

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis reconnaissante à Monsieur le Professeur GERMAIN de m'avoir permis d'entrer dans ce Service.

Que Monsieur le Professeur MAUREL, qui a inspiré et dirigé ce travail trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur BLANCHARD qui a bien voulu discuter et juger ce travail en ce jour et durant toute cette année.

A Monsieur A. THULLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, qui a fait effectuer les spectres de résonance magnétique nucléaire, je tiens à adresser mes vifs remerciements.

Ceux-ci sont aussi acquis à mes camarades de Laboratoire, et particulièrement à Monsieur GUISET, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.



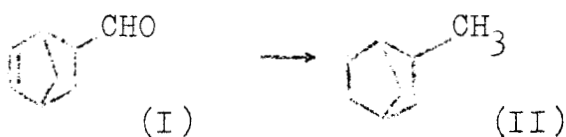


## INTRODUCTION

---

Au cours de cette année de travail consacrée à l'étude de l'isomérisation de quelques hydrocarbures bicycliques sur le catalyseur cobalt-alumine, nous nous sommes fixé plusieurs objectifs.

En premier lieu, nous avons voulu préciser l'identité des divers isomères ou épimères (endo, exo) que l'on peut rencontrer dans la série du bicyclo [2.2.1] heptane ; actuellement, en effet, grâce aux colonnes capillaires, la chromatographie en phase gaz les sépare sans peine. Nous avons donc repris une série de réactions qui conduisent du formyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (I) au méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane (II)



en précisant la stéréochimie des produits intermédiaires par rapport aux produits de départ et d'arrivée.

En second lieu, nous désirions étudier l'isomérisation du norcamphène sur le catalyseur cobalt-alumine. Sur catalyseur basique, cette même réaction est accompagnée d'une isomérisation du squelette et de dismutation (1). Il était intéressant de voir l'effet du catalyseur au cobalt qui, habituellement (2) permet d'éviter ces réactions secondaires.

Enfin, nous voulions appliquer le même traitement à l'homologue supérieur du norcamphène : le méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [ 2.2.1 ] heptane (III) dans le but d'étudier les équilibres d'isomérisation correspondants et d'obtenir éventuellement le santène (XIV)



Les résultats des expériences correspondantes seront exposés en trois chapitres.

- chapitre I. : Synthèses dans la série du méthyl-2 bicyclo [ 2.2.1 ] heptane

- chapitre II : Isomérisation sur Cobalt-alumine des oléfines de la série du méthyl-2 bicyclo [ 2.2.1 ] heptane.

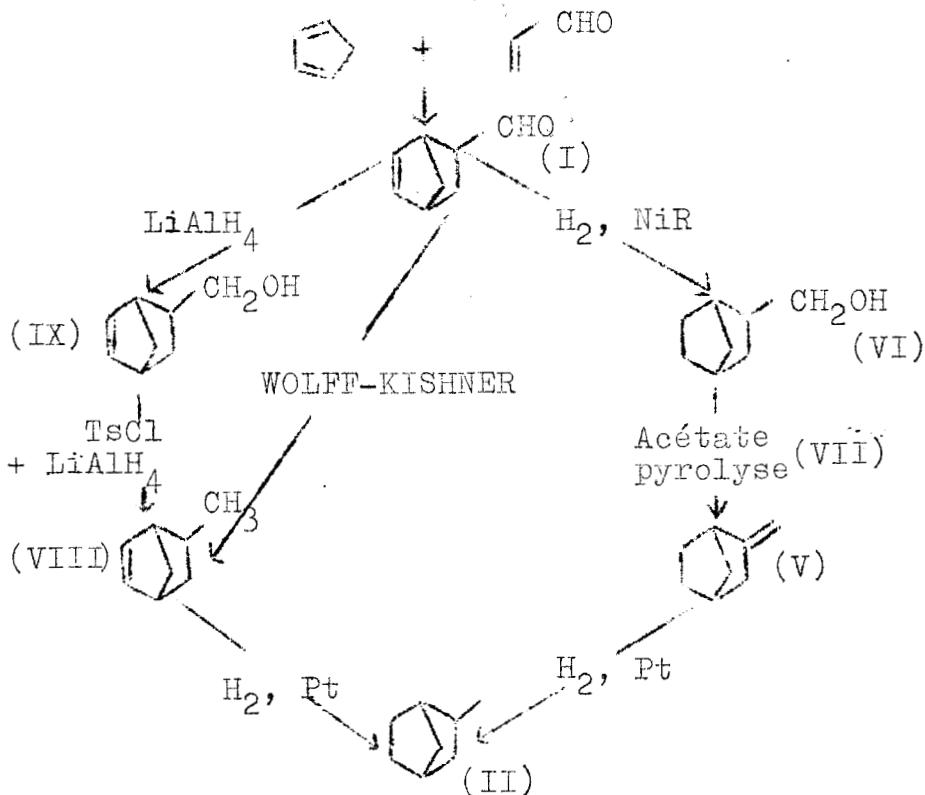
- chapitre III : Isomérisation du méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [ 2.2.1 ] heptane.

