THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel BLANCHARD

Ingénieur E.N.S.C.L.

PREMIÈRE THÈSE

Isomérisation d'oléfines bicycliques en ${\rm C_8\,H_{12}}$ sur un catalyseur silico-phosphorique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. H. LEFÈBVRE

Président

J. E. GERMAIN

Examinateurs

J. ROIG



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

Doyen honoraire : M. PRUVOST

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAU-DRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen et Professeur : M. LEFEBVRE, Professeur de chimie appliquée et Chimie de la Houille.

Assesseur : M. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité Industrielles.

Professeurs :

MM. BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico chimie industrielles.

BONTE, Géologie appliquée. CORSIN, Paléobotanique.

DECUYPER, Mathématiques.

DEFRETIN, Zoologie.

DEHEUVELS, Analyse supérieure et Calcul des probabilités.

DEHORS, Physique Industrielle.

DELATTRE, Géologie.

Mlle DELWAULLE, Chimie minérale.

MM. DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.

DURCHON, Zoologie.

GABILLARD, Radioélectricité et Electronique.

J.E. GERMAIN, Chimie générale et chimie organique.

GLACET, Chimie.

HEIM DE BALSAC, Zoologie.

HEUBEL, Chimie.

HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.

KAMPE DE FERIET, Mécanique des Fluides.

KOURGANOFF, Astronomie.

LEBEGUE, Botanique.

LEBRUN, Radioélectricité et électronique.

MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides.

PARREAU, Mathématiques.

PEREZ, Physique. POITOU, Algèbre supérieure.

ROIG, Physique générale.

ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale.

WATERLOT, Géologie houillère.

Professeurs sans chaire :

Mlle MARQUET, Mathématiques.

MM. MONTREUIL, Chimie biologique.

SAVARD, Chimie générale. TILLIEU, Physique. TRIDOT, Chimie appliquée.

Maîtres de conférences :

MM. BECART, Physique.

BOUISSET, Physiologie animale.

CERF, Mathématiques.

Mlle CHAMFY, Mathématiques.

MM. GONTIER, Mécanique des Fluides.

GUILBERT, Physique.

LACOMBE, Mathématiques.
Mlle LENOBLE, Physique.

MM. LINDER, Botanique. LUCQUIN, Chimie minérale.

LURCAT, Physique.

MARION, Chimie.

MAUREL, Chimie.

POLVECHE, Géologie. SCHAELLER, Zoologie.

VIVIER, Zoologie.

WERTHEIMER, Physique.

Secrétaire : Mme BOUCHEZ.

En hommage

à

Monsieur J.E. GERMAIN
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,

qui a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention, avec l'assurance de ma reconnaissance et de mon attachement.

A la mémoire

de

mon père,

l'homme le plus admirable qu'il m'ait été donné de connaître

et à

ma mère,

à son affectueux dévouement, à son courage.

A ma femme : toute ma tendresse.



Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie Monsieur le Doyen Lefebvre, Directeur de l'école Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a suivi toutes mes études de chimie avec un intérêt constant, et Monsieur le Professeur J. Roig qui a accepté de faire partie de ce jury.

Que Mademoiselle M.L. Delwaulle, Professeur à la Faculté, veuille bien trouver ici l'expression de toute ma gratitude, pour avoir généreusement mis à ma disposition son installation de spectroscopie Infra-Rouge, si utile pour ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur Ch. Glacet, qui m'a fait profiter de sa grande expérience.

Je suis redevable à Monsieur R. Maurel, du temps qu'il m'a consacré, en discussions utiles et enrichissantes, et je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Celle-ci est aussi acquise à mes camarades de laboratoire, pour la chaleureuse amitié dont ils m'ont entouré.



INTRODUCTION

La très grande aptitude à l'isomérisation que présentent les composés insaturés de structure bicyclique a été mise en évidence dès la fin du siècle dernier par l'étude des terpènes.

Ainsi les transformations par l'acide chlorhydrique de $1^{\circ}\alpha$ pinène en chlorure de bornyle, élucidée par Wagner, est l'exemple classique des transpositions possibles dans cette série, et certaines incohérences de la nomenclature des composés terpéniques, suffisent à rendre compte de la complexité des réactions.

Limitée à ses débuts par les difficultés rencontrées dans la séparation des produits, l'étude de ces isomérisations a progressé au fur et à mesure que se développaient des méthodes d'analyse plus efficaces parmi lesquelles il convient de citer les spectrographies Ramar et Infra-rouge, l'utilisation d'éléments marqués et la chromatographie en phase vapeur.

Mais on ne dispose encore que de peu de données sur les stabilités relatives des différentes structures et cette considération nous a conduit à étudier l'isomérisation sur catalyseur acide du bicyclo (2.2.2) octène-2-(I), modèle simple d'hydrocarbure bicyclique, et à comparer sa stabilité avec celle du bicyclo (3.2.1) octène 2 (II).

$$\bigoplus_{(l)} = \bigotimes_{(ll)}$$

Les quelques travaux antérieurs, laissaient en effet prévoir que ce dernier était le plus stable :

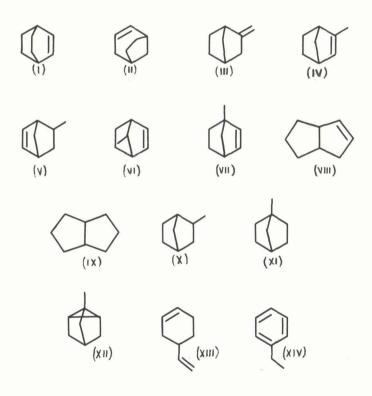
Ainsi Von Doering et Farber [11] observent la transposition du bromo-2-bicyclo (2.2.2) octane en bromo-2-bicyclo (3.2.1) octane au cours de la décarboxylation du sel d'argent de l'acide bicyclo (2.2.2) octane carboxylique-1 par le brome. Par hydratation sulfurique de l'hydrocarbure lui-même, Newmann et Yuehling Tien-Yu [28] obtiennent le bicyclo (3.2.1) octanol-2.

Wildman et Saunders [46] montrent que la désamination nitreuse de l'amino-2-bicyclo (2.2.2) octène-5 donne le bicyclo (3.2.1) octène-5-ol-2.

Cette étude nous a amené à étudier dans les mêmes conditions l'isomérisation de deux autres isomères bicycliques de type terpénique, le méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane (III) ou norcamphène, et le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V).

Les résultats obtenus, ont été appliqués ensuite à l'isomérisation cyclique du vinyl-4-cyclohexène (XIII), un seul exemple de ce type de cycloisomérisation étant signalé [19].

Précédant ces deux parties, l'étude de l'isomérisation du cyclohexène nous avait servi de réaction modèle pour la mise au point de la technique catalytique.



PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ISOMÉRISATION DU CYCLOHEXENE EN PHASE VAPEUR

L'isomérisation du cyclohexène par passage sur alumine à 470° a été utilisée par Adkins et Roebuk [1] pour préparer le méthyl-1-cyclopentène et le méthyl-3-cyclopentène seuls isomères obtenus, et aisément séparables par distillation.

Cette réaction nous a servi de modèle simple pour mettre au point un appareillage destiné à l'isomérisation en phase vapeur d'oléfines bicycliques, et pour caractériser quantitativement l'activité du catalyseur utilisé.

Nous avons retenu le catalyseur silicophosphorique, utilisé par Ipatieff, Germain, Thompson et Pines [19] pour la cycloisomérisation du limonène.

CHAPITRE I

CATALYSEUR ET APPAREILLAGE

1) Le catalyseur silicophosphorique d'Ipatieff [18] ou "acide phosphorique solide" est obtenu en imprégnant un kieselguhr d'acide orthophosphorique. Mis au point pour polymériser en phase vapeur les olefines en essence [36], il présente l'activité isomérisante de tout catalyseur acide, dans un domaine de température relativement bas. D'après Ipatieff [18] $PO_{\mathbf{u}}$ H_3 est deshydraté au

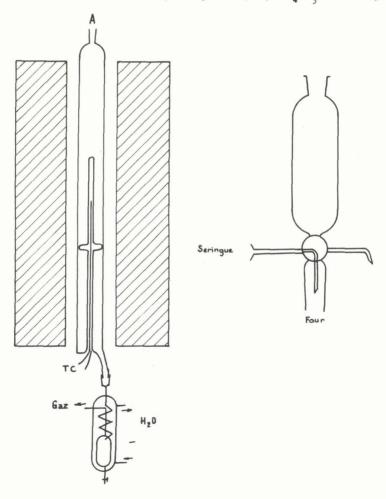


Figure 1 - Schéma de l'appareillage.

cours de la préparation en P_2 O_7 H_4 (en fait, ceci se fait entre 200 et 215) mais il faut éviter la deshydration de l'acide pyrophosphorique en acide métaphosphorique PO_3H , apparemment inactif. Or le catalyseur se deshydrate lentement à l'usage. L'acide orthophosphorique se transforme en métaphosphorique et l'activité du catalyseur décroît [8].

2) Le profil de température du four ayant été déterminé, nous avons construit un réacteur en Pyrex destiné à maintenir tout le volume de catalyseur dans la zone isotherme (figure 1). Une canne intérieure, destinée à mesurer la température en tout point du lit catalytique, porte une petite plate-forme qui maintient le catalyseur en place.

La vaporisation et le préchauffage des hydrocarbures introduits, sont assurés par un remplissage de laine de quartz.

A la sortie du réacteur, les produits sont trappés dans un réfrigérant à eau ; on peut brancher un gazomètre, s'il y a formation de gaz pendant la réaction.

Les hydrocarbures liquides peuvent être introduits à vitesse variable grâce à une seringue, dont le piston est poussé par un moteur synchrone à démultiplication variable.

CHAPITRE II

ISOMÉRISATION DU CYCLOHEXÈNE EN PHASE VAPEUR

1) Etude qualitative

Nous avons effectué trois séries de mesures, dans la zone de température où le catalyseur est stable, soient 212° - 258° - 315°C. Dans le brevet de base [18], Ipatieff mentionne 250°C comme la température à ne pas dépasser. Chacune de ces températures étant maintenue constante, on fait varier la vitesse d'introduction de l'hydrocarbure.

Pour chaque essai, on s'assure_de l'absence de réactions parasites, de craquage ou polymérisation comme en témoignent l'absence de gaz et de produits lourds. Il est possible que des polymères restent sur le catalyseur. Pour une température donnée, le catalysat correspondant à chaque vitesse spatiale, est analysé par chromatographie en phase vapeur, et l'activité isomérisante du catalyseur est mise en évidence dès les premiers essais car il apparaît un troisième produit à côté des deux cités par Adkins : les méthyl 1 et 3 cyclopentènes.

La détermination de la structure de ces isomères a été effectuée :

- soit par chromatographie, en comparant les temps de rétention des constituants du mélange, avec des hydrocarbures de synthèse. On identifie ainsi le méthyl-1-cyclopentène, dont un échantillon a été obtenu à partir de la cyclopentanone :

Le point d'ébullition et l'indice de réfraction sont en accord avec ceux de la littérature [14].

- soit en isolant les produits de la réaction. Une distillation sur colonne efficace, d'un mélange résultant de plusieurs essais, fournit un échantillon de produit pur dont les constantes correspondant à celles du méthyl-3-cyclopentène.

La structure du méthyl-4-cyclopentène, a été attribuée au quatrième constituant du mélange, comme étant la seule possible. En milieu acide, la stabilité du méthylène cyclopentane, autre isomère possible, est difficilement concevable.

2) Etude quantitative

Le dosage de chacun des constituants, a été effectué à partir des chromatogrammes correspondant à chaque vitesse spatiale.

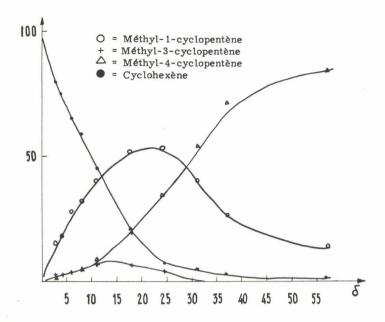


Figure 2 - Graphique 1 % = $f(\delta)$ 212°C

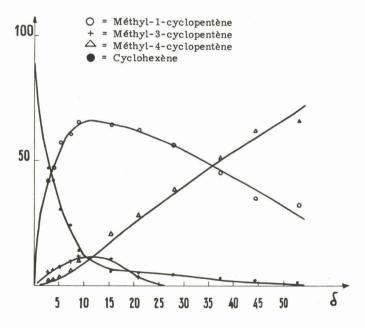


Figure 2 - Graphique 2 % = $f(\delta)$ 258°C

Nous avons utilisé la méthode qui consiste à mesurer la surface de chaque pic et à la rapporter à la somme des surfaces. On exprimera donc les résultats en pourcentages relatifs dans le mélange.

La distillation d'un catalysat quelconque, ne laisse aucun résidu, il n'y a donc pas formation de polymères aux temps de contact réalisés, et on s'assure ainsi que la disparition d'un constituant dans le mélange n'est pas dûe à sa polymérisation relativement plus rapide.

Les résultats de ces dosages sont exprimés par les graphiques de la figure 2, qui donnent pour chaque température la composition du catalysat en fonction du temps de contact, défini comme le rapport du volume de vapeur de cyclohexène (à t°, 1 atm.), au produit du volume libre du lit de catalyseur par la durée d'introduction.

L'allure des courbes indique l'apparition successive des méthyl-1 et méthyl-3-cyclopentènes (ce dernier est toujours dans une proportion assez faible) puis du méthyl-4-cyclopentène.

La teneur du mélange en méthyl-1 et méthyl-3-cyclopentènes, passe par un maximum d'autant plus élevé que la température croît (tableau 1).

Tableau I

Maxima des méthyl-1 et méthyl-3 cyclopentènes

	Méthyl-1-cyclopentène	Méthyl-3-cyclopentène					
$T = 212^{\circ}$	= 21 s 52 %	= 12 s 7,5 %					
258°	12 s 65 %	10 s 11 %					
314°	6 s 70 %	6 s 15 %					

Les maxima du méthyl-3-cyclopentène sont beaucoup plus plats et difficules à situer en temps.

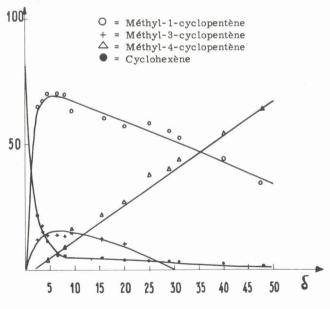


Figure 2 - Graphique 3 $\% = f(\delta)$ 314°C

CHAPITRE III

LOI CINÉTIQUE

1) Si c est la quantité de cyclohexène consommé et C celle du cyclohexène introduit, on définit le taux de conversion par :

$$\tau = \frac{c}{C}$$

et on peut à partir des valeurs indiquées dans les graphiques de la figure 2, calculer τ pour chaque valeur de δ , et ceci pour chaque température :

$$\tau = \frac{100\text{-}\% \text{ cyclohexène}}{100}$$

Dans chacune des trois séries de mesures, on vérifie que pour les faibles temps de contact, l'isomérisation du cyclohexène obéit à la loi cinétique de premier ordre.

Log
$$\frac{1}{1-\tau}$$
 = $k\delta$ où k est la constante de vitesse.

Cette constante peut-être calculée en faisant une moyenne valable des résultats du tableau II, dans la mesure où ces valeurs sont à peu près du même ordre de grandeur où en mesurant la pente des droites obtenues dans le graphique Log $\frac{1}{1-\tau}$ = f (δ) figure 3.

On constate en effet, que la loi du premier ordre, n'est plus valable dès que la concentration en cyclohexène devient trop faible. On ne peut plus alors négliger les réactions inverses, i.e. l'ensemble des réactions d'isomérisation des différents cyclopentènes en cyclohexène.

Cette disparition de la constance, est de par ce fait, si on se reporte aux graphiques de la figure 2, d'autant plus rapide que la température est élevée. La valeur de k pour 315°C, est ainsi entachée de quelque imprécision.

De plus, le volume de catalyseur étant assez important, pour pouvoir réaliser de longs temps de contact, la température du lit catalytique, pour les grandes vitesses d'introduction, diminue légèrement. Ceci expliquerait qu'à 212°C, la constante de vitesse soit plus petite pour les faibles temps de contact.

Cet effet ne peut-être dû à la diffusion dans les pores du catalyseur, car d'après Forster et Geib [10], il serait de sens contraire pour k.

Les valeurs des trois constantes de vitesses, sont consignées dans le tableau III.

Tableau II

۵	4	0,58	0,47	0,45	0,39	0,34	0,31	0,14	0,157	0, 13	0, 11	0,106	0,091	0,088
315°C	1-1	1,515	1,71	2,20	2,67	2,701	2,95	2,91	3,218	3,273	3,218	3,218	3,648	4,269
-	1-т	4,50	5, 55	9,10	14,50	14,90	19,20	18,50	25	26, 4	25	25	38, 4	71,5
b,	4	0,25	0,21	0,22	0,19	0,22	0,185	0,135	0,11	0,088	0,091	0,082		
258°C	Log 1-1	0,732	0,85	1,169	1,427	2,047	2,879	2,879	3,194	3,269	4,074	4,343	,	
1	1-т	2.08	2,35	3,22	4,17	7,75	17,80	17,80	24,40	26,30	58,8	77		
	K	0.070	0,061	0,073	0,065	0.072	0.087	0, 100	0,093	0,096				
212°C	Log 1-1	0 2231	0.262	0,415	0.524	0, 797	1,619	2, 537	2,901	3 572				
	1-1	1 25	1,30	1,515	1,695	2,22	, r 0 10	12,65	18,20	37,00				

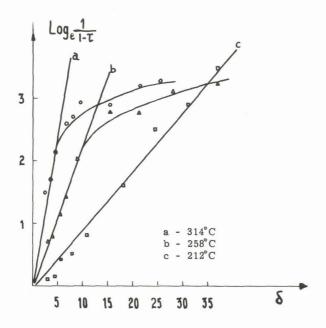


Figure 3 - Log $\frac{1}{1-\tau}$ = f(δ) (catalyseur silicophosphorique)



Tableau III
Constantes de vitesse

$T = 212^{\circ}C$	k	=	0,093	s-1	entre	=	0	et	=	98	%
258°C			0,212				0			90	%
314°C	l		0.485				0			90	%

2) La connaissance des 3 valeurs de la constante de vitesse k permet de construire le graphique d'Arrhenius (figure 4). Les points s'alignent correctement, et on déduit de la pente de cette droite, la valeur de l'énergie d'activation E et du facteur préexponentiel A (k = A e $^{-E/RT}$)

$$E = 9 \text{ K cal/mole} A = 10^{4,8} \text{ sec}^{-1}$$

Il n'est pas exclu, vue la faible énergie d'activation, que les effets de diffusion n'interviennent aux temps de contact élevés, pour modifier la valeur de k, mais nous n'avons pas tenu compte de ces points dans nos calculs.

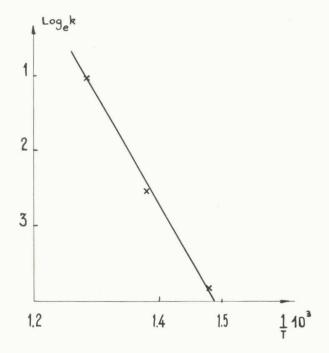


Figure 4 - Graphique d'Arrhenius (catalyseur silicophosphorique) $\label{eq:Logk} \text{Log } k \ \text{=} \ f\left(\frac{1}{T}\right)$

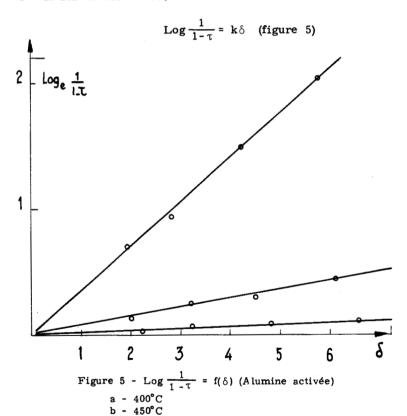
CHAPITRE IV

COMPARAISON DU CATALYSEUR SILICO-PHOS PHORIQUE AVEC UNE ALUMINE ACTIVÉE

1) Une série d'essais effectuée sur une alumine activée commerciale comme précédemment, mais à des températures supérieures, pour obtenir des résultats tangibles, soient 400°C, 450°C et 500°C, nous ont donné les résultats exprimés dans le tableau IV.

