZI, A. PLEURDEAU et J. C. BROSSÉ, *Makromol. Chem.* **142** (1971) 259.
- 2) C. P. PINAZZI, J. C. BROSSÉ et A. PLEURDEAU, *Makromol. Chem.* **142** (1971) 273.
- 3) W. J. BELL et S. R. LANDOR, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 143.
- 4) W. E. PARHAM, R. W. SOEDER et R. M. DODSON, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1755.
- 5) J. C. ANDERSON et C. B. REESE, *Chim. Ind. [Paris]* **1963**, 575.
- 6) E. VOGEL, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **2** (1963) 1.
- 7) J. C. ANDERSON, D. G. LINDSAY et C. B. REESE, *J. Chem. Soc.* 1964, 4874.
- 8) L. GHOSSEZ, G. SLINCKX, M. GLINEUR, P. HOCT et P. LAROCHE, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2773.
- 9) M. S. BAIRD, D. G. LINDSAY et C. B. REESE, *J. Chem. Soc.* 1969, 1174.
- 10) D. G. LINDSAY et C. B. REESE, *Tetrahedron* **21** (1965) 1673.
- 11) S. R. SANDLER, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3876.
- 12) G. C. ROBINSON, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3433.
- 13) P. S. SKELL et S. R. SANDLER, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2024.
- 14) M. YANAGITA, A. YAMADA et M. SUZUKI, *Rika Gaku, Kenkyusho Hokoku* **37** (1961) 429.
- 15) C. P. PINAZZI, J. BROSSAS, J. C. BROSSÉ et A. PLEURDEAU, *Makromol. Chem.* **144** (1971) 155.