CHAPITRE I

SYNTHESES DANS LA SERIE  
DU METHYL-2 BICYCLO [2.2.1] HEPTANE

I SCHEMA GENERAL DES REACTIONS EFFECTUEES

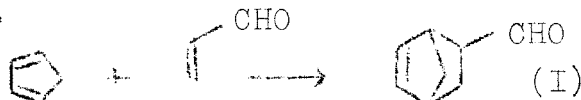
Afin de préciser la stéréochimie des composés intermédiaires, nous sommes passés de l'aldéhyde (I) (formyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5) à l'hydrocarbure saturé (II) (méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane) par trois séries de réactions, selon le schéma ci-dessous.



TABEAU I

II SYNTHÈSE DU FORMYL-2 BICYCLO 2.2.1 HEPTÈNE-5 (I)

La synthèse a été effectuée d'après DIELS et ALDER (3, 4) à partir de l'acroleïne et du cyclopentadiène.



Ces auteurs (3) prétendent avoir obtenu l'aldéhyde endo, caractérisé par son point d'ébullition : 70 - 72° sous 20 mm.

La même préparation a été effectuée par ZELINSKY et KAZANSKII (6) et par BELIKOVA et PLATE (7, 8) qui donnent les constantes suivantes.

ZELINSKII (6)

$Eb/_{20}$  : 58 - 59°  
 $d_4^{19}$  : 1,0227  
 $n_D^{19}$  : 1,4886

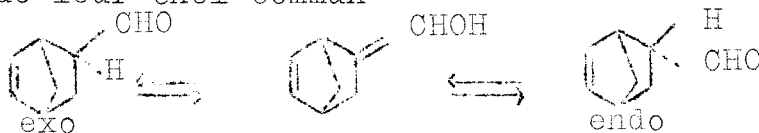
BELIKOVA (7)

$Eb/6$  : 52°4  
 $n_D^{20}$  : 1,4883

Le produit que nous avons obtenu ( $Eb/_{12} = 65^\circ$ ) en suivant le même mode opératoire présente trois pics en chromatographie sur colonne capillaire de squalane (fig. 1).

Le troisième pic est donné par le dicyclopentadiène, qui n'est pas séparable des autres produits par distillation.

Les deux autres, seront désignés, dans l'ordre de passage par (I-1) et (I-2). Ils sont en pourcentage sensiblement constant dans les diverses synthèses (20 % de (I-1), 80 % de (I-2). Ils se transforment l'un dans l'autre en milieu basique pour donner un mélange contenant à peu près 50 % de chacun. Ce serait donc les deux aldéhydes épimères qui s'équilibreraient par l'intermédiaire de leur énol commun



Nous les avons isolés dans un bon état de pureté (96 à 97 %) par chromatographie préparative : le second à partir du produit brut de synthèse diénique qui en contient 80 % (fig. 2, 1) et le premier à partir du mélange équilibré par la potasse (fig. 2, 2)