Il est difficile d'augmenter la température, ou le temps de contact, car il faut éviter la formation de benzène, déjà apparent à 500°C.

Le taux de conversion du cyclohexène, exprimé comme précédemment vérifie bien la loi de ler ordre.



c - 500°C

Tableau IV

Isomérisation du cyclohexène sur alumine
T = 400°C (Espace libre : 10 cm³)

					Liquides				
Masse introduite	Vitesse d'introduction	Masse recueillie	Méthyl- 3-cyclopen- tène	Méthyl- 4-cyclopen- tène	Méthyl- 1- cyclopen- tène	Cyclo- hexène	Benzène		
4,05 g - - -	30 mn 21 mn 40 14 mn 35 10 m	4 g - - -	3,7 1,9 1,2	0 0 0	9,1 6,4 4,2 3,1	87 92 94 97	0 0 0		
	T = 450°C (Espace libre : 10 cm ³)								
	30 mn 21 mn 40 14 mn 35 10 mn	- - -	8,30 5,9 3,6 3,5	0 0 0	26 20,1 15,3 10,8	65 73 80 86	0 0 0		
	T = 500°C (Espace libre : 10 cm ³)								
	30 mn 21 mn 40 14 mn 10 mn	<u>-</u>	22,3 14,6 12,6 9,4	10,3 6,4 0 0	53 52 45 41	9,14 21,8 38,4 49	3,3 3,2 3,1 0		

Les temps de contact réalisés dans ces essais, sont assez faibles, pour que les réactions inverses n'interviennent pas, et les valeurs de la constante k sont satisfaisantes (tableau V).

Tableau V									
T = 400°C	$k = 2, 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$								
450	8, 1 10 ⁻²								
500	36, 0 10 ⁻²								

2) Les points correspondants s'alignent convenablement sur un graphique d'Arrhenius (figure 6).

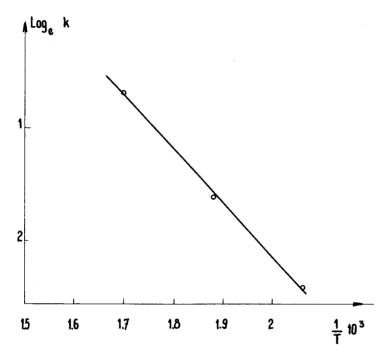


Figure 6 - Graphique d'Arrhenius (Alumine activée) Log k = $f\left(\frac{1}{T}\right)$

De la pente de cette droite, on déduit la valeur de l'énergie d'activation.

$$E' = 30 \text{ Kcal./mole}$$

d'où le facteur préexponentiel

$$A^{\dagger} = 10^{10}$$
 (environ) sec^{-1}

3) La comparaison de ces résultats, avec ceux obtenus sur le catalyseur silicophosphorique montre que ce dernier est nettement plus actif : la constante de vitesse est plus élevée. En outre il permet de travailler à température inférieure (tableau VI).

Tableau VI

	Temps °C	k (s ⁻¹)	E (Kcal./mol)	A
$H_{3}PO_{\psi}$ kieselg.	212 258 315	0.093 0.212 0.485	9	104,8
Al ₂ O ₃ Prolabo	400 450 500	2.210 ⁻² 8.1 " 36 "	30	1010

(voir partie expérimentale)

Il est possible que cette activité soit dûe à une plus grande densité de centres actifs acides du type Bronsted.

CHAPITRE V

MÉCANISME DE LA RÉACTION

L'aspect des courbes (figure 2) suggère fortement que les méthyl-1 et méthyl-3-cyclopentènes sont les produits primaires de l'isomérisation, lesquels sont à leur tour isomérisés en méthyl-4-cyclopentène.

Chaque étape du processus schématisé ci-dessous doit être réversible, mais l'absence, à l'équilibre final, des méthyl-3-cyclopentène et cyclohexène permet de considérer certaines de ces étapes comme irréversibles pendant la plus grande partie de la réaction, et d'ordre cinétique unité.

Le schéma ainsi simplifié conduit à un système d'équations différentielles, et l'on pourrait ajuster les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_2^{\dagger} , k_3 et k_4 pour reproduire les courbes expérimentales. La précision des mesures ne justifie pas un tel calcul. Cependant, il est intéressant de noter que l'allure des courbes élimine le mécanisme suivant :

qui conduirait à une pente à l'origine nulle pour la courbe du méthyl-3-cyclopentène, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

En d'autres termes, les méthyl-1 et méthyl-3-cyclopentènes résultent de réactions parallèles, et non successives.

L'interprétation de ces isomérisations dans la théorie du carbonium est classique : l'addition d'un proton fourni par le catalyseur sur la double liaison du cyclohexène donne l'ion carbonium qui subit l'isomérisation :

$$\bigcirc + H_{+} = \bigcirc = \bigcirc \downarrow c = \bigcirc + H_{+}$$

Il est très vraisemblable que l'ion carbonium primaire cyclopentanique, très instable, se transpose sans quitter le centre actif du catalyseur en ion carbonium tertiaire, lequel par perte d'un proton donne le méthyl-1-cyclopentène.

Ce carbure est effectivement un produit primaire de la réaction ; mais il est plus difficile de concevoir que ce carbonium tertiaire se transpose aussi en carbonium secondaire :

$$\bigcirc^{+}c = \bigcirc^{-}c = \bigcirc^{-}c$$

ce qu'il faut admettre pour expliquer la formation parallèle de méthyl-3-cyclopentène.

Il n'y aurait alors pas de raison apparente pour qu'une nouvelle transposition de la charge ne conduise au carbonium correspondant au méthyl-4cyclopentène, et les trois réactions devraient être parallèles.

Notre étude cinétique a donc mis en évidence un fait nouveau qu'il paraît difficile d'expliquer dans la théorie du carbonium.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - CATALYSEUR ET APPAREILLAGE

- 1) Le catalyseur silico phosphorique est obtenu en imprégnant un kieselghur d'acide orthophosphorique concentré, selon Ipatieff [18] [8]. 75 g de kieselghur (Société des Silices Fossiles de France qualité 240) sont additionnés dans une capsule en porcelaine de 240 g d'acide orthophosphorique à 85 % (60 Bé); il y a un léger échauffement et la pâte épaisse obtenue est malaxée jusqu'à complète homogénéité. On la répartit dans des vases de Pietri, et on laisse à l'étuve à 120° pendant 36 h. Le gâteau est concassé, puis moulu et tamisé de façon à extraire des grains d'un diamètre de 1 à 3 mm. Ces opérations doivent être effectuées assez rapidement, car le catalyseur s'humidifie à l'air.
- 2) Le réacteur (figure 1) a les dimensions suivantes : longueur : 71 cm, diamètre intérieur : 3,4 cm. Le lit de catalyseur a une hauteur de 22 cm.

A la sortie du réacteur un réfrigérant à eau, muni d'une sortie pour les gaz éventuellement formés, trappe les produits liquides.

Le système d'injection des hydrocarbures liquides, est constitué par une seringue dont le piston est mû par un moteur synchrone à vitesse réglable. Un tube T soudé au bout de la seringue amène par l'intermédiaire d'un rodage sphérique R, le liquide à introduire dans la carotte d'un robinet à 2 voies perpendiculaires ; ce robinet est solidaire d'une ampoule A servant de réserve. On peut suivant la position du robinet, faire couler le liquide dans le four F, remplir la seringue, ou vider l'ampoule en fin de manipulation.

Deux seringues, permettent d'obtenir une grande échelle de vitesses.

Avec une seringue de 100 cm^3 , on peut faire varier les vitesses d'introduction de 180 cm^3 à $33.6 \text{ cm}^3/h$.

Avec une seringue de 20 cm³, on peut diminuer cette vitesse jusqu'à 10 cm³/h. Ces seringues sont vendues par la maison Luer.

Le four est maintenu à température constante par un régulateur Brion-Leroux associé à un thermocouple Fer-Constantan placé contre le réacteur.

Un deuxième thermocouple, mobile dans la gaine, permet de mesurer la température en tout point de l'axe du lit catalytique. Le préchauffage et la vaporisation, sont assurés par un remplissage de laine de quartz.

II - ISOMERISATION

1) Le catalyseur (95 g) est séché à 250°, dans le réacteur, sous courant d'azote, jusqu'à ce qu'il ne sorte plus d'eau. Cette opération peut demander deux à trois heures. Puis on effectue une première série d'essais à 314°C à vitesse variable. Pour chacune de ces vitesses, on introduit 5 cm³ de cyclohexène dans le réacteur, les deux premiers cm³ recueillis sont éliminés, le catalysat trappé ensuite sert à l'analyse : puis le catalyseur est nettoyé pendant une quinzaine de minutes par un léger courant d'azote. Le liquide recueilli lors de cette opération n'est pas conservé, son temps de contact étant incertain.

Nous avons ensuite effectué deux séries analogues à 258 et 212°C. Une quatrième opération à 314°C a servi à montrer que le catalyseur n'a pas été modifié. C'est ce dernier essai qui est représenté dans le graphique 3 de la figure 2.

L'isomérisation achevée on détermine le volume libre du lit de catalyseur : le réacteur est entièrement rempli de cyclohexane, en veillant à bien chasser l'air, puis le réacteur est vidé jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le haut du lit catalytique. On mesure alors le volume recueilli quand ce niveau a atteint le bas du catalyseur.

Dans nos essais ce volume libre est de 62 cm³.

2) Chromatographie

L'appareil utilisé pour l'analyse des produits d'isomérisation du cyclohexène était un Perkin-Elmer modèle 154, équipé de deux mètres de colonne "B" fournis par cette maison ; le gaz éluant était l'azote ; les conditions et les temps de rétention sont donnés dans le tableau VII.

	Cyclohexène	méthyl-1 cyclopentène	méthyl-3 cyclopentène	méthyl-4 cyclopentène	Gaz	Débit	Temp.						
Temps de rétention (min. sec)	12 15	9 25	7	7 30	N ₂	1,51/h	80°C						

Tableau VII

3) Identification des isomères

Les catalysats provenant de tous les essais précédents, sont mélangés et distillés sur une colonne Mini-Cal. Podbielniak avec un reflux de 2/50.

On recueille à partir de 60 g de produit introduit, 2 cm³ de produit dont les constantes sont celles du méthyl-3-cyclopentène d'après [14].

Eb
$$_{766 \text{ mm}} = 66-67^{\circ}$$
 $n_{D}^{20} = 1,4215$

La pureté a été estimée à 100 % d'après le chromatogramme obtenu.

La quantité d'olefine recueillie, ne représente pas un dosage dans le mélange, cette distillation n'ayant pour but que d'identifier le méthyl-3~cyclopentène.

Un échantillon de méthyl-1-cyclopentène a été préparé en traitant sous éther 12~g de magnésium par un léger courant de CH_3Br . Au bout d'une heure et demie, tout le métal est consommé et on introduit 42~g de cyclopentanone (0.5~mole) dilué dans l'éther.

Après décomposition du magnésien par une solution saturée froide de chlorure d'ammonium, et évaporation de l'éther, l'alcool brut est deshydraté par ébullition avec HK SO_4 . L'hydrocarbure recueilli, décanté, est lavé à la soude diluée puis à l'eau, puis séché sur Na_2SO_4 . Une deuxième distillation donne le méthyl-1-cyclopentène avec un rendement de 72 % par rapport à la cyclopentanone.

Eb =
$$75^{\circ}5$$
 $n_0^{20} = 1,4310$

La pureté a été vérifiée par chromatographie.

Pour l'identification des produits, chaque hydrocarbure pur est injecté avec un mélange où il est censé figurer et on vérifie l'augmentation du pic correspondant .

IV - ISOMERISATION DU CYCLOHEXENE EN PHASE VAPEUR SUR ALUMINE.

L'alumine utilisée est fournie par la maison Prolabo, sous la dénomination d'"Alumine activée". C'est une alumine gamma, d'une aire spécifique de 230 m $^2/g(1)$. Les dimensions des grains sont de 5 à 10 mm.

Le réacteur employé, est du même type que celui précédemment décrit, mais ses dimensions sont plus petites : diamètre extérieur : 20 mm, heuteur totale : 71 cm.

La gaine intérieure, où passe le thermocouple, a un diamètre extérieur de 8 mm, et supporte le lit catalytique dans la zone de température uniforme. Le réacteur est chargé avec 24 g d'alumine. Le volume libre de ce lit de catalyseur, est mesuré avec de l'eau, par la technique décrite précédemment. Il est de l'ordre de 10 cm³.

Avant chaque série d'essais, l'alumine neuve, est portée à 450° pendant 5 h, dans un léger courant d'air, pour éliminer l'eau, qui est un poison très net, conformément aux observations d'autres auteurs [16].

Le dispositif d'injection est le même que celui utilisé précédemment (voir I), et les différentes vitesses d'introduction, sont consignées dans le tableau IV.

Après une série d'essais à la température choisie, un courant d'air à 450-500°C pendant 4-5 min, brûle le dépôt carboné, sur le catalyseur et le régénère.

⁽¹⁾ Les aires spécifiques ont été déterminées par M. L. Ponsolle selon la méthode B. E. T.

DEUXIÈME PARTIE ISOMÉRISATION D'OLÉFINES BICYCLIQUES EN C₈H₁₂ SUR LE CATALYSEUR SILICOPHOSPHORIQUE

L'activité isomérisante de l'acide phosphorique sur kieselguhr s'avérant satisfaisante, nous avons repris pour l'isomérisation des hydrocarbures bicycliques, les mêmes conditions d'utilisation en choisissant la température de 250°C environ, le même poids de catalyseur, et en gardant le même appareillage.

La formation de polymères est le nouveau facteur dont il faut tenir compte, car elle est souvent prédominante, et nécessite l'emploi d'une grande quantité de produit de départ.

CHAPITRE I

ISOMÉRISATION DU BICYCLO (2.2.2) OCTÈNE-2- (I)

Idée première de ce travail, c'est la réaction que nous avons le plus étudiée, et qui nous a servi à isoler les produits de transformation.

Cet hydrocarbure (I) a été préparé par synthèse diénique, sous pression et à 250°, à partir du cyclohexadiène et de l'éthylène [43]. Malgré un rendement convenable, pouvant atteindre 60 %, la préparation de grandes quantités reste difficile, car on est vite limité par les dimensions des autoclaves : l'augmentation de pression oblige à ne faire la synthèse que sur de petites quantités de produits.

Pour le cyclohexadiène, après avoir essayé la débromhydratation du dibromo 1-2-cyclohexane, nous avons préféré la synthèse à partir du pyrocatéchol commercial : [4][30]

Le bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) étant solide, son injection dans le réacteur nécessite l'emploi d'une ampoule à pointeau, chauffée à la température de fusion de l'hydrocarbure : c'est le seul changement au montage décrit précédemment.

A - ESSAIS PRELIMINAIRES

Le catalyseur est d'abord stabilisé par passage d'une faible quantité d'oléfine : cette opération élimine un peu d'eau (voir lère partie, chapitre I) et permet d'atteindre le meilleur rendement. Le catalysat correspondant à cet essai est conservé.

La deuxième série d'essais, est destinée à donner un aperçu de la marche de la réaction : l'hydrocarbure fondu est introduit à grande vitesse, et le catalysat liquide obtenu est recyclé directement, avec un temps de contact assez long, et ceci jusqu'à ce que la polymérisation devienne trop importante pour pouvoir continuer, soit quatre fois.

Pendant tous ces essais, on s'assure qu'il n'y a pas formation de gaz, indiquant un craquage de la molécule.

Chaque fraction correspondant à un passage sur le catalyseur est analysée par chromatographie en phase vapeur, en utilisant comme phase stationnaire le nitrate d'argent dans le diethylène-glycol [33] (figure 7).

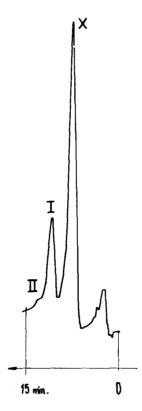


Figure 7 - Chromatogramme d'une fraction brute d'isomérisation du bicyclo (2, 2, 2) octène-2. 2 m colonne AgNO₃ 56°C

(I) Bicyclo (2, 2, 2) octène

(II) Bicyclo (3.2.1) octène-2

B - IDENTIFICATION DU BICYCLO (3.2.1) octène-2 (II)

Le catalysat correspondant au tout premier essai (après un seul passage sur la catalyseur) ne contient qu'un isomère du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I). Une colonne de 4 m permet une séparation totale (figure 8). Ces deux hydrocarbures ayant un point d'ébullition très voisin, il est difficile de les séparer par distillation, nous avons identifié le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) par comparaison avec un échantillon pur, préparé de synthèse [11].

$$\bigoplus_{(I)} \longrightarrow \bigoplus_{[AgBr]} \bigoplus_{(II)}^{Br} \longrightarrow \bigoplus_{(II)}$$

Cette transposition a été bien étudiée et on est sûr de la structure du produit obtenu.

On peut aussi obtenir cette oléfine, en utilisant une autre transposition, étudiée par Alder [2] et sur laquelle nous reviendrons. L'hydrogénation catalytique de cette oléfine, sur Platine à froid confirme une double liaison pour une formule C_aH_{12} .

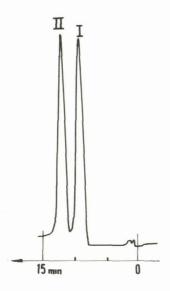


Figure 8 - Analyse d'un mélange de bicyclo (2,2,2) octène-2 (I) et de bicyclo (3,2,1) octène-2 (II). 4 m colonne Ag NO $_3$ 70°C

C - OBTENTION DE L'HYDROCARBURE X.

Dans la série d'essais effectués sur le catalyseur stabilisé, et pour des temps de contact prolongés, il apparaît dans le mélange un produit prédominant X et une fraction Y, qui contient plusieurs constituants.

Le dosage des hydrocarbures dans le catalysat a été fait en utilisant les chromatogrammes des fractions brutes, correspondant à chaque temps de contact. Les résultats sont consignés dans le graphique de la figure 9.

Les polymères n'apparaissent pas dans ces chromatogrammes, ce qui explique la diminution apparente de X et l'augmentation de Y, qui semble devoir être le produit prédominant aux temps de contact élevés. En fait, X se polymérise plus vite que Y, et la ligne verticale tracée en pointillés sur la figure 9 sépare le graphique en deux régions. Pour les temps de contact supérieurs à cette limite, la polymérisation est trop importante (75 % environ) et les dosages effectués sur les catalysats qui y correspondent n'ont plus une grande signification.

Cette figure ne sert donc qu'à donner une indication sur l'évolution respective des isomères, et à trouver les conditions les meilleures à leur obtention.

Toutefois, dans la partie valable du diagramme, on constate que le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) est instable à la température considérée. Ajouté aux résultats obtenus avec le catalyseur faiblement actif, qui donnait 50 % de cet hydrocarbure, sans qu'il y ait formation d'autres isomères, ce fait permet de conclure que le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) est un intermédiaire dans la réaction d'isomérisation, dont le produit principal est l'hydrocarbure X. Ce résultat était inattendu, compte tenu des données de la littérature (voir introduction).

Les données de ces essais préliminaires ont été utilisées pour convertir une quantité importante de bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) en isomère X.

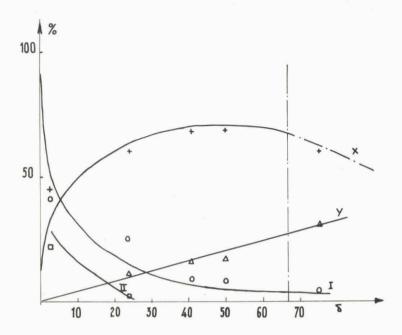


Figure 9 - Variation du taux des isomères du bicyclo (2, 2, 2) octène-2 en fonction du temps de contact.