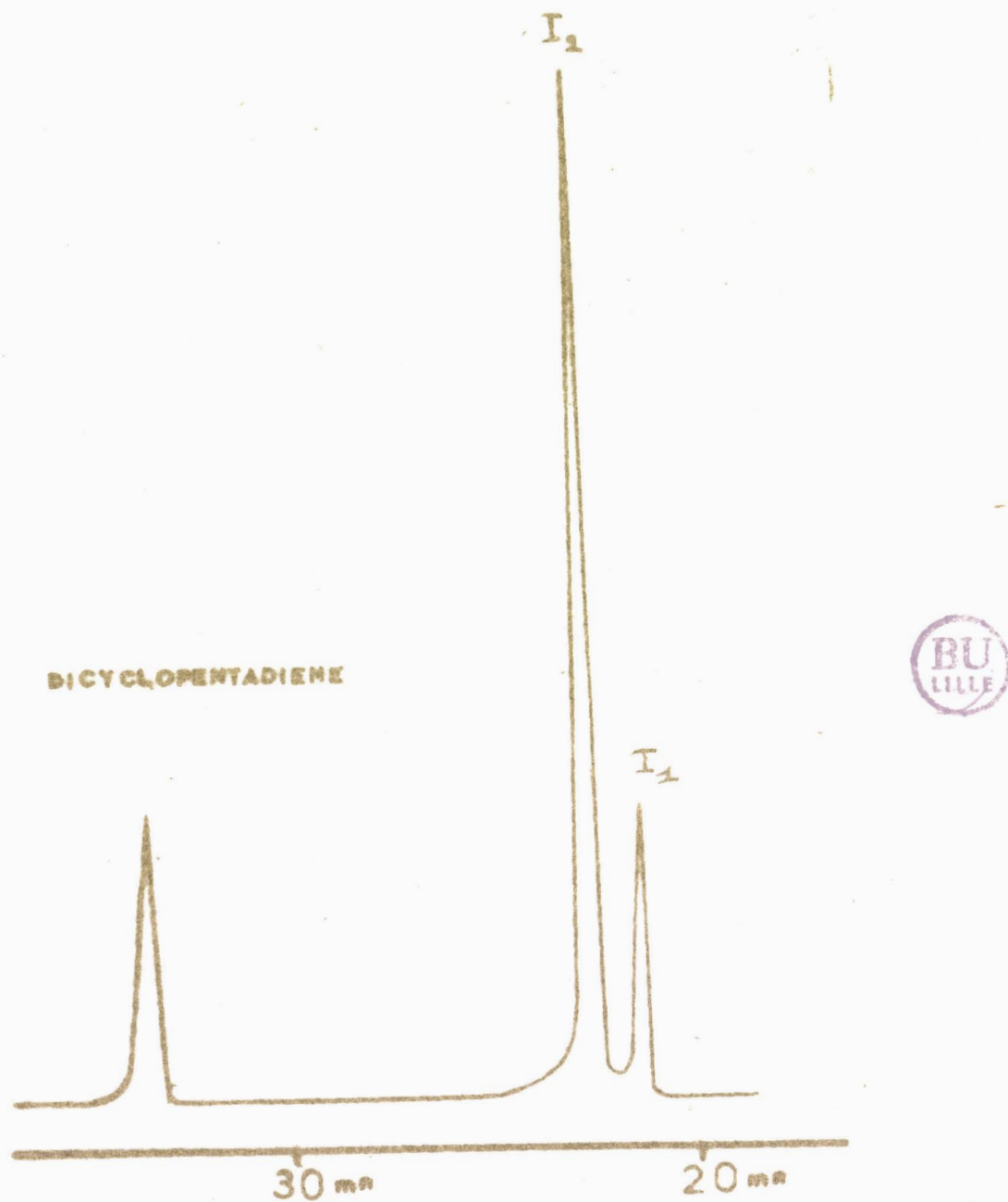


Figure 1- Chromatogramme sur colonne capillaire de squalane du produit brut des synthèses diéniques (Formyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptène-5).







Figure 2 - Type de chromatogramme obtenu à partir de (I), à la chromatographie préparative :

2-1	pour l'isolement de	$I_2$
2-2	"	"
	"	"
	"	$I_1$



Toutes leurs propriétés (voir ci-dessous) montrent bien qu'il s'agit des deux aldéhydes épimères, mais ne nous ont pas permis de leur attribuer avec certitude la configuration endo et exo.

Constantes physiques :

(I-1)	$E_b/_{10}$ : 55°C	(I-2)	$E_b/_{10}$ : 59°C
	$n_D^{20}$ : 1,4892		$n_D^{20}$ : 1,4918
	$d_4^{20}$ : 1,03357		$d_4^{20}$ : 1,0385
	Semicarbazones (21)	F	: 15°C

Les deux isomères (I-1) et (I-2) donnent tous les deux une semicarbazone cristallisée dont le point de fusion initial, 147°C pour (I-1) et 135°C pour (I-2), augmente d'abord par recristallisation jusqu'à 157°C pour (I-1) et 166°C pour (I-2) puis diminue jusqu'à 152°C pour les deux.

L'analyse nous a toujours donné une teneur en azote nettement trop faible.

(I-1) Calculé %	: N 23,4	(I-2) Calculé %	: N 23,4
Trouvé	: 21,97	Trouvé	: 21,28
	21,94		21,05

Nous ignorons la cause de ces anomalies.

Ultra-Violet :

Le spectre d'absorption dans l'ultra-violet présente un maximum d'absorption à 295 m $\mu$  pour (I-1) et 292 m $\mu$  pour (I-2), ce qui correspond bien à l'absorption de C = O dans les deux cas.