Il a fallu deux passages sur catalyseur en éliminant par distillation rapide les polymères formés au premier tour.

Le bilan de la réaction est consigné dans le tableau VIII, où il est comparé avec celui obtenu lors de l'isomérisation de deux autres oléfines bicycliques.

Le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) n'étant qu'un intermédiaire, on peut penser à attribuer à l'hydrocarbure X, une structure méthyl-x-bicyclo (2.2.1) heptanique.

Ce squelette dérive en effet du (3.2.1) octanique par simple transposition du type Wagner-Meerwein :

$$\bigoplus_{(1)} - \bigoplus_{(11)} = \bigoplus_{(|V|)}$$

Tableau VIII

		Prod	uits	Composition des mélanges d'isomères en C ₈ H ₁₂						
Hydro- carbure	Temp. (°C)	Vitesse (g/h)	Polymeres	Isomeres	Bicyclo (2.2.2) octène (I)	Bicyclo (3.2.1) octène-2 (II)	Norcam- phène (III)	Methyl 2-bicyclo (2.2.1) heptene-5 (V)	х	Y
(I)	{ 250° 250°	165 28	0 46 %	100 % 54 %	40 25	10		-	40 65	- 10
(III)	250°	143	65 %	35 %	2,3	-	75		25	8
(V)	230°	60	57 %	43 %	5	-	40		50	٤

CHAPITRE II

ISOMÉRISATION DU MÉTHYLÈNE-2-BICYCLO (2.2.1) HEPTANE (III)

Le plus accessible de ces isomères est le méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane ou norcamphène (III). Sa synthèse est connue [3], et les produits de départ sont commerciaux :

$$+ \parallel_{CH_{2}}^{CHO} \longrightarrow \stackrel{CHO}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{2}OH}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{2}OAc}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{2}OAc}{\longrightarrow}$$

Au cours de cette synthèse, nous avons vérifié l'observation de Krieger et Weiss [2], selon qui la deshydratation sulfurique de l'alcool intermédiaire, conduit au bicyclo (3.2.1) octène (II). Ce résultat laisserait supposer un passage :

$$\bigcirc$$
 = \bigcirc

mais le spectre I.R. du norcamphène (III) (figure 10) est nettement différent de celui de X (figure 11a). On retrouve dans ce spectre les raies caractéristiques d'une double liaison sur un cycle cyclopentanique [29] [12] : $3\,095$ cm $^{-1}$, 1670 cm $^{-1}$.

La synthèse du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV) est plus délicate, mais la comparaison de X hydrogéné avec le norcamphène a éliminé toutes les oléfines de la série pouvant donner ce squelette. Néanmoins il était intéressant d'étudier l'isomérisation du norcamphène (III), pour avoir un aperçu des transformations dans cette série.

Traité à 250° C dans les mêmes conditions que le bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) le méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane (III), donne à côté de 65 % de polymères, une fraction monomère contenant entre autres X. Le bilan de la conversion est donné dans le tableau VIII.

On remarque que le mélange est qualitativement identique à celui obtenu dans le cas précédent. Il y a encore beaucoup d'hydrocarbure de départ, en comparant ces résultats avec ceux du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) où le norcamphène (III) n'apparaissait pas, on peut déduire que (III) n'est pas un intermédiaire dans l'isomérisation

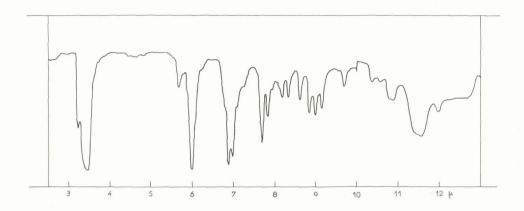


Figure 10 - Spectre Ingra-rouge du Méthylène-2-bicyclo (2,2,1) heptane (nor-camphène) (III).

CHAPITRE III

ISOMÉRISATION DU MÉTHYL-2-BICYCLO (2.2.1) HEPTÈNE-5 (V)

Il apparaissait ainsi que le mécanisme d'isomérisation n'était pas une suite d'étapes classiques. Pour vérifier cette idée, nous avons isomérisé le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V) dans les mêmes conditions. En effet, si on ne s'en tient qu'à l'hypothèse des migrations classiques de la charge de l'ion carbonium (migration en α), cet hydrocarbure ne doit pas être modifié par passage sur catalyseur acide. En fait, la réaction (tableau VIII) donne un mélange qualitativement identique aux précédents : X et la fraction Y. Il n'y a plus d'hydrocarbure de départ, mais du norcamphène (III) qui semble ici un intermédiaire dans le passage :

$$\bigvee_{(\mathsf{V})}$$
 \longrightarrow x

Cet hydrocarbure X, apparaît donc comme le produit le plus stable de l'isomérisation des oléfines bicycliques isomères en C_8H_{12} . Pour bien éliminer l'hypothèse d'une structure méthyl-x-bicyclo (2,2,1) heptanique, nous avons effectué la synthèse des hydrocarbures de la série du méthyl-7 et méthyl-1-bicyclo (2,2,1) heptane suivant la réaction :

Dans le mélange d'hydrocarbures obtenus, aucun n'est identique à X. Une distillation sur colonne Podbielniak, suivie à la chromatographie, nous a fourni un échantillon pur à 97 % environ, auquel nous avons attribué la structure du méthyl-7-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VI). Une étude systématique de cette synthèse n'a pas été entreprise.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE X

a) L'étude des constantes de cet isomère, et quelques réactions nous ont permis d'éliminer définitivement certaines structures.

La distillation du catalysat provenant de l'isomérisation du bicyclo (2,2,2) octène-2 (I), suivie par chromatographie permet d'isoler une fraction contenant 95 % de X (minimum). L'impureté principale est l'oléfine de départ (I) dont le point d'ébullition est voisin de celui de X. Dans le tableau IX sont groupées les constantes physiques des hydrocarbures préparés.

Le spectre infra-rouge (figure 11a) et le spectre Raman (voir partie expérimentale), ont été enregistrés, en vue de comparaisons ultérieures.

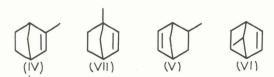
b) Réactions.

La faible quantité de produit dont nous disposions, interdisait l'oxydation permanganique, pour la détermination de la structure. Outre que le diacide formé risquait d'être inconnu, le rendement assez faible de cette réaction, laisse toujours un doute ; l'acide obtenu peut provenir d'une impureté [13].

La méthode d'oxydation en deux étapes, par passage au glycol, en utilisant un peracide, est aussi délicate et peu concluante, car il y a des risques d'isomérisation [43].

Restaient les réactions de stabilité à différents agents :

- Le passage sur un garnissage de Pyrex à 480°C, laisse l'oléfine inchangée, ce qui élimine les structures construites par synthèse diénique :



apportant ainsi une preuve de plus à celles déjà étayées par les synthèses.

La justification de cet essai, nous a été donnée par la remarque suivante : la pyrolyse de l'acétoxy-2-méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane dans les conditions indiquées, ne donne pas l'oléfine (VII), mais les produits de décemposition : éthylène et méthyl-cyclopentadiène

Tableau IX

	Bicyclo (2, 2, 2) octène-2-(I)	Bicyclo (3.2.1) octène-2-(II)	Méthylène 2-bicyclo (2.2.1) heptane (III)	Méthyl 2-bicyclo (2.2.1) heptène (V)	Bicyclo (3.3.0) octène-2-(VIII)	Х	XH ₂	Bicyclo (3.3.0) octane
Eb°	128-130	130-132	123, 5	115	131-133 130-131	134-135	136-135	136
F°	111-113	48-51						
n ₀ ²⁰			1,4720	1,4600	1,4760 1,4760	1,4730	1,4600	1,4625

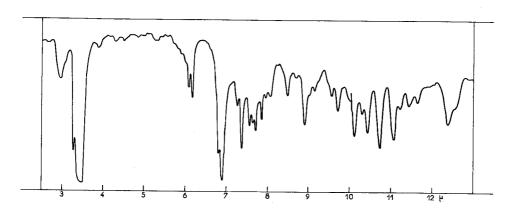


Figure 11 a - Spectre Infra-rouge de l'hydrocarbure X.

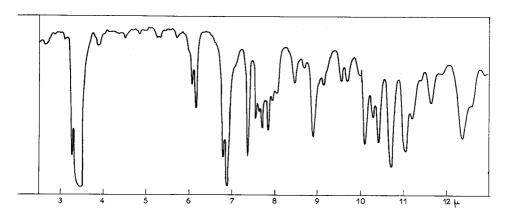


Figure 11 b - Spectre Infra-rouge d'un bicyclo (3.3.0) octène-2. Préparé à partir de la bicyclo (3.3.0) octanone-2.

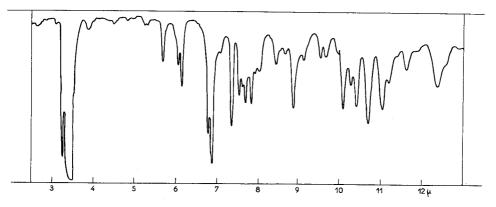


Figure 11 c - Spectre Infra-rouge du bicyclo (3.3.0) octène-2. Préparé à partir de la bicyclo (3.3.0) octanone-3.

- Un essai de deshydrogénation de X hydrogéné sur un catalyseur au Platine est négatif. On ne trouve aucune trace d'aromatiques dans le produit sortant. A la température (300°C) où cette réaction était essayée, les cycles cyclohexaniques non pontés sont aromatisés [31, 25].

Ces faits expérimentaux éliminent pour X l'hypothèse de squelettes contenant des cycles cyclopropaniques, cyclobutaniques et cyclohexaniques, ainsi que les systèmes bicyclo (2.2.2) octaniques (3.2.1) octaniques et méthyl-x-bicyclo (2.2.1) heptanique.

La structure du bicyclo (3,3,0) octane a été alors envisagée.

c) Identification du squelette de X. Structure.

La synthèse du bicyclo (3.3.0) octane cis, d'après la méthode utilisée par Lindstead et Barrett [55], et légèrement améliorée [15], nous a fourni la bicyclo (3.3.0) octanone-2:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & \\ & & \\$$

Traitée selon Wolf Kishner, cette cétone fournit le cis bicyclo (3.3.0) octane (IX) dont les constantes, données dans le tableau 9, correspondent à celles de XH_2 . Le sepctre infra-rouge est indiqué dans la figure 12b, où il est comparé avec celui de XH_2 (figure 12a). La concordance des deux spectres étant concluante, seule la position de la double liaison était à déterminer.

Des trois oléfines possibles :

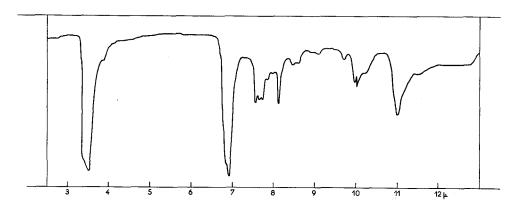


Figure 12 a - Spectre Infra-rouge de l'hydrocarbure X hydrogéné.

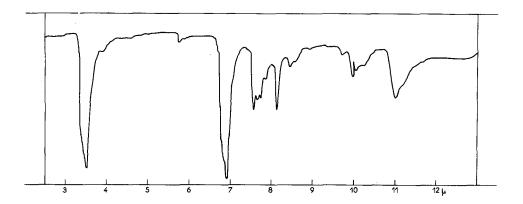


Figure 12 b - Spectre Infra-rouge du bicyclo (3.3.0) octane de synthèse.

la première n'est sûrement pas X (au cas où les trois hydrocarbures seraient confondus dans les chromatogrammes), car elle ne présente pas dans la région 1600-1700 cm⁻¹, la bande qui apparaît nettement au spectre I.R. de X.

Nous avons donc pensé préparer les deux autres oléfines simultanément par pyrolyse de l'acétoxy-2-bicyclo (3.3.0) octane :

En fait, nous avons obtenu ainsi un seul hydrocarbure dont le spectre infra-rouge est identique à celui de X (à une ou deux petites bandes près, dûes aux impuretés dans X) (figure 11b).

Pour lever l'indétermination sur la position de la double liaison, nous avons ensuite préparé le bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) pur, en partant de la bicyclo (3.3.0) octanone-3 préparée d'après Lindstead et Meade [23].

$$- \bigvee = 0 - \bigvee = 0 + \bigvee = 0$$

Le spectre infra-rouge (figure 11c) de cet hydrocarbure est identique à celui obtenu par la synthèse précédente. Comme il ne peut y avoir dans ce cas ambiguīté, nous avons attribué à X la structure du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII).

Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance d'une préparation de cet hydrocarbure (VIII) par Cope et coll. [9]. Le Professeur Cope a bien voulu nous fournir le spectre infra-rouge de son produit, et ce spectre s'est révélé identique à ceux de la figure 11.

Ces spectres infra-rouge présentent un doublet à 1627-1650 cm⁻¹, qui doit correspondre à la double liaison ; ce doublet se retrouve sur le spectre I.R du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) fourni par le Professeur Cope. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante de ce dédoublement.

PARTIE EXPERIMENTALE DES CHAPITRE 1.2.3.4

SYNTHESE ET ISOMERISATION DES OLEFINES BICYCLIQUES EN C, H,

Analyse des produits.

Les distillations analytiques ont été effectuées sur colonne Mini, Cal. Podbielniak. La valeur du reflux au sommet de la colonne sera indiquée pour chacune des distillations.

L'appareil de chromatographie est un Perkin Elmer, modèle 154 B, muni d'un dispositif d'injection à micropipettes calibrées. Le gaz éluant est l'hélium. Pour chaque chromatogramme représenté, les sensibilités utilisées, les conditions de température et de pression sont reportées.

L'analyse des oléfines a été effectuée sur 2 m de colonnes au nitrate d'argent [33] [42], de 4 mm de diamètre intérieur. On prépare à 60° une solution saturée de ce sel d'argent dans du diéthylène-glycol, puis on dissout dans l'alcool à 95° un poids de solution représentant 30~% du poids de brique à imprégner.

La brique utilisée comme support est une brique réfractaire (Silocel C 22. Ets Grosdemouge Paris) pilée, lavée, par décantation et calibrée (AF NOR 23 25).

Les temps de rétention des différentes oléfines sur cette colonne sont donnés dans le tableau X.

Tableau X
Temps de rétention (min. sec.)

Bicyclo (2, 2, 2)octène-2	Bicyclo Méthylène-2- bicyclo (3.2.1)octène (2.2.1)heptane		Méthyl-2- bicyclo (2, 2, 1) heptène, 5	х	Y
(I)	(11)	(111)	(V)		
11.25	14	8. 50	32	7. 15	2. 25
Gaz	Temp.	Pression	Débit cm³/min.		
He	56°	0,95 kg	60		

L'analyse des mélanges d'hydrocarbures saturés a été effectuée sur colonnes de brique (2 m, diamètre intérieur 4 mm) imprégnée à 20 % de phtalate de nonyle [25]. Cette colonne sépare aussi les aromatiques des saturés.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin Elmer, modèle 21. Tous les spectres d'absorption ont été pris dans les mêmes conditions:

Prisme: NaCl - Epaisseur: 5/100 - Phase: liquide - Résolution: 9.85 - Réponse: 1 - Gain: 4 - Vitesses: 4-5 - Suppression: 3. La volatilité de certains hydrocarbures est telle qu'il faut remplir la cuve en cours de mesure, ce qui explique les raccords apparents sur certains spectres.

I - SYNTHESE ET ISOMERISATION DU BICYCLO (2.2.2) octène-2

1) Préparation du cyclohexadiène 1-3

Dans un autoclave de 6 litres, animé d'un mouvement pendulaire qui assure l'agitation, on hydrogène 791 g de pyrocatéchol (diphenol 1-2), en présence de 30 g de nickel de Raney. La pression initiale étant de 98 kg d'hydrogène, on monte doucement en température jusqu'à 180°C (4 h), au bout de 8 h la pression est tombée à 18 kg.

L'autoclave refroidi, on vide le liquide visqueux obtenu, rince à l'alcool à 95° , et on laisse décanter le catalyseur pendant une nuit.

Le solvant est distillé, puis le cyclohexane diol 1-2 (mélange cis et trans) :

 $\mathrm{Eb}_{1,8}$ = 108.113°. (Le distillat cristalise lentement), Rendement : 750 g = 94 %. Ce point d'ébullition est en accord avec celui de la littérature [1].

Répartis dans trois ballons tricol de 3 l, munis de réfrigérants à reflux, on traite au total 2450 g de cyclohexane diol par 6000 g d'anhydride acétique, à reflux pendant 72 h.

L'excès d'anhydride acétique et l'acide acétique formés sont distillés à pression atmosphérique, puis sous léger vide pour éliminer les dernières traces.

Le diacétate est distillé sous vide :

Dans un réacteur garni de morceaux de Pyrex (hauteur = 60 cm, diamètre 3 cm, hauteur de catalyseur efficace : 25 cm), maintenu à 530°, on pyrolyse l'acétate à la vitesse de 100 cm³/h.

Les produits de la pyrolyse sont trappés par un réfrigérant à eau, muni d'une sortie de gaz. On peut ainsi recueillir dans un piège à carboglace-acétone l'hydrocarbure non condensé par le réfrigérant.

Le pyrolysat est distillé à pression atmosphérique, et on recueille la fraction 78 - 110° .

Après lavage avec une solution saturée de ${\rm HCO_3Na}$, le cyclohexadiène est distillé soigneusement sur colonne Crismer.

$$Eb_{760} = 80^{\circ}$$
 $n_{0}^{20} = 1.4750$

Le rendement en produit pur, basé sur le cyclohexanediol de départ, est de 75 %.

2) Synthèse du bicyclo (2, 2, 2) octène-2 (I)

Dans un autoclave de 1 litre (Autoclave Engineers Inc.) muni d'un agitateur interne, on introduit 60 g de cyclohexadiène et quelques cristaux d'hydroquinone.

L'autoclave est ensuite chargé à une pression de 60 kg/cm² d'éthylène pur ; cette pression étant mesurée, après avoir mis en marche l'agitateur pour dissoudre l'éthylène.

On porte à 250° pendant 22 h, la pression maximum atteinte est de $120~\rm kg/cm^2$, et aucune diminution de cette pression n'est notée. Le contenu gélatineux, marron clair, de la bombe est repris par l'éther de pétrole, et distillé.

On recueille 50 g d'hydrocarbure solide :

$$Eb_{160} = 128.130^{\circ}$$
 $F^{\circ} = 111-113$ en capillaire scellé

Isomérisation du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I)

Trois séries d'essais ont été effectuées.

A - Le réacteur décrit dans la figure 1 est garni de 95 g de catalyseur silicophosphorique, séché par un courant d'azote à 250° C pendant 3 h.

Le dispositif d'introduction de l'hydrocarbure est constitué par une ampoule à rodage entourée d'un cordon chauffant qui maintient l'oléfine fondue à 120° .

La partie inférieure de cette ampoule est obturée par une tige de verre à pointe rodée, jouant le rôle de pointeau. En soulevant plus ou moins cette tige, on règle l'écoulement du liquide, mais il y a une grande imprécision sur la mesure de la vitesse d'écoulement.

A 260°C, on introduit 5 g d'hydrocarbure à grande vitesse, uniquement pour stabiliser le catalyseur, et l'amener à son activité maximum. Cet essai a permis en outre, de mettre en évidence le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) qui est le seul isomère obtenu avec ce catalyseur encore faiblement actif. On obtient un mélange contenant 50 % de II.

B - SYNTHESE DU BICYCLO (3, 2, 1) octène-2- (II)

1) 30 g de bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable. On envoie dans le ballon refroidi un courant d'acide bromhydrique, obtenu en attaquant dans le générateur du naphtalène en billes par du brome. Le gaz, avant son arrivée dans le ballon, passe dans une tour contenant du naphtalène broyé qui élimine les dernières traces de brome. Après deux heures de réaction, l'acide bromhydrique en excès, devient visible, et on termine en chauffant au bain-marie un quart d'heure.