Plusieurs mesures effectuées en solution dans l'alcool ont fait apparaître la non reproductibilité du coefficient d'absorption moléculaire  $\epsilon = 183$  pour (I-1) ; 78 <  $\epsilon$  < 91 pour (I-2).

Infra-Rouge :

Les deux spectres sont différents (figure 3), spécialement dans la région de 900 à 1400  $\text{cm}^{-1}$ , mais on retrouve dans chacun les fréquences de vibration que l'on attend pour ces molécules.

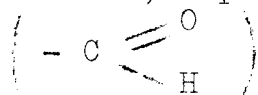
TABLEAU 2

	(I-1)	(I-2)	Litt : (15) Bellamy
$\nu$ (C-H) éthylénique	3040 cm <sup>-1</sup>	3030 cm <sup>-1</sup>	p. 43
$\nu$ (C-H) aldéhyde	2810 2700	2800 2700	p. 156
$\nu$ (C=O)	1720-1715	1710-1705	p. 155
$\nu$ (C=C)	1570	1570	p. 36
$\delta$ (C-H) perpendiculaire	730	730	p. 48

Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres de Résonance magnétique\* sont difficilement interprétables en totalité. On y remarque toutefois (fig. 4) :

Un pic correspondant à 1 Hydrogène à  $\tau = 0,25$  pour (I-1) et  $\tau = 0,60$  pour (I-2)



Un massif à structure fine, incomplètement résolue correspondant à deux protons vinyliques :  $\tau = 3,90$  pour (I-1) et  $\tau$  compris entre 3,70 et 4,10 pour (I-2).

Le reste du spectre, sauf quelques raies faibles dues à des impuretés forme un massif compliqué d'intensité correspondant à 7 hydrogènes pour  $\tau$  compris entre 7 et 9.

Le blindage relatif du proton aldéhydique de (I-2) :  $\tau = 0,60$  contre 0,25 pour (I-1), pourrait être dû à l'effet de la double liaison sur le groupement aldéhyde endo.

D'autre part, les protons vinyliques de (I-1) sont quasiment équivalents tandis qu'ils semblent présenter une différence dans (I-2)  $\Delta \tau = 0,3$ . Cette différence



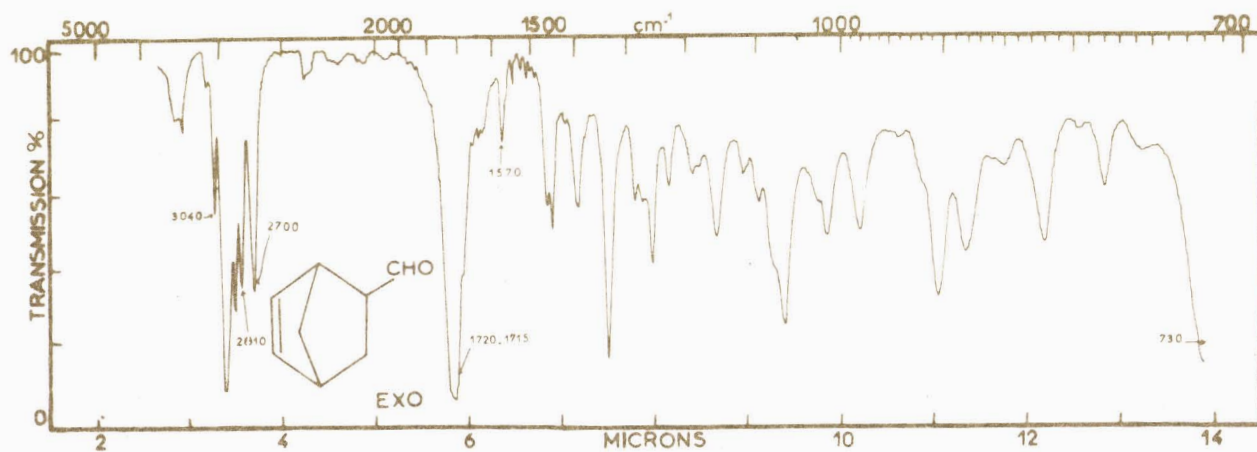
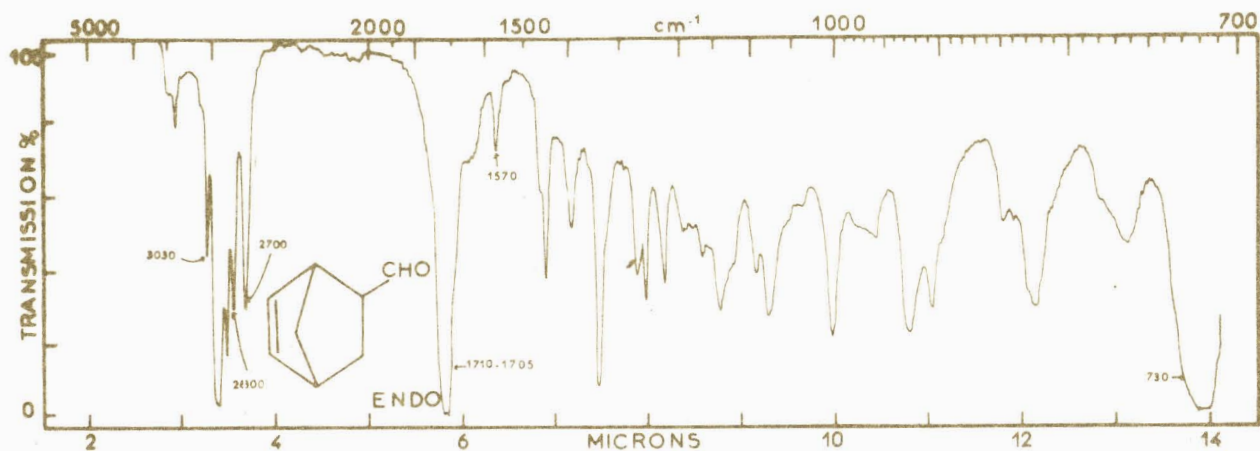