Le milieu se sépare en deux couches, et on précipite le bromo-2-bicyclo (2.2.2) octane par l'eau. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'eau, et séchés à l'abri de la lumière.

Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, on recueille 45 g de cristaux :

$$F = 63.64^{\circ}$$
 Rendt = 86 %

Une solution de 45 g de ce dérivé bromé dans 150 cm 3 d'acide acétique glacial, contenant en suspension 50 g de bromure d'argent, est maintenue à reflux pendant 24 h en agitant.

L'addition de deux volumes d'eau, précipite une huile que l'on dissout dans du tétrachlorure de carbone et sèche sur Na_2 SO_4 . Une évaporation douce du solvant fournit 40 g de cristaux de bromo-2-bicyclo (3.2.1) octane ; séchés à l'abri de la lumière :

$$F^{\circ} = 38.40^{\circ}$$
 Rendt = 88 %

33 g de ce dérivé bromé, sont dissous dans 140 g de quinolélne, et on distille avec une courte colonne Vigreux. L'hydrocarbure obtenu, contient un peu de quinolélne. On reprend par l'éther, lave avec HCl dilué et sèche sur sulfate de sodium.

Une deuxième distillation donne 14 g de bicyclo (3.2.1) octène-2 (II).

$$Eb_{760} = 130.132^{\circ}$$
 $F^{\circ} = 48-51^{\circ}$ en capillaire scellé

Sa pureté vérifiée par chromatographie est estimée à 99 %.

2) Nous avons aussi obtenu cet hydrocarbure, à partir du <u>méthyl-ol-2-bicyclo (2.2.1) heptane</u> dont la préparation est indiquée dans cette partie expérimentale (II. A. 2). 40 g d'alcool sont distillés en présence de 2 g d' ${\rm H_2SO}_{\downarrow}$ concentré. On règle le chauffage pour ne pas dépasser au haut de la courte colonne, une température de 95°. Quand la température dans le ballon atteint 152°, on ajoute 5 g d'acide sulfurique, et on continue la distillation jusqu'à atteindre 180° dans le ballon.

Le distillat est repris par l'éther, lavé avec une solution saturée de $\mathrm{HCO_3}$ Na et distillé à pression atmosphérique.

On recueille 10 g de bicyclo (3,2,1) octène-2 (II)

La pureté est vérifiée par chromatographie. Cette méthode risque néanmoins de donner des résultats moins bons que la précédente, le produit obtenu pouvant contenir du norcamphène (III).

3) L'hydrogénation catalytique est effectuée à froid sur Platine d'Adams : 0.619 g d'oléfine (préparation 1) dissous dans 2 à 3 cm³ d'acide acétique cristallisable pur pour cryoscopie, fixent à 20°C 136 cm³ d'hydrogène (q. théorique : 134).

On précipite le bicyclo (3.2.1) octane par l'eau, lave rapidement à l'eau et on sublime très lentement à 30° dans un verre de montre recouvert d'un entonnoir.

 ${\tt F}^{\rm e}$ = 140-142° en capillaire scellé. Cette valeur est en accord avec celles de la littérature [11].

- C Le catalyseur stabilisé, on procède à une deuxième série d'essais, destinés à étudier la conversion, et à préciser les meilleures conditions pour l'obtention de l'isomère X_{\star}
- 1) A 250°C, on introduit en 13 min. 28, au moyen de l'ampoule chauffante, 37 g de bicyclo (2.2.2) octène-2 (I), le liquide sortant, peu coloré, est pesé, et on en introduit une partie aliquote, au moyen du dispositif à seringue déjà décrit ; on procède ainsi quatre fois sans distiller le produit sortant (tableau XI).

Tableau XI

	Essai n°	Temps (min.sec.)	Introduit	Recueilli	Volume
250°	1 2 3 4	13, 28 19, 05 12, 25 13	37 g 8.5 g 6.5 g 3.5 g	35 g 7 g 4 g g 3 g	60 cm ³

Chaque catalysat est analysé par chromatographie en phase vapeur, sur colonnes au nitrate d'argent.

Exceptionnellement, pour cette série d'essais, nous avons utilisé une colonne en cuivre de 4 m, opérant à 74°C, pour avoir la meilleure efficacité, mais elle se détruit rapidement. On détermine ensuite le volume libre, qui est de 60 cm³ et on additionne les temps de contact. L'estimation approximative des pourcentages d'isomères, est faite en comparant les aires des pics, et tous ces résultats sont consignés dans le graphique de la figure 9.

Ce graphique ne représente pas une étude cinétique ; il donne simplement une idée sur l'évolution de l'isomérisation.

2) La troisième série de manipulations a servi à préparer des mélanges monomères aussi riches que possible en X. 225 g d'hydrocarbure (I), fondu, sont introduits en 1 h dans le réacteur contenant toujours 95 g de catalyseur, maintenus à $250^{\circ}\mathrm{C}$. Le liquide sortant, séché sur Na $_2\mathrm{SO}_4$ anhydre, est distillé sur une courte colonne Vigreux jusqu'à atteindre $210^{\circ}\mathrm{C}$ dans le ballon. On recueille ainsi une fraction monomère (192 g).

$$Eb_{760} = 115 - 134^{\circ}$$

Cette fraction analysée par chromatographie, contient encore environ 40 % d'hydrocarbure de départ,

On recycle les 192 g de monomères, à la vitesse de 28 g à l'heure, on sépare ensuite les polymères par distillation sommaire, et on recueille 116 g de fraction :

$$Eb_{760} = 115 - 134^{\circ}$$
 Rendt = 60 %

Cette fraction a la composition donnée dans le tableau VIII. (voir distillation plus loin).

II - SYNTHESE ET ISOMERISATION DU METHYLENE-2-BICYCLO (2.2.1) HEPTANE (NORCAMPHENE) (III)

A - SYNTHESE

1) Dans un ballon tricol de 2 l, équipé d'un réfrigérant, d'un moteur, et d'une ampoule, on mélange 300 cm³ d'éther et 280 g d'acroléîne fraîchement distillée, ajoute quelques grains de pierre ponce, et fait couler le cyclopentadiène, goutte à goutte jusqu'à début d'ébullition de l'éther, en maintenant une vive agitation. La réaction ainsi démarrée, on refroidit dans la glace, et règle l'addition du diène pour avoir un bon reflux. On ajoute au total 280 g de cyclopentadiène.

On laisse revenir à température ordinaire, toujours en agitant. L'opération peut être menée en 1 h 1/2.

On distille l'éther et le peu d'acrolé $\bar{\text{i}}$ ne en excès puis le formyl-2-bicyclo (2.2.1) heptane.

$$Eb_{20} = 68^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4889$ Rendt = 520 g = 87 %

2) 300 g de cette aldehyde sont hydrogénés dans un autoclave de 1 l. déjà décrit, avec 3 cuillerées de nickel de Raney. A froid, on hydrogène d'abord la double liaison, avec un fort échauffement, puis on rétablit la pression d'hydrogène à 130 kg/cm², et on chauffe jusqu'à 100° pour hydrogéner la fonction aldehyde.

Le contenu de l'autoclave est repris par l'éthanol, le catalyseur est décanté, et après avoir chassé le solvant, on distille le méthyl-ol-2-bicyclo (2.2.1) heptane.

$$Eb_{14} = 97^{\circ}$$
 $n_{0}^{20} = 1.4930$ Rendt = 97 %

3) On introduit 300 g de l'alcool précédent goutte à goutte dans 300 g d'anhydride acétique à reflux. Ceci évite une réaction trop vive. On laisse deux heures à l'ébullition, puis par distillation on élimine l'acide acétique formé, et l'anhydride en excès.

On distille avec un rendement de 94 % l'acétate de l'alcool :

$$Eb_{14} = 95.97^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4660$

4) Pyrolyse de l'acétate.

A la vitesse de 100 g à l'heure, on pyrolyse 210 g d'acétate dans un réacteur de 60 cm³ garni de laine de quartz et maintenu à 500°C. Le pyrolysat est lavé avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis à l'eau, et séché sur Na,SO_a.

Le norcamphène (III) est distillé à pression atmosphérique :

$$Eb_{760} = 123^{\circ}$$
 $n_{0}^{20} = 0.4660$ Rendt = 94 g = 93 %

La distillation sous vide fournit 54 g d'acétate non pyrolysé :

$$Eb_{14} = 97^{\circ}$$
 Conversion = 69 %

B - ISOMERISATION DU NORCAMPHENE EN PHASE VAPEUR

Sur 95 g de catalyseur, maintenu à 250° C, on fait passer 143 g de méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane (III) en 1 h. On recueille 133 g de liquide très coloré et assez visqueux.

On distille le mélange, sur une courte colonne Vigreux, après l'avoir séché une nuit sur Na, SO,.

On sépare ainsi 92 g de polymères, et 40 g de monomères

$$\mathbf{Eb}_{760} = 125-126^{\circ}$$

L'analyse de cette fraction sur colonne au nitrate d'argent est donnée dans le tableau VIII.

III - SYNTHESE ET ISOMERISATION DU METHYL-2-BICYCLO (2. 2. 1) HEPTENE,5 (V)

A - SYNTHESE

61 g de formyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 préparés dans la synthèse diénique précédente, sont traités par 50 g d'hydrate d'hydrazine et 60 g de potasse en pastilles, dans 400 g de diéthylène glycol.

On chauffe progressivement jusqu'à 130° et on laisse distiller. Le produit est lavé à l'eau et rectifié, ce qui donne l'hydrocarbure (V) avec un rendement de 85 à 90 %

$$\mathbf{Eb}_{760} = 115^{\circ} \quad n_{0}^{20} = 1.4600$$

Cette synthèse a été faite par M.R. Maurel [25]

B - ISOMERISATION

Suivant la technique déjà décrite, et en utilisant toujours le même poids de catalyseur, on fait passer en 30 min. 30 g de (V) dans le réacteur maintenu à 230°C.

On sèche le catalysat obtenu, et on distille la fraction monomère.

$$Eb_{760} = 109-132^{\circ}$$
 Rendt = 13 g

La composition de cette fraction est donnée au tableau VIII.

1) Méthyl-cyclopentadiène

Dans un ballon de 500 cm³, muni d'une entrée d'air, et équipé d'un réfrigérant, on dissout 33 g de cyclopentadiène dans 100 cm³ d'éther anhydre.

Le milieu est doucement agité par un courant d'azote, qui passe dans le liquide refroidi par un mélange glace-sel.

Après avoir purgé l'appareil, on introduit peu à peu 16 g de potassium, en petits morceaux, bien propres ; le milieu reste jaune clair, l'azote évitant l'oxydation et nettoyant la surface des copeaux de métal.

Après 2 h, on ajoute 40 cm³ d'éther anhydre, pour rendre le milieu plus fluide, et on laisse la température monter jusqu'à 3°, la réaction s'accélère, le milieu réactionnel s'assombrit. Puis on revient à température ordinaire. Le milieu est coloré, mais bien limpide.

Dans le ballon chauffé à 37° (reflux d'éther) on envoie pendant 1/2 h un lent courant de CH₃Br par l'entrée d'air. Le chauffage est coupé, et la réaction s'entretient d'elle-même. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, le précipité de KBr, décante la phase étherée jaune clair, et on extrait la phase aqueuse deux fois avec 20 et 10 cm³ d'éther.

Les extraits éthérés sont séchés sur Na, SO u pendant une nuit au réfrigérateur.

Avec une bonne colonne Crismer de $50~\mathrm{cm}$, on chasse doucement l'éther, et on recueille $18~\mathrm{g}$ de fraction :

$$Eb_{760} = 72-75^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4515$ Rendement = 42 %

Le résidu est formé par des polymères.

2) Synthèse diénique

Dans l'autoclave de 1 l, on introduit 18 g de méthyl-cyclopentadiène, distillé juste avant l'essai, et quelques cristaux d'hydroquinone.

L'autoclave est chargé à $50~\rm kg/cm^2$ d'éthylène pur (mesurés après dissolution), et on chauffe en agitant, à 200° pendant $20~\rm h$. La pression maximum atteinte est de $128~\rm kg/cm^2$. Il n'y a pas de diminution visible de cette pression. Après refroidissement, le liquide jaune clair est récupéré, la bombe est rincée à l'éther.

On distille avec une courte colonne, l'éther et 16 g d'oléfine.

L'analyse de ce produit brut par chromatographie en phase vapeur sur colonne de phtalate, révèle 3 produits.

Une deuxième distillation sur la colonne Podbielniak avec un reflux de 2/50, permet d'éliminer quelques traces de produits de têtes cristallisés :

Eb,60 = 97-98° sans doute du norbornylène provenant de cyclopentadiène.

. 3 fractions intermédiaires, dont l'une :

 Eb_{760} = 110-117°, est constituée en grande partie de méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptène-2- (VII).

. 1 fraction finale pure à 97 % environ.

 $\mathrm{Eb}_{76~0}$ = 120° à laquelle on peut attribuer la structure du méthyl-7-bicyclo (2.2.1)heptène-2 (VI) ou du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV).

Nous avons pris le spectre I,R. de cette fraction, et nous avions éliminé la possibilité de la structure (IV), car Beckmann et Schaber [6] donnaient pour cet hydrocarbure un point d'ébullition nettement inférieur (Eb $_{750}$ = 113°).

Nous avons par la suite (voir la partie expérimentale du chapitre V) isolé (IV) : son point d'ébullition et son spectre I.R. sont bien voisins de celui de cette dernière fraction.

Nous n'avons pas poussé plus loin cette étude de structure et la bibliographie ne donne aucun renseignement sur (VI).

IV - PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE X ET STRUCTURE

a) Distillation - Spectres Raman et Infra-rouge

La fraction monomère, riche en X, obtenue lors de l'isomérisation du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) est distillée sur colonne Podbielniak. 89 g de monomère, contenant approximativement 65 % de X, sont distillés avec un reflux de 2/60 et à la vitesse de 8 cm 3 /heure.

Après avoir éliminé une fraction de tête ;

$$Eb_{764} = 98-134^{\circ}$$
 Poids = 4 g,

On recueille 2 fractions, contenant X à une pureté de 95 % minimum.

Eb₇₆₄ = 134° Poids = 15 g
$$n_0^{20}$$
 = 1.4730
Eb₇₆₄ = 135° " = 16 g n_0^{20} = 1.4735

L'impureté principale est le bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) de départ. Cependant, le spectre Infra-rouge est correct. Il apparaît dans la région de double liaison, un doublet 1627-1650 cm⁻¹. Ce dédoublement de la raie peut provenir de l'impureté, mais nous avons observé de tels doublets dans les spectres d'olefines bicycliques pures de synthèse. Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène.

Le spectre Raman de cet hydrocarbure a été pris en effectuant 3 temps de pose 10-20-40 min. Nous avons fait le pointage des raies sur la plaque exposée 40 min. en utilisant un photomètre Chauvin et Arnoux, et en prenant comme origine, la plus fine des trois raies excitatrices du mercure. La vitesse de déroulement du papier enregistreur est de 15 mm/min., et la vitesse de translation de la plaque de 1 mm/min.

Ce spectre comporte les raies suivantes :

La raie forte à 1442 correspond à une vibration de squelette, quant à la raie de double liaison à 1617 cm⁻¹, elle ne permet pas de conclure quant à sa nature. En effet, les structures bicycliques amènent quelques déplacements dans les fréquences des raies de double liaison. Ainsi dans le spectre Raman du norcamphène (III) pris dans les mêmes conditions :

La fréquence de la double liaison C = CH₂ est supérieure à celle obtenue généralement pour ce type de double liaison (1642 cm⁻¹).

b) Réactions

Pyrolyses

Dans un réacteur de 60 cm³, rempli de fragments de Pyrex, et chauffé à 480°C, on introduit 8,59 de X en 10 min. avec un léger courant de CO₂.

A la sortie, le produit liquide recueilli est identique au corps de départ. On vérifie qu'il n'y a eu aucun dégagement de gaz en absorbant le courant de ${\rm CO_2}$ dans la potasse.

Dans les mêmes conditions, on pyrolyse l'acétate du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptanol-2.

Préparation de cet acétate :

12 g de méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane, (voir partie expérimentale II. A. 4) dans 30 g d'acide acétique, contenant 7 gouttes d'acide sulfurique à 50 %, sont chauffés au bain-marie pendant 4 h.

On dilue avec le même volume d'eau, la solution foncée obtenue, extrait deux fois avec $50~\rm cm^3$ d'éther après avoir saturé l'eau de la deuxième extraction avec $\rm NH_4Cl$. L'extrait éthéré est lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium et on distille l'acétate.

$$Eb_{24} = 92-93^{\circ}$$
 $n_0^{20} \approx 1.4560$ Rendement $\approx 16 \text{ g} = 91 \%$

A 470°C on introduit dans le réacteur à pyrolyse, 53 g de cet acétate en 30 min., avec un léger courant de CO $_2\cdot$

Le gaz sortant du réfrigérant, passe dans deux barbotteurs à potasse, qui adsorbent ${\rm CO}_2$ et est recueilli dans un gazomètre réservoir rempli d'une solution saturé de ${\rm CaCl}_2$.

On recueille ainsi 6,4 l de gaz, qui par chromatographie sur une colonne de charbon (méthode de Janak) est identifié à l'éthylène(1).

Le liquide trappé dans le réfrigérant à eau, et dans le piège à carboglace, pèse $42~\mathrm{g}_{\star}$

Après lavage avec une solution saturée de HCO_3 Na, on récupère 22 g, séchés sur Na_9SO_4 , et distillés, avec une colonne Crismer de 30 cm.

On recueille 5,5 g de fraction :

$$Eb_{760} = 72-73^{\circ}$$
 $n_{p}^{20} = 1.4510$ Rendement = 21 %

Le résidu est formé sans doute de polymères, et peut-être d'un peu d'acétate non pyrolysé.

Pour essayer d'identifier ce diène, la fraction obtenue est immédiatement après distillation, reprise par 25 cm³ de benzène, et à froid, on ajoute avec précaution 7,5 g d'anhydride maléique dissous dans 75 cm³ de benzène, la réaction est très vive, et il faut bien refroidir pour éviter la polymérisation du diène.

On porte ensuite au bain-marie, sous réfrigérant pendant 1 h, on lave le produit à l'eau pour éliminer l'excès d'anhydride maléïque puis on distille le benzène au bain-marie jusqu'à volume moitié.

L'adduct maléīque, ne cristallise pas, mais après trois mois, on obtient une masse solide qui est un mélange, car les composés purs de ce type cristallisent très facilement.

Nous avons cependant vérifié que les diènes obtenus étaient bien des méthyl-x-cyclopentadiènes, en hydrogénant catalytiquement l'adduct maléIque.

2,284 g d'adduct, dissous dans la quantité nécessaire de cyclohexane, sont hydrogénés à température ordinaire, sur un catalyseur Platine-Silicagel à 7,52 % en Platine. La quantité d'hydrogène absorbée est de 297 cm³ pour une quantité théorique de 294 cm³. On vérifie ainsi la présence d'une double liaison pour un adduct de formule

2) Essai de deshydrogénation

0,954 g de X, sont hydrogénés à 19°, sans solvant, sur un catalyseur Platine-Silicagel à 7,52 %. La quantité d'hydrogène absorbée est de 200 cm³ en 2 h (la quantité théorique pour une double liaison dans une molécule en C₂H_{1,2} est 210 cm³).

^{(1) (}Cette analyse a été faite par M.J. Fremaux).

5 g d'hydrocarbure X sont hydrogénés dans les mêmes conditions et purifiés par percolation sur gel de silice Davison dans une petite colonne de 35 cm et 1 cm de diamètre. On imprègne la colonne avec l'hydrocarbure et on pousse avec de l'éthanol à 95°. Un anneau coloré indique la présence de quelques impuretés. On mesure les indices des fractions recueillies (1 cm³ par fraction).

On obtient ainsi 5 fractions, d'indice constant, qui sont réunies, et dont on mesure le point d'ébullition :

$$Eb_{760} = 136.137^{\circ}$$
 $n_{20}^{20} = 1.4600$

Ces constantes ont été retenues comme caractéristiques de X hydrogéné, et le spectre Infra-rouge a été enregistré.

On introduit l'hydrocarbure ainsi purifié, à la vitesse de 6 cm³/h dans un réacteur à 300° contenant 22 cm³ d'un catalyseur Platine sur Alumine à 1 % de Platine [25].

Il n'y a aucun dégagement d'hydrogène, et le liquide sortant est identique au liquide introduit, comme le montre l'analyse sur une colonne de phtalate de nonyle.

Dans les mêmes conditions, ce catalyseur donne à partir de système (2,2,1) heptanique des quantités appréciables d'aromatiques [25].

c) Etude de la structure de X

1) Synthèse du bicyclo (3.3.0) octane (IX)

Nous avons choisi pour la synthèse de cet hydrocarbure la cis bicyclo (3.3.0) octanone-3, préparée par Linstead et Barret [5]. Cette méthode de préparation a été reprise par Granger, Nau et Nau [15] et certaines étapes ont gagné en rapidité et rendement.

Dans un ballon de 500 cm³, on sulfone 100 cm³ d'indane avec 100 cm³ d'acide sulfurique concentré, on porte à 145-150° dans la flamme d'un bec bunsen pendant 3 à 4 min. Le mélange s'assombrit mais reste homogène. Après refroidissement, on verse dans 500 cm³ d'eau puis on neutralise avec de la soude à 40 % : on utilise la chaleur de neutralisation pour saturer cette solution avec du gros sel, on décante rapidement et on laisse cristalliser. Le tout est à faire assez vite.

Le sulfonate ainsi obtenu, est filtré, lavé sur Büchner avec une solution saturée de NaCl et séché 48 h à 120°. Le rendement est de 90 %.

200 g de sulfonate mélangés à 36 g de zinc en poudre sont introduits à 200° dans un creuset en fer (h = 30 cm - diam. = 13 cm) contenant 900 g de potasse fondue. On agite avec une canne contenant un thermocouple, et portant un deuxième tube, arrivant à la surface du liquide, qui permet de travailler sous atmosphère d'azote. On porte ensuite pendant 45 min. à 290-300° et on verse fondu (250°) le contenu du creuset sur une paillasse bien propre.

La plaque marron obtenue, est broyée, dissoute dans le minimum d'eau contenant de la glace pilée et on neutralise doucement par HCl.

La solution aqueuse obtenue est extraite à l'éther dans un extracteur en continu, et on distille l'hydroxy-5-indane ; qui cristallise lentement au réfrigérateur.

$$Eb_{15} = 127-129^{\circ}$$
 Rendement = 50 g = 45 %

On hydrogène dans un autoclave de 1 litre, 83 g du phénol précédent en présence de 3 cuillerées de Ni. Raney.

L'autoclave est rempli à 130 kg/cm² d'hydrogène, et de 140° à 178° il y a diminution de 50 kg/cm² en 30 min.

Le contenu de la bombe est repris par l'alcool, que l'on distille. Le résidu est dissous dans l'éther, lavé deux fois avec une solution de soude à 20 %, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et on distille.

$$Eb_{12} = 110^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4968$ Rendement : 80 g = 92 %

Il n'y a pas hydrogénolyse du groupe OH avec formation d'hydrindane comme dans le cas de l'hydrogénation à froid sur Platine d'Adams dans l'acide acétique [5].

On oxyde 80 g du perhydrindanol précédent par 320 g d'acide nitrique en deux fois.

Dans un bécher de 1 litre, et avec la plus grande agitation possible, on fait tomber goutte à goutte 40 g de perhydrindanol dans $160~\rm cm^3$ d'acide nitrique fumant d = 1,40. Un bain d'eau permet de maintenir la température entre 35 et 40° C. Cette limite de température doit être respectée avec soin. L'addition dure 1 heure environ, puis on laisse 1/2 heure à température ambiante.

On ajoute 80 cm³ d'eau, et on concentre sous vide jusqu'à 120 cm³ (la température dans le ballon à distiller, ne dépasse pas 45°C). On abandonne à cristalliser pendant une nuit dans un dessicateur sous vide sodique.

Les cristaux blancs, bien formés, obtenus à partir de 80 g d'alcool, sont filtrés, layés avec le minimum d'eau et séchés.

Les eaux mères sont remises sous vide sodique pendant 48 h, les cristaux obtenus filtrés, layés avec le minimum d'eau.

On recueille au total 60 g d'acide cis cyclopentane-carboxylique-1-beta-propyloïque-2.

$$F^{\circ} = 97^{\circ}$$
 Rendement $\approx 57 \%$

Dans un ballon de 50 cm³ à tubulure latérale, on chauffe au bain métallique à 280° un mélange de 8 g d'acide précédent et 1 g de baryte anhydre. Dans un deuxième ballon, refroidi dans la glace, on recueille de l'eau, un peu de diacide, et une huile jaune clair. Après 1 h, on chauffe à 340° pendant 1/4 h pour cycliser l'acide trans éventuellement formé.

Le distillat est lavé à la soude à 10 %, puis repris par 20 cm 3 d'éther, en 3 portions : l'extrait éthéré est lavé à l'eau, et séché sur $\mathrm{Na}_{\circ}\mathrm{SO}_{u}$.

L'éther est distillé au bain-marie, et les $4~\rm cm^3$ de produit restant dans le ballon (cis-bicyclo (3,3.0) octanone-2) sont transformés en semi carbazone [37]:

Le contenu du ballon à distiller, est repris par $25~\rm cm^3$ d'éthanol absolu, puis on ajoute $\rm H_2O$ jusqu'à léger trouble, puis à nouveau de l'alcool, pour faire disparaître ce trouble. On introduit dans cette solution, un mélange de 2, 7 g de chlorhydrate de semi carbazide et de 4 g d'acétate de soude cristallisé. On porte au bain-marie 5 à $10~\rm min$, et on abandonne à cristalliser au Frigidaire. Les cristaux obtenus sont filtrés et séchés : $\rm F^\circ$ = 182- 184° .

Après recristallisation dans l'éthanol, on recueille 3,5 g de semi carbazone

Dans un ballon à distiller de 100 cm³, équipé d'un thermomètre plongeant dans le fond du ballon, et d'un ballon recepteur de 50 cm³, refroidi par un courant d'eau on introduit dans 40 g de diéthylène glycol, 10 g de potasse en pastilles et 3,5 g de semicarbazone.

Celle-ci se dissout dans le mélange vers 130°, puis la réaction se déclanche à 150° avec départ d'ammoniac et d'eau. A 160°, l'hydrocarbure distille entraîné par l'eau ; il y a formation de mousses.

La réduction est arrêtée quand la température dans le ballon atteint 220°.

Le distillat est décanté et la couche organique, lavée avec 1 $\rm cm^3$ d'eau, et séchée sur CaCl $_2$.

Distillé au bain d'air, dans un micro-appareil, on recueille 1,5 g d'hydrocarbure (fraction de cœur).

$$Eb_{760} = 136^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4625$ Rendement = 72 %

Le cis bicyclo (3.3.0) octane (IX) ainsi obtenu, est analysé sur 1 m de colonne de dinonyl-phtalate à 129°C. Il passe en même temps que X saturé, et sa pureté est parfaite. Le spectre Infra-rouge en a été enregistré, il est identique à celui de X hydrogéné à un petit pic près qui figure dans le spectre de ce dernier à 1370 cm⁻¹.

On remarque aussi la simplicité de ce spectre qui comporte beaucoup moins de bandes que les autres hydrocarbures bicycliques saturés en $C_aH_{1,2}$.

2) Synthèse du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII)

La première synthèse du bicyclo (3,3,0) octène-2 a été effectuée à partir de la bicyclo (3,3,0) octanone-2 décrite précédemment.

20 g de cis bicyclo (3.3.0) octanone-2 obtenue par la cyclisation de Piria, dissous dans 15 cm³ d'acide acétique pur pour cryoscopie, sont hydrogénés à température ordinaire avec 1 g de catalyseur Platine-Silicagel introduit en deux fois.

Après 12 h d'hydrogénation, on n'a fixé que 2 l d'hydrogène. On ajoute alors quelques cristaux de PtCl $_{\rm q}$. Après 1/2 h, l'hydrogénation reprend et on fixe 2,250 litres en deux heures. La quantité théorique d'hydrogène est de 4 litres. Le catalyseur est filtré, le filtrat repris par 10 vol. d'eau, est extrait à l'éther, en saturant la couche aqueuse de sel. On sèche sur ${\rm Na_2SO_q}$ et distille le cis bicyclo (3.3.0) octanol-2.

$$Eb_{18} = 89.5-90^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4910$ Rendement = 19 g = 94 %

17 g de cet alcool sont estérifiés par 30 g d'anhydride acétique, pendant 3 h à reflux (137). On élimine l'acide acétique formé et l'anhydride en excès par distillation jusqu'à 100° dans le ballon et 45° au thermomètre sous 18 mm, puis l'acétate du cis bicyclo (3.3.0) octanol-2.

$$Eb_{18} = 95-96^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4640$ Rendement = 19 g = 90 %

Dans un réacteur de 60 cm³, garni de morceaux de Pyrex, chauffé à 480° C on vaporise en 30 min. 19 g d'acétate. Il n'y a pas de dégagement gazeux ; on nettoie le réacteur par un courant de CO_2 pendant 10 min.

Les 13,5 g de liquide jaune clair sortant, sont lavés une fois à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Aprés séchage, sur Na_2SO_4 , on distille deux fractions :

$$Eb_{760} = 128-134^{\circ}$$
 $n_{D}^{20} = 1,4740$ Poids = 4 g oléfine $Eb_{18} = 97^{\circ}$ $n_{D}^{20} = 1,4640$ " = 9 g acétate non pyrolysé

La conversion est de 30 %, le rendement de 64 % par rapport à l'acétate de départ.

Cette oléfine est redistillée soigneusement, avec une autre fraction provenant de la pyrolyse de l'acétate restant. On isole ainsi un bicyclo (3.3.0) octène :

$$Eb_{760} = 131-133^{\circ}$$
 $n_{p}^{20} = 1.4760$

Cette oléfine est hydrogénée dans les conditions déjà décrites (sans solvant sur Platine-Silicagel) : 1,067 g d'oléfine fixent en 1 h, la quantité théorique d'hydrogène pour une double liaison par molécule en C_8H_{12} bicyclique n_0^{20} = 1.4620 (à comparer avec le cis bicyclo (3.3.0 octane) de synthèse n_0^{20} = 1.4625).

Cette oléfine passe sur colonne de chromatographie de ${\rm AgNO_3}$ (55°, pression 1,5 kg) en même temps que X, et son spectre Infrarouge, est identique à celui de cet hydrocarbure.

Mais le doublet dans la région de double liaison (1627-1650 cm⁻¹) pouvait laisser supposer un mélange de deux oléfines, non séparées par chromatographie.

Nous avons effectué la synthèse de la cis bicyclo (3.3.0) octanone-3, d'après [23]. Puis avec cette cétone nous avons préparé l'acétate du bicyclo (3.3.0) octanol-3, dont la pyrolyse ne peut donner que le cis bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII).

Dans un ballon de 5 l équipé d'un réfrigérant à reflux, on traite 606 g (3 moles) d'adipate d'éthyle [27] dans 2,5 l de benzène par 100 g de sodium découpés en petits morceaux en présence de 5 cm³ d'éthanol absolu. La réaction s'amorce doucement, puis dès ralentissement, on porte au bain-marie, à reflux de benzène pendant 12 h. Le contenu du ballon est repris par HCl 6 N en présence de glace : comme il y a un excès de Na (50 %), cette opération doit être effectuée avec précaution.

La couche benzénique est décantée, lavée avec une solution de ${\rm HCO_3Na}$ puis distillée. On recueille 350 g de carbethoxy-1-cyclopentanone-2.

$$Eb_{20} = 114-120^{\circ}$$
 $n_{b}^{20} = 1.4440$ Rendement = 74 %

Dans un ballon de 3 l, on traite 312 g (2 moles) de carbethoxycyclo-pentanone dans 2 l de benzène anhydre par 46 g de Na. La réaction est lente à froid. On porte au bain-marie à reflux de benzène pendant 4 h, le milieu s'épaissit, les morceaux de métal s'entourant d'une croûte qui diminue leur réactivité.

On ajoute alors doucement toujours au bain-marie, 290 g de chloracétate d'éthyle : le gâteau disparaît peu à peu et il apparaît un dépôt de NaCl.

Après une nuit, on reprend par l'eau, décante la couche organique, distille le benzène, et quelques têtes, puis le di-ester éthylique de l'acide cyclopentanone-1-carbo-xylique-2-acétique-2.

L'hydrolyse et la décarboxylation sont effectuées en faisant bouillir à reflux pendant 6 h 498 g de di-ester précédent, avec 1 litre d'HCl concentré.

Sous pression réduite (T. ballon $< 50^\circ$), on élimine l'eau et HCl, et on distille l'acide cyclopentanone-1-acétique-2.

$$Eb_{1,8} = 153-160^{\circ}$$
 Rendement = 120 g = 50 %

Cet acide cristallise lentement au réfrigérateur.

Le résidu (90 g) est repris par 2 vol. d'HCl concentré à l'ébullition, mais il n'y a aucun dégagement de ${\rm CO_2}$ (ce résidu peut être de l'acide piméllique).

120 g d'acide cyclopentanone-1-carboxylique-2-acétique-2 sont estérifiés par 350 cm³ d'éthanol absolu, saturés en HCl gaz sec, pendant 6 h à température ordinaire. Après abandon de 48 h, on élimine l'alcool, puis on distille l'ester éthylique de l'acide.

$$Eb_{18} = 123-126^{\circ}$$
 Rendement = 132 g = 92 %

Dosage = 0,685 g d'ester sont traités 3 h à reflux par 25 cm 3 de KOH 0,965 N dans le méthanol.

La neutralisation (dosage en retour) nécessite 20,1 cm 3 d' $\rm H_2SO_4$ 1,00 N soit un équivalent de saponification de 171 (th. = 170).

Dans un ballon de 1 litre équipé d'un séparateur d'eau et d'un réfrigérant, on condense 132 g de l'ester précédent, avec 90 g de cyanacétate d'éthyle, en présence de 5,4 g de pipéridine, 0,78 g de benzylamine et 13,5 g d'acide acétique, dans 150 cm³ de benzène [15].

Après 1 h 45 à reflux, on a éliminé 5 g d'eau, mais la vitesse d'apparition diminue nettement. Après une nuit, la réaction est terminée, le mélange est repris par l'éther, lavé avec HCl dilué puis à l'eau et séché sur $\mathrm{Na_2SO_4}$.

Après élimination des solvants (benzène, éther), on distille deux fractions :

$$Eb_{15} = 104-145^{\circ}$$
 51 g (têtes)
 $Eb_{1.7} = 164-166^{\circ}$ 142 g

soit un rendement de 71 % en di-ester éthylique de l'acide cyclopentane-cyanoéthyli-denoïque-1-acétique-2,

On hydrogène 142 g de di-ester, dissous dans 95 cm³ d'éthanol absolu en présence de Platine-Silicagel à 7,5 % en Platine, on fixe ainsi 12 l,5 d'hydrogène en 13 h pour 12,800 litres théorique.

Le catalyseur est filtré, l'alcool distillé, et le résidu est directement traité par 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à reflux, pendant 12 h. Le contenu du ballon est distillé sous préssion réduite (trompe à eau) et en fin de distillation, un résidu solide se dépose. On dissout ce dépôt cristallin, dans une solution saturée de bicarbonate de sodium et on extrait 3 fois à l'éther pour éliminer les produits neutres éventuels (bicyclo-3.3.0 octanone-3) [15].

L'acidification de la solution aqueuse, fournit un précipité d'acide cyclopentane di-acétique-1-2 légèrement coloré :(51 g). L'extraction à l'éther, donne, après élimination du solvant, 10 g d'huile qui cristallise lentement.

Rendement = 65 % en acide précipité

Une portion de cet acide recristallisée dans l'éther de pétrole a un point de fusion

Dans un ballon à distiller, de 250 cm³, on cyclise 62 g de diacide précédent par 8 g de baryte anhydre. Le chauffage est assuré par un bain métallique. Il distille d'abord de l'eau et une phase organique, jusqu'à 280°C, puis on chauffe jusqu'à 335° pour cycliser l'acide trans. Le contenu du ballon récepteur est décanté, la couche aqueuse est reprise par l'éther, lavée à la soude à 10 % puis à l'eau, et séchée sur Na₂SO₄. La rectification fournit 17 g de bicyclo (3.3.0) octanone-3 un peu colorée

$$Eb_{20} = 92-93^{\circ}$$
 Rendement = 42 %

L'acide cyclopentane diacétique trans, se cyclisant très difficilement, le rendement de cette réaction dépend de sa teneur dans le mélange initial, teneur que nous n'avons pas déterminée.

On hydrogène 17 g de bicyclo (3.3.0) octanone-3 en présence de 0,5 g de catalyseur Platine-Silicagel, dans 50 cm³ d'acide acétique pur pour cryoscopie. On fixe assez péniblement 2,6 litres d'hydrogène, pour une quantité théorique de 2,8 litres à 20°C.

On reprend par l'eau, extrait à l'éther, lave la couche éthérée avec HCO_3Na en solution puis on sèche sur Na_2SO_4 .

Le cis-bicyclo (3.3.0) octanol-3 brut obtenu est directement estérifié par 30 g d'anhydride acétique, à reflux pendant 3 h 1/2 (140°). L'acide acétique formé et l'anhydride en excès sont distillés puis l'acétate du cis bicyclo (3.3.0) octanol-3.

$$Eb_{23} = 98-99^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4660$ Rendement = 22 g = 88 %

(calculé sur la cétone de départ)

Dans un réacteur de 60 cm³, garni de Pyrex en morceaux, on introduit à 500° C, 12 g d'acétate précédent en 1 h, sous un très léger courant de CO $_{\circ}$.

Le pyrolysat est lavé de l'acide acétique, et distillé sur une petite colonne Crismer. On recueille ainsi 3 g d'hydrocarbure :

Eb $_{160}$ = 129-131° n_{0}^{20} = 1.4760 Rendement = 82 %

Le résidu est de 6 g, formé d'acétate non transformé (conversion = 50 %). Nous avons pris le spectre Infra-rouge de cette oléfine, qui ne peut être que le bicyclo (3,3.0) octène-2 (VIII). Ce spectre est identique à celui de X et à celui de l'oléfine obtenue par la pyrolyse de l'acétate du bicyclo (3,3.0) octanol-2. Dans ce spectre, il y a un pic à $1740~\rm cm^{-1}$, qui provient d'une trace d'acétate dans l'oléfine (bande C = O), mais on retrouve aussi le doublet $1627-1650~\rm cm^{-1}$.

Monsieur le Professeur A.C. Cope du M.I.T. nous a aimablement envoyé une copie du spectre Infra-rouge du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) qu'il avait préparé [9]. Ce spectre est identique à celui que nous avons enregistré.

 3.002 cm^{-1} , 2.900, 1650, 1630, 1610, 1470, 1450, 1355, 1320, 1300, 1275, 1180, 1125, 985, 960, 935, 905.

CHAPITRE V

ISOMÉRISATION DU MÉTHYLÈNE-2-BICYCLO (2.2.1) HEPTANE (III) EN PHASE LIQUIDE

Cette réaction a été étudiée, pour analyser la fraction dite Y, obtenue dans l'isomérisation en phase vapeur décrite précédemment. En effet, quelle que soit l'oléfine traitée, il y avait dans les fractions monomères, une trace de produits de tête, peu retenue sur les colonnes au nitrate d'argent. Mais leur faible concentration dans le mélange, en rendait impossible l'analyse.

La chromatographie en phase vapeur, sur colonne phtalate de nonyle révèle trois constituants : la figure 13 reproduit deux chromatogrammes obtenus à partir du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) et du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V). A la température où était effectuée l'isomérisation, on constate que ces produits, ne sont pas les constituants les plus stables. Il était néanmoins intéressant de les étudier, pour pouvoir compléter le schéma de la réaction.