Figure 3 - Spectres Infra-rouge des deux épimères I ( formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5)



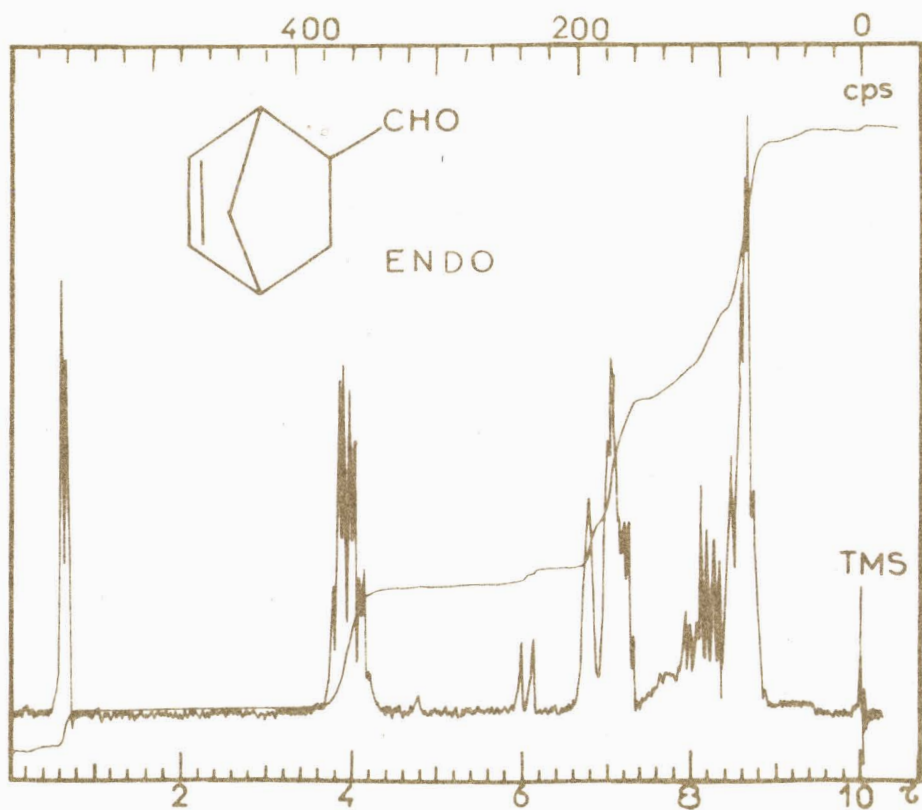
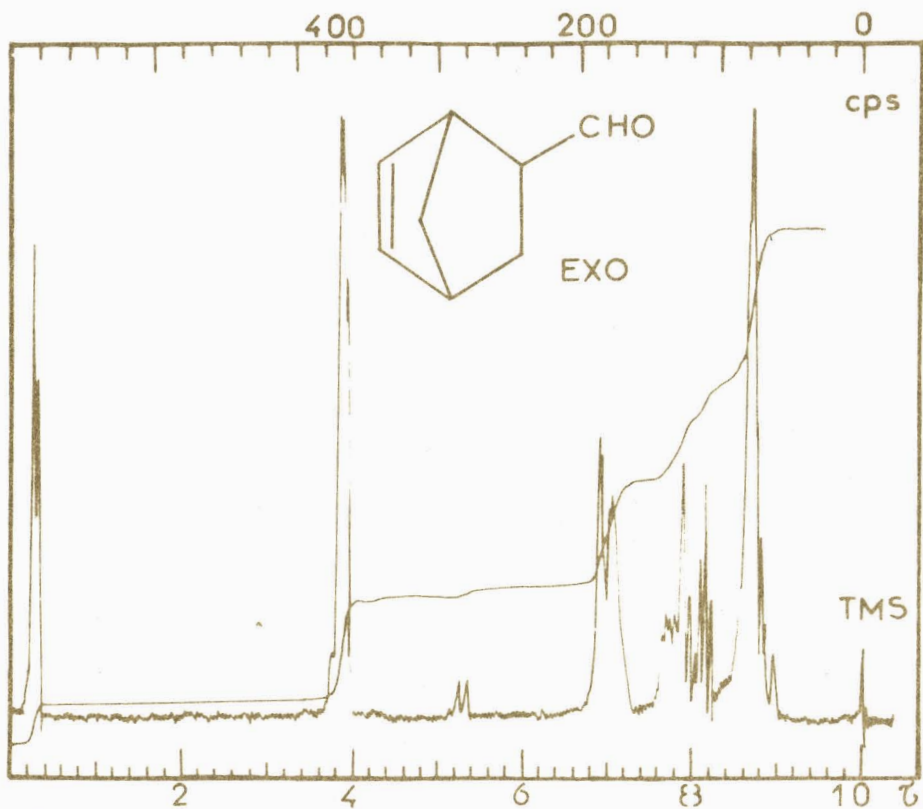