A - RESULTATS PRELIMINAIRES :

Le faible temps de rétention sur les colonnes au sel d'argent, inférieur à une minute, peut signifier le caractère saturé de la molécule, ou si il y a double liaison, une tension faible dans le squelette bicyclique [41]. Vues le peu de données dont nous disposions dans le domaine des tensions relatives de tous ces hydrocarbures, cet argument n'est en fait que peu utilisable.

La distillation des fractions résultant de l'isomérisation en phase vapeur, indique pour ces produits à analyser un point d'ébullition relativement bas : il est inférieur à celui du norcamphène (III) et de l'ordre de celui du méthyl-2-bicyclo (2,2,1) heptène-5 (V). Une structure méthyl-x-bicyclo-2,2,1) heptanique différente de celles déjà étudiées, ou tricyclique est seule compatible avec ces faits expérimentaux. L'étude de la conversion à 300° du bicyclo (3,2,1) octane (IX) sur un catalyseur au Platine déposé sur Silice-Alumine, a été réalisée par M.M. Maurel et Germain [26], qui isolent dans les produits de la réaction le méthyl-1-bicyclo (2,2,1) heptane (XI). Le catalyseur employé étant bifonctionnel, il y a isomérisation de l'oléfine formée, et cet hydrocarbure est un des constituants principaux du mélange. Il faut enfin citer la transposition de Beckmann et Schaber [6] lors de l'acétylation du norcamphène (III) par la méthode de Bertram et Walbaum :

$$\underbrace{ \left(\prod_{\text{(III)}}^{\text{AcOH}} \underbrace{ \left[\text{H}_2 \text{SO}_4^{\text{O}} \right]} \right) }^{\text{AcOH}}$$

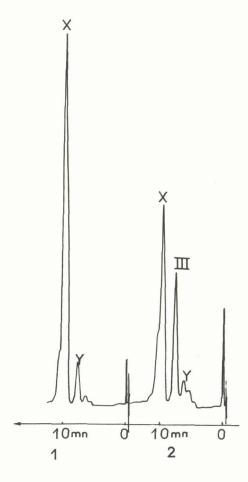


Figure 13 - Chromatogramme sur colonne de dinonyl phtalate de mélanges d'isomères du bicyclo (2, 2, 2) octène-2 (1) et du Méthyl-2-bicyclo (2, 2, 1) heptène-5 (V).

1) Bicyclo (2.2.2) octène-2

2) Méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V).

qui peut accréditer l'hypothèse d'un passage aux oléfines de cette série dans certaines conditions de température et de temps de contact.

C'est la recherche de ces conditions qui nous a conduit à l'isomérisation en phase liquide du norcamphène (III).

B - ISOMERISATION DU METHYLENE-2-BICYCLO (2.2.1) HEPTANE (VII).

Des trois hydrocarbures isomérisés précédemment, c'est le plus facilement accessible, et susceptible de donner moins de polymères que le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V) dont la préparation est aussi simple.

La fraction Y étant qualitativement identique pour les trois oléfines déjà étudiées, cette simplification est justifiée et les résultats obtenus pourront être généralisés.

La meilleure condition pour l'obtention en quantité valable de cette fraction Y, nous a semblé être la distillation sur le catalyseur acide : on peut en effet éliminer ces hydrocarbures au fur et à mesure de leur formation, la réaction pouvant être suivie d'après le point d'ébullition, qui doit rester inférieur à celui du corps de départ.

Après quelques essais préliminaires en phase vapeur, à grande vitesse spatiale, c'est cette méthode en phase liquide que nous avons retenue qui ne donne peut être pas un excellent rendement, mais simplifie le mélange (figure 14).

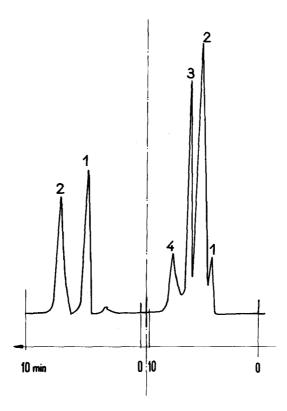


Figure 15 - Chromatogramme sur co- | Figure 14 - Chromatogramme sur hydrogéné provenant de l'isomérisation en phase liquide du Méthylène-2 bicyclo (2, 2, 1) heptane (III).

- 1 Méthyl-1-blcyclo (2.2.1) heptane (XI) et Methyl-1-tricyclo (2.2.1.02.6) heptane (XII)
- 2 Méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptane (X)

lonne de dinonyl phtalate d'un mélange colonne de dinonyl phtalate d'un mélange provenant de l'isomérisation en phase liquide du Méthylène-2-bicyclo (2. 2. 1) heptane (III).

- 1 Méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII)
- 2 Méthyl-1-tricyclo (2.2.1.0^{2.6}) heptane (XII)
- 3 Methyl-2-bicyclo (2.2.1) heptene-2 (IV)
- 4 Méthylène-2-blcyclo (2.2.1) heptane (III)

Il n'y a en effet, dans la fraction monomère, ni bicyclo (3.3.0) octène (VIII) ni bicyclo (2.2.2) octène (I), mais trois produits en plus de l'hydrocarbure de départ. Il y a toujours formation de polymères, qui représentent en moyenne 60 à 70 % des produits de la réaction.

C - ANALYSE DES ISOMERES DU NORCAMPHENE (III)

1) Hydrogénation catalytique.

Effectuée à température ordinaire, sur Platine d'Adams, l'hydrogénation fait disparaître 2 pics du chromatogramme précédent (figure 15 : chrom après hydrog.) et le mélange ne contient plus que du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptane (X), et un produit dont le temps de rétention sur colonne de dinonyl phtalate est celui du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI). Un déficit de 43 % sur le volume d'hydrogène nécessaire pour saturer une double liaison par molécule C_8H_{12} indique la présence d'un hydrocarbure à caractère saturé.

On peut penser pour les trois isomères obtenus, à une des structures suivantes :

$$\bigcup_{(V)} \bigcup_{(|V)} \bigcup_{(|V|)} \bigcup_{(|V|)}$$

ou à un hydrocarbure tricyclique.

2) Synthèse du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII)

Cette oléfine est la seule susceptible de donner la structure (XI) par hydrogénation, et nous en avons effectué la synthèse, en utilisant la transposition de Beckmann et Schaber, déjà citée [6].

$$\begin{array}{c|c}
 & AcOH \\
\hline
 & AcoH$$

La pyrolyse de l'acétate intermédiaire, ne donnant que les produits de craquage (voir chap. IV b), nous avons utilisé le xanthogénate, dont la décomposition a lieu à température inférieure.

Cette oléfine, non citée dans la littérature, a un spectre Infra-rouge indiqué dans la figure 16. Hydrogénée à froid sur Platine, elle donne le méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI) dont un échantillon peu a été préparé en traitant la cétone correspondante suivant Huang-Minlon [17].

$$\bigcup_{C_{\Gamma_2O_7K_2}}^{OH} \bigcup^{O} - \bigcup$$

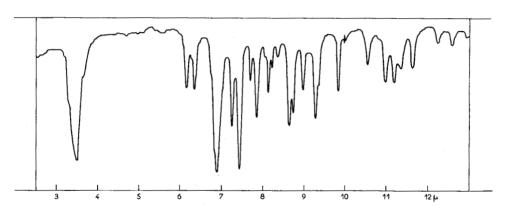


Figure 16 - Spectre Infra-rouge du Méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII) de synthèse.

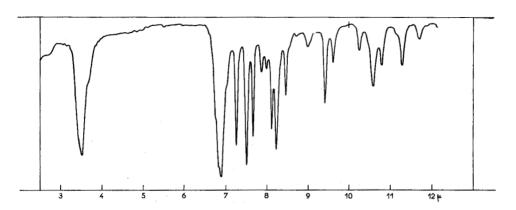


Figure 17 a - Spectre Infra-rouge du Méthyl-1-bicyclo (2, 2, 1) heptane (XI) obtenu par hydrogénation du Méthyl-1-bicyclo (2, 2, 1) heptène-2 (VII).

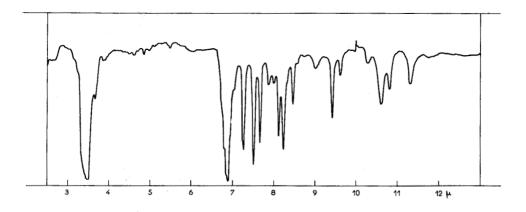


Figure 17 b - Spectre Infra-rouge du Méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI) de synthèse.

Les spectres Infra-rouge, sont comparés dans les figures 17a et 17b.

Le temps de rétention de cette oléfine permet d'identifier le constituant 1, de la figure 14 qui doit être (VII),

3) Distillations fractionnées

Une série de distillations en cascade, sur colonne efficace, suivies par chromatographies en phase vapeur nous a permis d'isoler le constituant 2 avec une pureté satisfaisante.

Cet hydrocarbure stable à l'hydrogénation catalytique à température ordinaire, a un spectre Infra-rouge (figure 18) nettement différent de celui du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI); il présente à 850 cm⁻¹ une bande d'absorption forte, caractéristique des cycles cyclopropaniques [29]. Il n'y a pas de raie dans la région des doubles liaisons.

Pour vérifier l'hypothèse d'une structure tricyclique, nous avons hydrogénolysé cet hydrocarbure en phase vapeur, à pression atmosphérique, sur un catalyseur Platine-Alumine, dans les conditions de température où Lukina, Zotova et Kazanskii [24] hydrogénolysent le méthyl-1-diméthyl-2-cyclopropane et Zelinskii et Lewina [48], hydrogénolysent le tricyclène en camphène. Nous avons vérifié, en hydrogénant dans les mêmes conditions le norcamphène (III), qu'il n'y a pas coupure des bicycles à noyaux cyclopentaniques.

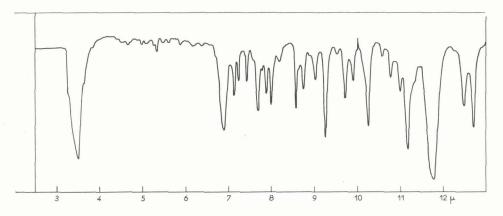


Figure 18 - Spectre Infra-rouge du Méthyl-1-tricyclo (2.2.1.0^{2.6}) heptane (XII).

Le produit obtenu ainsi est le méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI) comme le prouve le spectre Infra-rouge (figure 19). La chromatographie révèle des traces de méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptane (X).

Seule une structure tricyclique est compatible avec cette réaction :

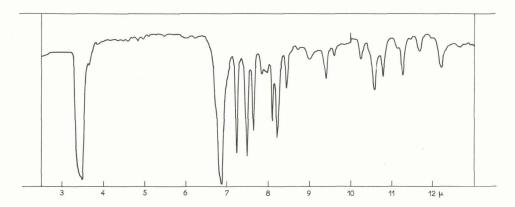


Figure 19 - Spectre Infra-rouge du Méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI) obtenu par hydrogenolyse du Méthyl-1-tricyclo $(2.2.1,0^{2.6})$ heptane (XII).

et nous avons attribué au constituant 2 la structure du Me-1-tricyclo (2.2.1.0^{2.6}) heptane (XII). Le spectre I.R. de cet hydrocarbure tricyclique (XII) est identique à celui obtenu par Paasivirta [29].

La distillation fractionnée nous a aussi permis d'obtenir le constituant n° 3 du chromatogramme de la figure 14, et sa pureté est satisfaisante pour pouvoir en enregistrer le spectre Infra-rouge (figure 20).

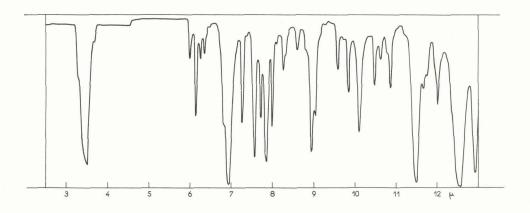


Figure 20 - Spectre Infra-rouge du Méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV).

Cette oléfine s'hydrogène à froid sur Platine d'Adams, et l'hydrocarbure obtenu a le spectre Infra-rouge du norcamphane (X). Il n'y a que deux oléfines susceptibles de donner ce squelette par hydrogénation: le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V) et le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV); or le spectre d'absorption I.R. de (V) est nettement différent de celui de l'oléfine isolée, qui est donc la méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV).

PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE V

a) Les chromatographies en phase vapeur, ont été réalisées pour cette étude, sur un appareil Perkin Elmer, modèle 154 B, équipé d'un dispositif à injection à micropipettes. La colonne de chromatographie est de 1 m (diamètre intérieur : 4 mm). Elle est remplie de brique imprégnée à 20 % de dinonyl phtalate.

Les temps de rétention sont dans le tableau XI.

Les chromatogrammes ont tous été enregistrés dans les conditions du tableau.

La colonne à distiller est la même que celle utilisée pour l'étude de l'isomérisation en phase vapeur du bicyclo (2.2.2) octène-2 (I).

b) Isomérisation

Dans un ballon tricol de 1500 cm³ équipé d'un agitateur à palettes d'un thermomètre plongeant dans le liquide et d'une colonne Vigreux (hauteur 27 cm, diamètre 3 cm) munie d'un réfrigérant à reflux, et d'un robinet, on isomèrise 300 g de norcamphène (III) en présence de 110 g de catalyseur silicophosphorique. Après avoir mis en route l'agitateur, qui doit tourner le plus vite possible pour éviter les soubresauts dans le ballon, et pour avoir un rythme de distillation régulier, on chauffe doucement le ballon. La température reste à 137-140° dans le liquide tandis qu'en haut de la colonne, on règle le débit du robinet de sortie, pour rester à une température inférieure à 120° : en fait le distillat passe à 119-120° (norcamphène 123°).

Après $1\,h\,1/2$ environ, la température dans le ballon augmente rapidement, et on coupe le chauffage à 200°. On recueille ainsi 97 g de monomère soit un rendement de 28 %,

c) Analyse des isomères

1) Distillation

Cette fraction analysée par chromatographie contient 62 % d'hydrocarbure de départ, et trois isomères (19 %, 16 %, 2-3 %).

Le même traitement appliqué à $300\,\mathrm{g}$ de norcamphène (III) fournit $117\,\mathrm{g}$ (Rdt = 39~%) de monomères ayant sensiblement la même composition.

Ces monomères réunis sont distillés sur la colonne Podbielniak, fonctionnant à reflux 3/60 (assez faible) et on sépare 4 fractions :

$$a \qquad b \qquad c \qquad d$$

$$Eb_{769} = 105\text{--}110^\circ \quad 110\text{--}115^\circ \quad 115\text{--}119^\circ \quad 119\text{--}121^\circ$$

$$Vol. \ (cm^3) \qquad 0.8 \qquad 10.5 \qquad 27 \qquad 11.5 \qquad + \ R\acute{e}sidu$$

Le résidu pesant 160 g est isomérisé dans les mêmes conditions que précédemment avec 48 g de catalyseur silico-phosphorique. On obtient une fraction monomère de 48 g (Eb = 119-120°) Rendt = 30 %. Ces monomères distillés dans les mêmes conditions que ci-dessus donnent 3 fractions

b' c' d'
$$Eb_{764} = 114-115 \quad 115-119 \quad 119-121$$
 Vol. (cm³) 2.7 5 2

Isolement

On réunit les fractions recueillies aux mêmes températures soient (b + b') (c + c') (d + d') et on les redistille soigneusement, en commençant par celles dont le point d'ébullition est le plus élevé ; l'hydrocarbure tricyclique (XII) passera en tête, accompagné du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII).

Les distillations sont effectuées avec un reflux : 1/100 à 3 cm³/h.

De la fraction (d + d') on isole D Eb₁₆₅ = 114-115°, 5 1,4 cm³

De la fraction (c + c') on isole C Eb_{765} = 113-115° 5,8 cm³ + une fraction 111-112° (0,5 cm³) éliminée.

Puis on réunit (b + b'), D C, qui sont distillées avec un reflux de 1/100. On isole ainsi une fraction de méthyl-1-tricyclo $(2.2.1.0^{2.6})$ heptane (XII)

$$Eb_{763} = 114-114^{\circ}, 5$$
 $n_{D}^{20} = 1.4555$ 4 cm³

pure à 96 %, l'impureté étant uniquement du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV).

On enregistre le spectre I.R. de cette fraction : il n'y a pratiquement aucune bande d'absorption dans la région 1600-1700 cm⁻¹, mais une forte absorption à 850 cm⁻¹.

Hydrogénolyse

Le catalyseur a été préparé selon [25]. Dans un bécher, on lave à l'eau distillée, 2 fois par décantation, 20 g d'Al $_2$ O $_3$ en poudre (Péchiney AFNOR : 20-22), puis on imprègne avec 20 g d'une solution aqueuse d'acide chlorophatinique à 1 % en Platine. L'évaporation est effectuée doucement au bain de sable, et achevée par séchage à l'étuve pendant 2 h (120°).

Le réacteur [25], est chargé avec les 20 g d' ${\rm Al_2O_3}$ imprégnée et après purge sous courant d'azote purifié, on chauffe à 250° pendant 12 h sous courant d'hydrogène : on élimine l'eau qui apparaît, puis le réacteur est ramené à 151°. Cette température a été choisie comme étant celle à laquelle le tricyclène se transforme en camphane sur noir de Platine [48].

Le catalyseur est ensuite essayé, en hydrogénant une fraction très riche en nor-camphène (80 %) (III), les autres hydrocarbures étant le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV), et une trace d'hydrocarbure tricyclique (5 %) (XII). Cette fraction est introduite à la vitesse de 2,27 cm $^3/h$, et on envoie en même temps, un courant d'hydrogène purifié, avec un débit de 19 cm $^3/min$. Le catalysat ne contient plus que des hydrocarbures saturés, (test au KMn $\mathrm{O_4}$), et le chromatogramme, toujours sur colonne de dinonyl-phtalate, ne révèle aucun pic supplémentaire qui serait dû à une coupure des bicycliques en hydrocarbures monocycliques substitués.

Le catalyseur est purgé à l'azote, puis réactivé par un lent courant d'oxygène à 250° pendant une nuit. Après purge à l'azote purifié, on descend à nouveau à 159° sous courant d'hydrogène et à la vitesse de 1,98 g/h, on introduit l'hydrocarbure tricyclique (XII) (Chap. V C \sim 2).

Le débit d'entrée d'hydrogène est de 26 cm³/min, soit un grand excès d'hydrogène. Le débit de sortie est de 20 cm³/min, mais la mesure de ces débits (débitmètre à bulle) n'est pas rigoureusement précise et ne sert que d'indication sur la consommation d'hydrogène. Le catalysat est analysé par chromatographie; on se sépare pas le produit d'hydrogénolyse de l'hydrocarbure de départ, mais le catalysat contient 5 % de norcamphane (X).

Le spectre I.R de cette fraction est enregistré : la bande d'absorption à 850 cm⁻¹ a disparu, et ce spectre est identique à celui du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI), dont un échantillon a été préparé de synthèse (voir cette partie expérimentale § 5).

3) Distillation du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV)

Isolement

On reprend les fractions (c + c') et (d + d') dont on avait éliminé les têtes pour obtenir le méthyl-1-tricyclo $(2.2.1.0^{2.6})$ heptane (XII) on les réunit et on les distille à reflux de 1/100.

On recueille 4 fractions :

Analysée sur colonne de dinonyl-phtalate, la 4e fraction peut être considérée comme du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV).

$$Eb_{766} = 120-121^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4630$

Identification

0,578 g de cet hydrocarbure sont hydrogénés à 20°, sur un catalyseur Platine-Silicagel, à 7,52 % en Platine (0,123 g). En 50 min. on fice 128 cm³ d'hydrogène (V. calculé à 20° pour C_8H_{12} = 127 cm³).

Le spectre Infra-rouge de cet hydrocarbure saturé est identique à celui $\,\mathrm{du}\,$ méthyl 2-bicyclo (2, 2, 1) heptane (X).

L'oléfine susceptible de donner ce squelette est le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V) : la comparaison de son spectre I.R avec celui de l'oléfine obtenue par distillation, permet d'éliminer cette structure : pour ne citer qu'une différence, il n'y a pas dans le spectre de (V), une forte absorption à 870 cm⁻¹.