Figure 4 - Spectres de résonance magnétique nucléaire des deux isomères I  
( formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5)



pourrait être due à l'effet de blindage exercé par le groupement aldéhyde endo sur le proton vinylique en position 6.

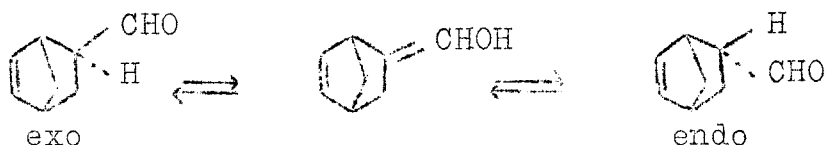
On a ainsi deux présomptions pour attribuer à (I-2) la configuration endo

Equilibre endo  $\rightleftharpoons$  exo :

L'introduction de l'aldéhyde initial (80 % (I-2), 20 % (I-1) ) en milieu basique (potasse alcoolique) donne un mélange à 50 % de (I-1) 50 % de (I-2).

De même chacun des aldéhydes purs nous donne après passage en ce même milieu basique le mélange dans les mêmes proportions.

Cette réaction (I-1)  $\rightleftharpoons$  (I-2) montre bien qu'il s'agit de deux épimères :

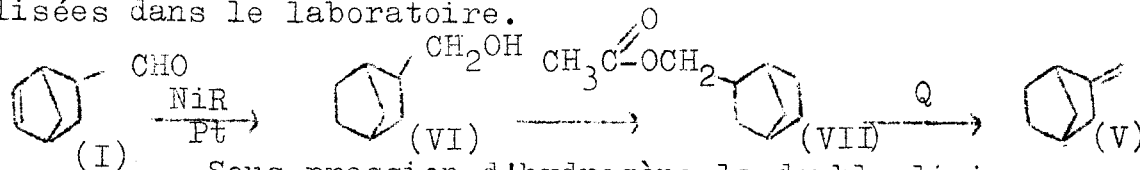


\* Nous remercions vivement Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen qui a bien voulu faire effectuer nos spectres de R. M. N.

III METHYLENE-2 BICYCLO [ 2.2.1 ] HEPTANE (V)



Cet hydrocarbure a été préparé d'après (8) par la suite des réactions ci-dessous, maintes fois utilisées dans le laboratoire.



Sous pression d'hydrogène la double liaison de (I) se sature d'emblée à froid avec un fort échauffement mais la fonction aldéhyde ne commence à s'hydrogéner que vers 100°.



L'alcool (VI) présente les constantes suivantes :

Eb/11	: 103° C	litt (9)	: Eb/14	: 93,5° endo
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	: 1,4910		Eb/11	: 89° - 90° exo
		litt (10)	: Eb/14	: 97° C
			n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	: 1,4930

L'analyse chromatographique sur squalane (fig. 5) montre les deux isomères, peu séparés, que nous désignerons par (VI-1) et (VI-2).

Si le catalyseur n'est pas épimérisant, le pourcentage des épimères de (I) et de (VI) doit être le même et la configuration de (VI-1), le moins abondant, est celle de (I-1).

Mais il se pourrait que le Nickel de Raney soit basique et épimérise les aldéhydes. Les configurations de (VI-1) et (VI-2) pourraient être vérifiées par hydrogénation sur Platine de l'alcool insaturé (IX) de même squelette dont les isomères (IX-1) et (IX-2) ont été identifiés.

L'alcool est transformé en acétate (VII) par chauffage avec de l'anhydride acétique :

Eb/760	: 198° C	litt(11)	: Eb/13	: 103°-104° C
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	: 1,4940			

Nous n'avons pas réussi à séparer les deux isomères de (VII) par chromatographie sur colonne de squalane, de poly propylène glycol ou de silicone.

Le norcamphène (V) obtenu par pyrolyse de l'acétate (VII) est identifié par son temps de rétention sur colonne capillaire de squalane : 19 mn 20 s et par ses constantes physiques.

Eb/760	: 124° C	litt (10)	: Eb/755	: 123° C
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	: 1,4740		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	: 1,4720



Figure 5 - Chromatogramme de l'alcool VI (hydroxy-méthyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptane) sur colonne capillaire de squalane.

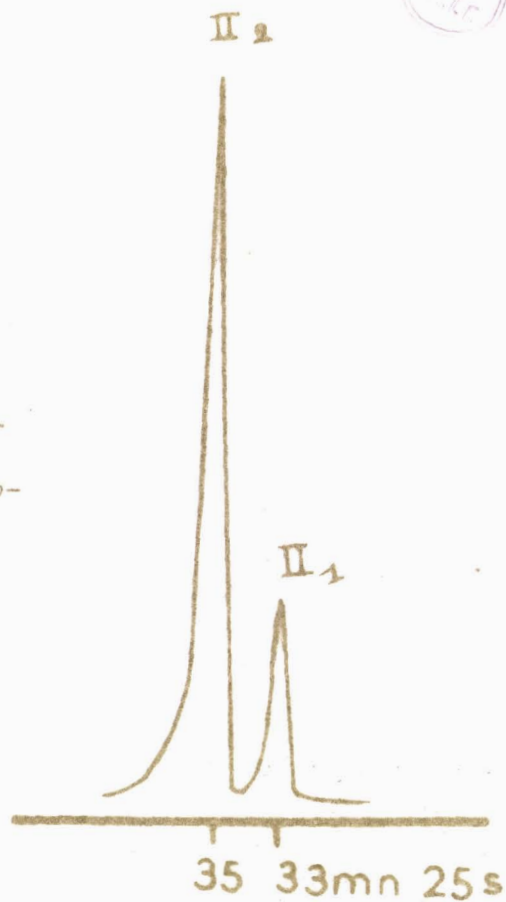


Figure 6 - Chromatogramme sur colonne capillaire de squalane des isomères du méthyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptane II obtenu par hydrogénation du norcamphène (T°=60°).