4) Synthèse du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII)

a) 19 g d'acétate du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptanol-2 (partie expérimentale du chap. IV \S b) sont saponifiés par 12 g de potasse en pastille dissous dans 100 cm³ de méthanol distillé.

On chauffe à reflux pendant 3 h 1/2, puis on distille le méthanol jusqu'à atteindre 90° dans le ballon.

Le résidu est repris par l'eau, puis on extrait deux fois à l'éther en saturant la couche aqueuse avec $\rm NH_4C1$ avant la dernière extraction.

L'extrait éthéré est séché sur sulfate de sodium pendant une nuit, puis après élimination du solvant, on distille le méthyl-1-bicyclo (2.2.1) neptanol-2 (méthyl-1-isonorborneol).

$$Eb_{28} = 79^{\circ}$$
 Rendement = 14 g = 98 %

Cet alcool cristallise lentement : une partie aliquote est transformée en phtalate acide.

1,266 g d'alcool, sont portés au bain-marie bouillant pendant 8 h avec 1,488 g d'anhydride phtalique et 1 cm 3 de pyridine. La dissolution est totale à 60°.

Après refroidissement, le contenu du ballon est repris à l'éther, lavé à l'eau, puis avec quelques cm³ d' $\rm H_2SO_4$ à 2 %, puis de nouveau à l'eau.

L'éther est distillé doucement, puis sur la fin de la distillation, on ajoute 2,5 cm³ de benzène pour éliminer le peu d'eau restant. Au refroidissement, le milieu prend en une masse que l'on dissout à chaud dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Les cristaux blancs obtenus sont filtrés et séchés :

b) Xanthogénate

13 g d'alcool sont dissous dans 20 g de toluène anhydre et on ajoute 3 g de sodium découpé en fins morceaux. Le ballon est équipé d'un réfrigérant à reflux, dont le haut est muni d'un tube à CaCl_2 pour éviter l'humidité de l'atmosphère et d'une entrée d'air. La réaction est très lente et on porte 8 h à reflux de toluène (110° dans le ballon). Il ne reste que de petites particules de sodium dans le milieu bien liquide qu'on élimine rapidement pour ne pas laisser longtemps en contact avec l'air. On ajoute 35 cm³ d'éther anhydre, puis 20 g de CS_2 fraîchement distillé (excès) avec précaution car la réaction est assez vive, la température dans le ballon monte jusqu'à 55°, puis sur la fin de l'addition, le milieu devient très pâteux.

Par le rodage d'entrée d'air, on fait passer dans cette pâte un lent courant de CH₃Br, tout en agitant le ballon : il y a un léger échauffement, et dès que la température diminue, on arrête le courant gazeux, et on porte au bain-marie pendant 3 h. Le bromure en excès est dirigé vers l'extérieur. (Une même manipulation a été effectuée avec de l'iodure de méthyle, qu'on peut peser, et qu'on ajoute goutte à goutte).

Le contenu du ballon est repris par la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre NaBr formé (ou NaI) puis la couche organique est distillée :

- à pression atmosphérique pour éliminer CS_2 , éther et halogénure en excès.
 - sous 50 mm pour éliminer le toluène et un peu d'eau
 - puis on distille à la pompe le xanthogénate du méthyl-1-isonorborneol.

$$Eb_{0.5} = 84-84,5^{\circ}$$
 Rendement = 19 g = 86,3 % en huile

jaune clair à odeur assez fétide. Il n'y a presque pas de résidu.

c) Pyrolyse

76 g de xanthogénate sont chauffés dans un ballon, de 150 cm³, équipé d'une très courte colonne Vigreux, d'un condenseur à eau, et d'un tuyau de vinyle, qui permet d'éliminer les gaz formés vers l'extérieur après barbottage dans de la potasse diluée.

L'ébullition commence à 140°, et on chauffe régulièrement jusqu'à 190°, la température en haut de la colonne montant de 64 à 80°. On recueille 47 g de liquide jaune, qu'on lave 3 fois avec 10 cm³ de KOH 3N, puis deux fois à l'eau. Restent 27 g, séchés sur Na₂SO₄. Ces 27 g sont percolés sur gel de silice (53 g 20-22 AFNOR, séchée au four à moufle 3 h à 350-370°), et on recueille 11 g d'indice constant:

$$n_0^{20} = 1.4515$$

La distillation de ces 11 g d'hydrocarbure, sur colonne Podbielniak (Reflux 1/100) en présence d'un petit grain de sodium, donne une fraction de méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII) pure à 100 %, d'après son analyse chromatographique sur colonne de 1 m de Emkarox à 122° (3 mn 50)

$$Eb_{756} = 106,5^{\circ} n_{D}^{20} = 1.4510$$

Le spectre I.R de cette oléfine a été enregistré.

d) Hydrogénation

1,540 g d'oléfine sont hydrogénés à température ordinaire (19°) en présence de Platine-Silicagel sans solvant. On fixe assez rapidement $342~\rm cm^3$ d'hydrogène pour une quantité théorique à 19° de 341,8 (calculé pour une double liaison dans une molécule en $C_{\rm g}H_{12}$).

Le spectre Infra-rouge de cet hydrocarbure saturé, est identique à celui du méthyl-1-bicyclo (2, 2, 1) heptane (XI), dont nous avons préparé un échantillon de synthèse.

5) Préparation du méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI)

Dans un ballon tricol, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 700 cm³ d'eau, 60 g d'acide sulfurique et 53 g de bichromate de potassium. La dissolution du bichromate est assez longue; on ajoute alors dans cette solution agitée, 80 g de méthyl-1-bicyclo (2,2,1) heptanol-2 (voir partie expérimentale du chap. IV § b). Il y a un léger échauffement du milieu (jusqu'à 39°):

on porte toujours en agitant au bain-marie pendant 1 h 1/2, le milieu est vert foncé, et il n'y a plus d'alcool solide en suspension. Après refroidissement, on extrait à l'éther, sèche la couche éthérée sur sulfate de sodium et on distille la méthyl-1-bicyclo (2,2,1) octanone-2

 Eb_{21} = 82° Rendement = 53 g = 68 % le produit cristallise lentement.

Le résidu est sans doute constitué de produits de coupure.

Cette cétone est réduite par la méthode de Wolf Kishner modifiée par Huang-Minlon [17].

Dans un ballon de 500 cm³, équipé d'une colonne à reflux on introduit dans l'ordre : 200 g de diéthylène glycol, 20 g de potasse, 15 g d'hydrazine hydratée à 98 % et 31 g de la cétone précédente. Par le haut du réfrigérant de la colonne, l'appareil est relié à un gazomètre, rempli d'une solution saturée de CaCl.

On chauffe à reflux total, pendant 4 h, la température dans le ballon reste à 136°.

Puis on distille doucement jusqu'à 180° dans le ballon. Le distillat est décanté, extrait 3 fois avec 5 cm³ d'éther, la couche éthérée lavée 2 fois avec 5 cm³ d'HCl dilué puis à l'eau.

La distillation fournit 6 g de méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptane (XI) et 15 g de produit n'ayant pas réagi.

 $Eb_{760} = 116-117$ $n_0^{20} = 1.4490$ Rendement = 50 %

Cet hydrocarbure cristallise au réfrigérateur.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET MÉCANISMES

L'isomérisation des oléfines bicycliques en C_8H_{12} sur le catalyseur silico-phosphorique peut donc se résumer dans le tableau suivant :

L'ordre d'apparition des isomères et leurs quantités respectives dans les mélanges, nous permettent de construire le schéma réactionnel ci-dessus, indiqué par les flèches.

Ne disposant pas de données satisfaisantes sur les raisons qui déterminent les stabilités plus ou moins grandes de ces hydrocarbures, on peut cependant imaginer un mécanisme de réaction qui rende compte de cette isomérisation.

Interprétation théorique

Les réactions d'isomérisation provoquées par un catalyseur typiquement acide, sont des réactions de carbonium formé par addition d'un proton H^{\star} du catalyseur sur la double liaison C = C.

Certaines réactions d'isomérisation, s'expliquent aisément, par une transposition classique du type Wagner-Meerwein, ainsi :

Mais pour interpréter le passage au bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) il faut supposer plusieurs étapes. La première étant la transposition $(I) \rightarrow (II')$, puisqu'on a isolé (II), comme produit transitoire au cours de la réaction :

$$\bigoplus_{(I)} = \bigoplus_{+} \bigoplus_{([I]') H} = \bigoplus_{([I]'')} = \bigoplus_{([V]|I|')} \xrightarrow{-H^+} \bigoplus_{([V]|I|)}$$

L'étape (II') \rightarrow (II'') est la difficulté majeure. On peut admettre un saut de l'hydrure H entre deux carbones β (2 et 6) par dessus la tête de pont ou bien l'intervention d'un carbonium non classique du type proposé par Roberts et coll. [34] dans certaines transpositions de la série du norbornane.

Le saut de l'hydrure H ne paraît pas invraisemblable, si on considère que l'orbitale p inoccupée du carbone 2 dans (II') atteint le voisinage de l'hydrogène endo du carbone 6. La découverte récente des réactions transannulaires apporte la preuve que de tels sauts ne sont pas limités aux carbones voisins [9, 32].

Quant à l'ion non classique du type nortricyclonium, il serait de la forme :

L'isomérisation du méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane (III) passe aussi vraisemblablement par (II'), bien que l'hydrocarbure correspondant (le bicyclo 3.2.1 octène-2) n'ait été isolé.

Ainsi la transposition (III) \longrightarrow (VIII):

$$\bigoplus_{(|I|)} \stackrel{+}{=} \bigoplus_{(|I|')} \stackrel{+}{=} \bigoplus_{(|I|')} = \bigoplus_{(|I|')} \stackrel{=}{=} \bigoplus_{(|I|')} \stackrel{=}{=}$$

et l'ion (II') conduit soit à (I) soit à (VIII) : on ne peut décider si (I) et (VIII) se forment par des réactions parallèles ou successives.

Dans la transposition du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V), il se forme une grande quantité de (III) ce qui présume encore le passage (V') \longrightarrow (III') par saut de l'hydrure ou par l'intermédiaire d'un ion non classique du type nortricyclonium :

et l'ion (III') nous ramène au cas précédent.

Nous avons ainsi rendu compte des produits de l'isomérisation. La formation de l'isomère tricyclique, confirmerait l'hypothèse de l'intervention des ions tricyclonium.

Quant à la prédominance des réactions de polymérisation, elle peut s'expliquer par le caractère de conjugaison que donne à la double liaison la présence du pont formant le bicycle [7].



TROISIÈME PARTIE

CYCLOISOMÉRISATION DU VINYL-4-CYCLOHEXENE (XIII)

CYCLOISOMERISATION DU VINYL-4-CYCLOHEXENE (XIII)

La cyclisation en milieu acide des hydrocarbures diéniques non conjugués est connue depuis un certain temps et c'est ainsi que la cyclisation du geraniolène en présence d'acide sulfurique donne un mélange d' α et β cyclogeraniolènes pour ne citer que la plus ancienne [39, 40, 45].

Mais l'isomérisation d'un diène cyclique à chaîne latérale en hydrocarbure bicyclique, n'a été signalée que par Ipatieff, Germain, Thompson et Pines [19] dans le cas du limonène. Ces auteurs ont isolé parmi les produits de la réaction, effectuée sur le catalyseur silico-phosphorique le diméthyl 1.7 bicyclo (3.2.1) octène-1.

Il était intéressant d'étudier ce type d'isomérisation dans le cas du vinyl-4-cyclohexène-1, qui a l'avantage d'avoir une structure simple, et qui en cas de résultat positif ne pouvait donner que des oléfines bicycliques connues, quelles que soient les isomérisations subies par les hydrocarbures formés.

a) Synthèse du vinyl-4-cyclohexène-1 (XIII)

Cet hydrocarbure est facilement accessible par dimérisation thermique sous pression du butadiène 1-4:

depuis Lebedew et Skawsronkaja [21], d'autres auteurs ont étudié cette réaction [20, 22, 35] sur de plus grandes quantités, mais ces procédés sont industriels et la récupération d'un produit pur est assez délicate.

Néanmoins, en partant d'un butadiène très pur, nous avons obtenu en surveillant les conditions de la réaction un rendement atteignant jusqu'à 70 %. La réaction est effectuée en autoclave, chargé convenablement, et la marche de la réaction, assez rapide, se suit à la chute de pression très caractéristique (figure 21).

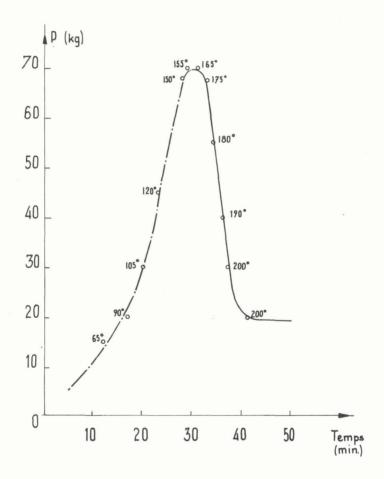


Figure 21 - Dimerisation du Butadiène sous pression. Variation de la pression en fonction du temps. (Les mesures ont été faites aux températures indiquées sur le graphique).

L'hydrogénation sur Platine indique deux doubles liaisons pour une molécule en C_8H_{10} et le produit hydrogéné a le spectre Infra-rouge d'un éthyl-cyclohexane authentique.

b) Conversion du vinyl-4-cyclohexène (XIII)

Le protocole reste toujours le même, qui consiste à faire passer l'hydrocarbure sur le catalyseur silico-phosphorique à 250°, séparer la fraction monomère, et la recycler sur le catalyseur, ce recyclage étant destiné à convertir le plus possible de diène. La polymérisation reste encore la réaction principale, puisque la fraction légère représente 25 % du poids de produit de départ. Il n'y a pas formation de gaz.

La réaction a été suivie par chromatographie en phase vapeur, en utilisant pour les oléfines une colonne à nitrate d'argent, et pour les carbures saturés, une colonne au dinonyl phtalate, déjà décrites.

Le chromatogramme de la fraction monomère sur colonne de nitrate d'argent est donné par la figure 22.

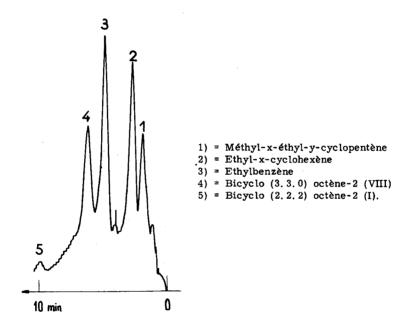


Figure 22 - Chromatogramme sur colonne de $AgNO_3$ d'un mélange résultant du passage sur catalyseur silicophosphorique du vinyl-4-cyclohexène 1 (XIII).

Sur cette figure nous avons identifié par comparaison avec des échantillons purs :

le bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) le bicyclo (2.2.2) octène-2 (I) l'éthyl-benzène (XIV)

Le vinyl-4-cyclohexène (XIII) n'est pas visible car son temps de rétention est beaucoup plus long, mais il en reste 18 %. Les produits de tête du

chromatogramme sur colonne au nitrate d'argent ont un temps de rétention trop long, pour des hydrocarbures saturés ; ce ne sont pas non plus des hydrocarbures diéniques qui sont beaucoup plus retardés (ex : le vinyl-4-cyclohexène).

La présence d'éthyl-benzène, en quantité assez importante suppose la réaction parallèle de transfert d'hydrogène avec formation d'oléfines, comme dans le cas du limonène, où apparaissaient des menthènes [19].

Ce sont ces oléfines que nous avons cherché à caractériser.

c) Etude des produits de dismutation

L'éthyl-1-cyclohexène (XV) préparé de synthèse, passe à la chromatographie avec une des oléfines mais ne pouvant comparer les temps de rétention des différents éthyl-cyclohexènes, ceci n'était qu'une indication. Par contre, l'hydrogénation à froid du mélange d'isomères sur un catalyseur au platine, suivie d'une percolation sur gel de silice pour éliminer l'éthylbenzène, laisse une fraction saturée qui contient de l'éthyl-cyclohexane, et dans une proportion telle, qu'il ne peut provenir du seul vinyl-cyclohexène restant dans le mélange.

Une preuve supplémentaire nous a été fournie, en deshydrogénant à 300° ce mélange des hydrocarbures saturés, sur un catalyseur Platine-Alumine peu isomérisant. Le pic attribué à l'éthyl-cyclohexane tend à disparaître, tandis qu'il y a formation d'éthyl-benzène éliminable par percolation sur gel de silice.

La formation d'un éthyl-x-cyclohexène étant prouvée, nous avons vérifié l'hypothèse d'une isomérisation ultérieure de cette oléfine en cyclopentène substitué, par exemple, et pour ne prendre que le cas le plus simple, en méthyl-x-éthyl-y-cyclopentène.

En effet, le mélange saturé précédent, débarrassé d'une grande partie de l'éthyl-cyclohexane, est deshydrogéné dans les mêmes conditions que précédemment, mais sur un catalyseur Platine Silice Alumine bifonctionnel que l'on sait aromatiser les cyclopentanes substitués [25]. En effet, on constate la disparition progressive des deux pics attribués aux méthyl-éthyl-cyclopentanes tandis qu'apparaissent les pics des 3 xylènes.

L'hydrogénolyse est assez faible dans tous ces essais, mais il apparaît en tête du chromatogramme, quelques petits pics pouvant être attribués à des hydrocarbures aliphatiques.

d) Conclusions et mécanismes

L'ensemble de ces faits s'interprète bien par trois réactions du vinyl-4 cyclohexène-1 (XIII) sur le catalyseur silicophosphorique.

- La réaction de polymérisation qui est la plus importante (75 %).
- La réaction de transfert d'hydrogène qui s'écrit :

explique la formation d'éthyl-benzène (27 %), d'éthyl-cyclohexène (XV) 25 % et de méthyl-éthyl-cyclopentènes (13 %) qui en dérivent par isomérisation

D'après l'équation de la réaction, on devrait avoir un mélange équimoléculaire d'éthyl benzène (XIV) et de cyclooléfines. L'excès (11 %) des cyclooléfines peut s'expliquer par un transfert partiel sur les polymères.

- La cycloisomérisation en oléfines bicycliques (VIII) et (I) dans les proportions respectives de 15~% et 2~% compte pour une faible part, mais c'est la réaction la plus remarquable.

Le proton fourni par le catalyseur s'additionne sur la double liaison cyclique de (XIII) et donne les ions (XIII) a et (XIII) b.

La cyclisation de ces ions doit se produire quand l'extrémité du groupe vinyle arrive à proximité du carbone chargé. On obtient ainsi les ions bicyclo (2.2.2) et bicyclo (3.2.1) octanium,

qui donnent le bicyclo (3.3.0) octène-2 et bicyclo (2.2.2) octène-2 comme l'a montré l'étude précédente (2e partie, Chap. VI).

Cette réaction constitue donc le deuxième exemple de cycloisomérisation d'un diène cyclique en oléfine bicyclique sur catalyseur acide.

DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE LA 3e PARTIE

Isomérisation cyclique du vinyl-4-cyclohexène-1

a) Dimérisation du butadiène

Dans un tube en verre (2 mm d'épaisseur, 35 cm de long et 37 mm de diamètre) plongé entièrement dans un vase Dewar rempli de mélange carboglace acétone, on distille par l'intermédiaire d'un bouchon en caoutchouc à 2 tubulures, 108 g de butadiène pur provenant d'une bonbonne sous pression. Ce tube de verre s'ajuste parfaitement à l'intérieur d'un autoclave rotatif Ipatieff, chauffé par un four à résistance. On sort le tube du vase Dewar, on l'essuie et on l'introduit dans l'autoclave maintenu en position verticale, après avoir ajouté quelques cristaux d'hydroquinone. On referme rapidement la bombe dont le couvercle porte un manomètre. Cette opération doit être faite rapidement.

L'autoclave est mis en rotation, et on lit la pression en fonction du temps et de la température à l'intérieur de la bombe.

Après 30 min, la pression est maximale à 70 kg/cm² et 160° C, puis en 10 min, la pression descend à 20 kg/cm² à 200° et reste constante.

L'autoclave refroidi, on laisse échapper le peu de gaz résiduel (quelques Kg/cm²) et on sort le tube qui contient un liquide jaune clair, contenant quelques traces de produits solides, et un peu de gaz dissous ; la bombe elle-même contient un peu de produit liquide que l'on récupère. On recueille ainsi 98 g d'une solution de dimères du butadiène et de polymères.

Ce liquide est distillé sur une courte colonne Vigreux

On élimine 4 g de produits de tête Eb₇₆₀ = 126-127°

64 g de dimère brut $Eb_{760} = 127-130^{\circ}$ $n_0^{20} = 1.4655$

Restent 23 g de polymères. Rendement = 70 % calculé sur un produit liquide recueilli.

Les fractions réunies, provenant de 11 dimérisations, sont redistillées avec soin, sur une grande colonne à garnissage, pour isoler un vinyl-4-cyclohexène-1 (XIII) dont la pureté est estimé à 100 %.

$$Eb_{775} = 128^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4640$

Sur 2 m de colonne de chromatographie au Ag NO_j fonctionnant à 102^σ sous une pression de 1 kg/cm² (Hélium), son temps de rétention est de 12 min. 35 sec.

Le spectre Infra-rouge a été enregistré, dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment : forte bande d'absorption à 6,1 μ (1640 cm⁻¹).

Hydrogénation

1,017 g d'hydrocarbure sont hydrogénés sans solvant en présence de 0,231 g Platine-Silicagel à 14 % de Platine. En 50 min, on fixe 446 cm 3 d'hydrogène pour une quantité théorique de 450 à 17 $^\circ$.

On obtient un échantillon (n_0^{20} = 1,4330) dont le spectre Infra-rouge est identique à celui d'un éthyl-cyclohexane de référence.

b) Conversion du vinyl-4-cyclohexène-1 (XIII)

Dans le réacteur de la figure 1, on introduit 95 g de catalyseur silicophosphorique, que l'on sèche à 250° pendant 1 h sous léger courant d'azote.

On fait couler ensuite sur le catalyseur à 250°, 40 cm³ de diène (XIII) à raison de 23 cm³/h, la température du catalyseur monte jusqu'à 270° lors du passage des 10 premiers centimètres cubes, puis redescend à 255°. Le catalysat liquide est jaune clair : il n'y a pas de dégagement gazeux.

Pendant 1 h à 250°, on fait ensuite passer un courant d'azote pour éliminer les polymères qui sortent du réacteur sous forme de liquide assez visqueux.

Puis toujours à la même vitesse de $23~\rm cm^3/h$, et à 250° on introduit $100~\rm cm^3$ en observant encore une montée de température jusqu'à 270° . Il n'y a pas de gaz, et le liquide sortant reste clair ; les derniers centimètres cubes sont introduits à la vitesse de $90~\rm cm^3/h$ pour nettoyer le catalyseur : le liquide sortant est en effet fortement coloré.

Sur les 140 g de diène (XIII) introduit, on recueille à la sortie du four 127 g, qui distillés sur une courte colonne Vigreux, donnent une fraction monomère : (la température dans le ballon à distiller atteint 200°)

$$Eb_{760} = 126-131^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4695$ Rendement = 62 g = 50 %

du liquide recueilli (= 44 % du diène introduit).

2e passage

Sur le même catalyseur, non changé, on fait passer à 250° , 58 g de la fraction précédente à la vitesse de $23~\rm cm^3/h$. La température ne monte qu'à 260° et il n'y a pas de dégagement gazeux.

On recueille à la sortie du réacteur 52 g de liquide coloré, qu'on sèche sur $\mathrm{Na_2SO_4}$ et distille à pression atmosphérique sur une courte colonne Vigreux, jusqu'à atteindre 200° dans le ballon. On isole ainsi une fraction monomère :

$$Eb_{760} = 126-131^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4650$ Rendement = 29 g = 50 %

de la fraction introduite = 22 % du vinyl-4-cyclohexène-1 de départ (XIII).

Analyse chromatographique

Cette fraction est analysée par chromatographie en phase vapeur sur $2\,\mathrm{m}$ de colonne au nitrate d'argent, à 56° : dans ces conditions, le diène restant n'est pas visible, car trop retenu, il y a cinq pics principaux dont les temps de rétention sont donnés dans le tableau XII.

Tableau XII

Gaz	Pression	Débit	Temp.	Temps (min, sec.)
Не	0.95 kg	0.1 l/h	56°	1.36 Ethyl-x-méthyl-y-cyclopentène 2.40 Ethyl cyclohene 4.40 Ethyl-benzène 6.10 Bicyclo (3.3.0) octène 10 Bicyclo (2.2.2) octène-2

Les trois derniers produits cités dans ce tableau ont été identifiés en injectant avec le mélange une petite quantité d'échantillon pur et en notant le pic qui augmente dans ces conditions.

Cette fraction est ensuite analysée sur 1 m de colonne de phtalate, et les temps de rétention sont indiqués dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Gaz	Pression	Débit	Temp.	Temps (min. sec)
Не	0.95	1,51/h	126°	4.20 Méthyl éthyl cyclopentane 5.25 Vinylcyclohexène 6.50 Bicyclo (3.3.0) octène.2 (VIII) Bicyclo (2.2.2) octène.2 (I) 8.40 Ethyl-benzène

La séparation de tous ces produits est loin d'être totale. On peut cependant avoir une idée des pourcentages respectifs des produits dans le mélange, en estimant l'aire des différents pics.

On obtient le pourcentage du diène restant, à partir du chromatogramme sur colonne de phtalate, puis on évalue ensuite sur les colonnes au nitrate d'argent, les teneurs des autres constituants. On trouve les résultats suivants :

Vinyl-4-cyclohexène-1 (XIII)	18 %
Ethyl-benzène	27 %
Méthyl-éthylcyclopentène	13 %
Ethyl-cyclohexène	25 %
Bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII)	15 %
Bicyclo (2.2.2) octène-2 (I)	2 %

De par leur temps de rétention, sur AgNO₃ les constituants non identifiés ne peuvent être saturés.

Préparation de l'éthyl-1-cyclohexène (XV)

Dans un ballon tricol de 3 litres avec agitateur, réfrigérant et ampoule, on fait réagir 216 g (2 moles) de bromure d'éthyle sur 55 g de magnésium dans $500\,\mathrm{cm}^3$ d'éther anhydre.

Après fin de réaction, on fait couler 200 g de cyclohexanone, diluée par $200~\rm cm^3$ d'éther anhydre, en refroidissant dans la glace. Cette addition dure 1 h 1/2, et on décompose le complexe magnésien, en le versant peu à peu dans une solution glacée saturée de $\rm NH_u$ Cl.

La couche éthérée d'éthyl-1-cyclohexanol-1 est lavé avec HCl dilué, puis distillé à pression atmosphérique pour éliminer l'éther.

L'alcool tertiaire brut obtenu est deshydraté par ébullition à 120° avec 20~g d'HKSO $_{4}$ et $2~cm^3$ d'H $_2$ SO $_4$, on veille à ce que la température des vapeurs reste inférieure à 100° sauf à la fin de la distillation, où on monte à 130° .

L'eau est décantée, la couche organique lavée à la potasse diluée, puis à l'eau distillée et séchée $48\,\mathrm{h}$ sur Na $_2\mathrm{SO}_\mathrm{u}$. On recueille $164\,\mathrm{g}$ d'oléfine brute (Rendement = $76\,\%$).

La distillation sur colonne à reflux, fournit 133 g d'éthyl-1-cyclohexène pur (XV) :

$$Eb_{760} = 133-134^{\circ}$$
 $n_0^{20} = 1.4571$ Rendement = 60 %

A 56°, dans les conditions du tableau XII, le temps de rétention de cette oléfine est identique à celui d'un des hydrocarbures du mélange provenant de la conversion du vinyl-4-cyclohexène (XIII) mais ne disposant pas des autres éthyl-cyclohexènes, il est impossible de définir exactement la position de la double liaison.

c) Etude des produits de dismutation

1) Hydrogénation catalytique

Elle apporte une preuve à la présence d'éthyl-cyclohexène (XV) dans le mélange et confirme le dosage des constituants.

On hydrogène 28 g de fraction monomère, sur un catalyseur Platine-Silicagel à 14 % de Platine, sans solvant. A $16 ^\circ$, on fixe avec arrêt très net $6,105 \ l$ d'hydrogène.

Si le mélange a la constitution indiquée précédemment, on n'hydrogène en fait que 20,5 g de fraction ; l'éthyl benzène (XIV) restant inaltéré dans les conditions de l'hydrogénation.

Ces 20,5 g contiennent:

5,5 g de diène (masse moléculaire 108) 15,0 g d'oléfines (masse moléculaire≃108) La quantité théorique d'hydrogène à fixer est donc de 5,540 l d'où une différence de 10 % sur le volume effectivement obtenu.

Sur une colonne (h : 4,46 cm, diamètre : 19 mm) remplie de silice Silgelac (AF NoR 20-22) préalablement séchée au four à moufles à $350-370^\circ$ (14 % d'eau), on percole 27 g de fraction hydrogénée. On recueille 16 g d'une fraction :

$$n_0^{20} = 1.4325$$

ne contenant plus d'hydrocarbure aromatique (chromatographie sur colonne de phtalate) ni d'oléfines (chromatographie sur $Ag\ NO_3$) et comprenant du bicyclo (3.3.0) octane (IX), bicyclo (2.2.2) octane, éthyl-cyclohexane et méthyl-éthyl cyclopentane (2 pics).

2) Deshydrogénation sur Platine Alumine

Dans un réacteur garni de $22~\rm cm^3$ de catalyseur Platine-Alumine à 1 % de platine (voir partie expérimentale du chap. V \circ 2) on fait passer à 315° 10 g du mélange d'hydrocarbures obtenu par la percolation sur gel de silice, à la vitesse de $9,5~\rm cm^3/h$.

Après passage de 4 cm³, le catalyseur dont l'activité diminue nettement est régénéré par un courant d'oxygène à 250° pendant 4 h, puis après purge de quelques minutes à l'azote purifié, par un courant d'hydrogène à 250° pendant 6 h.

L'analyse des catalysats est faite sur 2 m de colonne de dinonyl phtalate dans les conditions déjà décrites. Le pic de l'éthyl-cyclohexane diminue nettement, et il y a apparition d'éthyl benzène (XIV).

3) Deshydrogénation sur catalyseur Platine-Silice-Alumine

Le réacteur utilisé précédemment est garni de catalyseur-Platine-Silice-Alumine [25] à 1,6 % de Platine. Le support silice alumine est industriel, pastillé, contenant 6 % d'alumine et 2 % d'eau ; il est broyé et tamisé (tamis 20-21) et imprégné comme le catalyseur Platine-Alumine.

Après régénération du catalyseur (5 g) par un courant d'oxygène à 250° pendant 3 h, puis d'hydrogène pendant 2 h, on fait passer à la vitesse de 7 cm³/h, une fraction contenant les deux produits non identifiés, du bicyclo (3.3.0) octane (IX) et un peu d'éthyl-cyclohexane. La température est de 305°. L'empoisonnement du catalyseur est beaucoup moins rapide, et l'analyse par chromatographie en phase vapeur révèle 2 pics supplémentaires ayant le même temps de rétention que les para et méta xylènes et l'orthoxylène. Il apparaît deux autres petits pics qui sont sans doute des produits d'hydrogénolyse.

Les faibles quantités de produits dont nous disposions nous ont empéché de faire une étude plus quantitative de cette réaction en isolant les produits formés et en enregistrant les spectres Infra-rouge, la complexité du mélange et les points d'ébullition très proches nécessitant des quantités importantes d'hydrocarbures.

CONCLUSION

L'isomérisation en phase vapeur sur un catalyseur silicophosphorique, d'oléfines bicycliques en $\rm C_8H_{12}$ a permis de reconnaître les stabilités relatives de ces hydrocarbures à la température de 250°C.

Une première partie de cette étude est consacrée à l'isomérisation en phase vapeur du cyclohexène, sur une alumine activée et sur le catalyseur silicophosphorique ; la comparaison des résultats est nettement en faveur de ce dernier qui isomérise, à un taux important le cyclohexène en méthyl-4-cyclopentène la réaction étant d'ordre cinétique unité par rapport au cyclohexène.

Dans une deuxième partie nous avons étudié l'iosmérisation en phase vapeur, à pression atmosphérique, du bicyclo (2.2.2) octène-2 (1), du méthylène-2-bicyclo (2.2.1) heptane (III) et du méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-5 (V). Ces trois oléfines s'isomérisent en des mélanges qualitativement identiques, contenant un peu de bicyclo (2.2.2) octène-2 (I), une fraction peu importante de trois isomères, et surtout du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII). Le bicyclo (3.2.1) octène-2 (II) n'est qu'un intermédiaire. L'isomérisation en phase liquide du norcamphène (III), sur le catalyseur silicophosphorique, termine cette deuxième partie : elle permet d'obtenir en plus grande quantité les trois autres isomères qui sont le méthyl-1-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (VII), le méthyl-2-bicyclo (2.2.1) heptène-2 (IV) et le méthyl-1-tricyclo (2.2.1.0^{2.6}) heptane (XII).

Ces résultats ont été complétés dans la troisième partie qui traite de la conversion du vinyl-4-cyclohexène-1 (XIII). Cet hydrocarbure diénique que nous avons préparé très pur, a été soumis à 250°C à l'action du même catalyseur : si les réactions de polymérisation et de transfert d'hydrogène sont les plus importantes, on obtient cependant deux produits de cycloisomérisation ; un peu de bicyclo (2.2.2) octène-2 (I), et du bicyclo (3.3.0) octène-2 (VIII) ce qui confirme les résultats de la partie précédente.

La complexité des mélanges d'hydrocarbures obtenus nous a conduit à faire grand usage de la chromatographie en phase gaz qui, associée à une installation de distillation efficace rend possible l'analyse de ces isomères dont les propriétés chimiques sont trop semblables pour pouvoir être utilisées à leur identification. Toutes les oléfines isolées ont été identifiées par comparaison de leur spectre d'absorption Infra-rouge avec celui d'échantillons purs de synthèse, les constantes physiques usuelles étant trop voisines pour pouvoir seules être utilisées.

Ce passage au système bicyclo (3.3.0) octanique n'est pas expliquable dans la théorie de l'ion carbonium par le mécanisme classique de Wagner-Meerwein et il faut supposer soit un saut d'hydrure entre deux atomes de

carbone en β , soit la formation intermédiaire d'un ion non classique du type nortricyclonium.

Comme les oléfines que nous avons isomérisées représentent à un groupe gem-dimethyl près une structure terpénique, cette stabilité du bicy-clo (3.3.0) octène-2 est susceptible d'être utile à l'étude des produits naturels dont le passage sur catalyseur acide fournit des mélanges très complexes d'isomères ou pourrait exister le squelette du bicyclo (3.3.0) octane.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. ADKINS, A.K. ROEBUK, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 4041.
- [2] K. ALDER, Ber. 1955, & , 144.
- [3] K. ALDER, G. STEIN, Ann. 514, 197, 205.
- [4] W. BAILEY, W. LAWSON, J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 1444.
- [5] J. BARRETT, R.P. LINSTEAD, J. Chem. Soc. 1936, 611.
- [6] S. BECKMANN, R. SCHABER, Ann. 1954, 585, 154.
- [7] J. BLASDALE, J. Amer. Chem. Soc. 1901, 23, 162.
- [8] F. CIAPETTA, C.J. PLANK, Catalysis, Reinhold Corp. New-York 1954, T.I, p. 344.
- [9] A.C. COPE, P.E. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 1645.
- [10] G. DAMKOHLER, Die Chemie Ingenieur, Eucken, Leipzig 1937, vol 3 p. 386.
- [11] W. von E. DOERING, M. FARBER, J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 1514.
- [12] G. DUPONT, R. DULOU, P. NAFFA, G. OURISSON, Bull. Soc. Chim. 1954, 1074.
- [13] G. DUPONT (dans V. GRIGNARD. Traité de Chimie Organique), Cycles et noyaux complexes homogènes. Masson et C°, Paris 1949, p. 43.
- [14] G. EGLOFF, Physical Constants of Hydrocarbons Reinhold Corp. New-York 1939.
- [15] R. GRANGER, P. NAU, Mme J. NAU, Bull. Soc. Chim. 1958, 531 et 1441.
- [16] S. HINDIN, S.W. WELLER, Advances in Catalysis Academic Press Inc. New-York 1957, T. IX, p. 70.
- [17] HUANG MINLON, J. Amer. Chem. Soc. 1946, 68, 2487.
- [18] V.N. IPATIEFF, U.S. Patent 1993513, 2018066, 2020649, 2057433, 2060871.
- [19] V.N. IPATIEFF, J.E. GERMAIN, W.W. THOMPSON, H. PINES, J. Org. Chem. 1952, 17, 272.
- [20] V.I. KOMAREWSKY, J. RING, G. MEDIN, A. VERLEY, Chim. et Ind. 1953, 70, 1074.
- [21] S. LEBEDEW, N. SKAWRONSKAJA, Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva 1911, 43, 1126.

- [22] S. LEBEDEW, N. SKAWRONSKAJA, Chem. Zbl. 1912, 1, 1440.
- [23] R.P. LINSTEAD, M. MEADE, J. Chem. Soc. 1934, 944.
- [24] M. Yu. LUKINA, S. ZOTOVA, B.A. KAZANSKII, Chem. Abstr. 1959, 53, 6055.
- [25] R. MAUREL, These Lille 1959.
- [26] R. MAUREL, J.E. GERMAIN, C.R. Acad. Sci. 1960, 251, 2551.
- [27] V.M. MICOVIC, Organic Syntheses, J. Wiley and Sons, New-York 1948 Collective Volume II, p. 265.
- [28] M.S. NEWMAN, YUEHLING TIEN YU, J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 507.
- [29] J. PAASIVIRTA, Suomen Kemistil. 1958, 31 B, 115.
- [30] L. PARFRAY, Bull. Soc. Chim. 1940, 123.
- [31] H. PINES, R.C. OLBERG, V.N. IPATIEFF, J. Amer. Chem. Soc. 1948, 70, 533.
- [32] V. PRELOG, Experientia 1957, Suppl. 7, 261.
- [33] P. von RAGUE SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 1700.
- [34] J.D. ROBERTS, C.C. LEE, W. SAUNDERS, Jr. J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 4501.
- [35] RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, Brevet Fr. 1 135 423.
- [36] R.E. SCHAAD, Chemistry of Petroleum Hydrocarbons Reinhold Corp. New-York 1955, T.3 p. 232.
- [37] R.L. SHRINER, R. FUSON, The Systematic Identification of Organic Compounds 3° Edition J. WILEY and Sons, New-York 1948, p. 170.
- [38] P.G. STEVENS, S.C. SPALDING, Jr. J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 1687.
- [39] F. TIEMANN, F. SEMMLER, Ber. 1893, 26, 2724.
- [40] F. TIEMANN, Ber. 1900, 33, 3711.
- [41] J.G. TRAYNHAM, R. OLECHOWSKI, J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 571.
- [42] J.G. TRAYNHAM, M.F. SEHNERT, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 4024.
- [43] H.M. WALBORSKY, D.F. LONCRINI, J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 5396.
- [44] H.M. WALBORSKY, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 3246.
- [45] O. WALLACH, Ann. 1902, 114, 324.
- [46] W.C. WILDMAN, D.R. SAUNDERS, Jr. J. Amer. Chem. Soc. 1954, 76, 946.
- [47] N.D. ZELINSKII, B.A. KAZANSKII, A.F. PLATE, Ber. 1933, 66, 1415.
- [48] N.D. ZELINSKII, R.V. LEWINA, Ann. 1929, 476, 63.

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

POLARIMETRIE EN INFRA-ROUGE

Vu et approuvé : Lille, le 29 Avril 1961 Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, H. LEFEBVRE

Vu et permis d'imprimer Lille, le 4 Mai 1961 Le Recteur de l'Académie de Lille, G. DEBEYRE