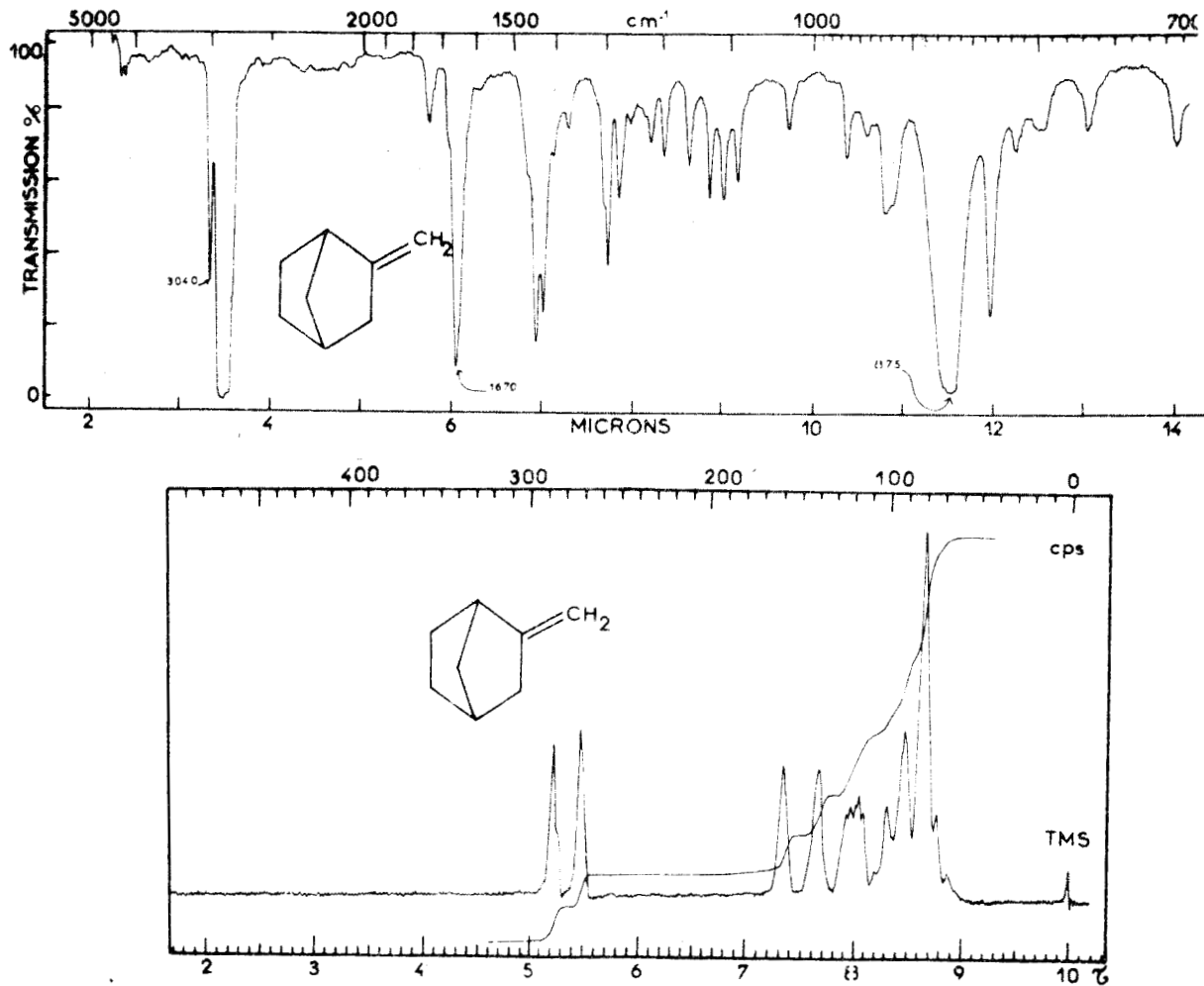


Figure 7 - Spectres du norcamphène de synthèse  
 7-1 spectre Infra-rouge  
 7-2 spectre de résonance magnétique nucléaire.





La position des raies caractéristiques d'absorption dans l'infra-rouge (fig. 8) est :

$\nu$ C-H éthylénique	3035 $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ C=C	1570 $\text{cm}^{-1}$
$\delta$ =CH <sub>2</sub>	720 $\text{cm}^{-1}$

La chromatographie du produit obtenu à partir d'un aldéhyde à 80 % de (I-2) (fig. 9-1) montre deux pics très proches d'importance égale (fig. 9-2).

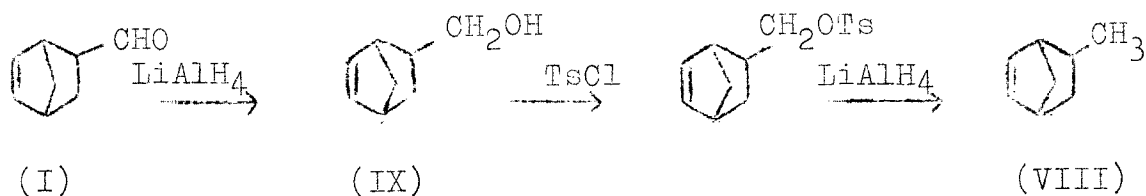
Les deux isomères étant dans le même rapport que les deux aldéhydes à l'équilibre d'épimérisation, il semble que (I) s'épimérise au cours de la réaction.

Pour essayer d'éviter cette épimérisation, nous avons fait la semicarbazone de l'aldéhyde brut à (20 % de (I-1)). Celle-ci a été ensuite décomposée par la potasse dans les mêmes conditions que l'hydrazone.

Nous avons ainsi obtenu un produit (VIII) légèrement plus pauvre en (VIII-1) que le précédent (fig. 9-3) mais dont la composition s'écarte trop de celle de l'aldéhyde de départ (fig. 9-1) pour que l'on puisse relier la stéréochimie de (VIII-1) à celle de (I-1) par cette seule expérience.

Ces réactions de WOLFF KISHNER ne sont donc pas stéréospécifiques.

b) Une deuxième méthode basée sur les travaux de BERSON (13), H. KWART, L. J. MILLER (14) nous a donné un moyen stéréospécifique pour passer de (I) à (VIII)



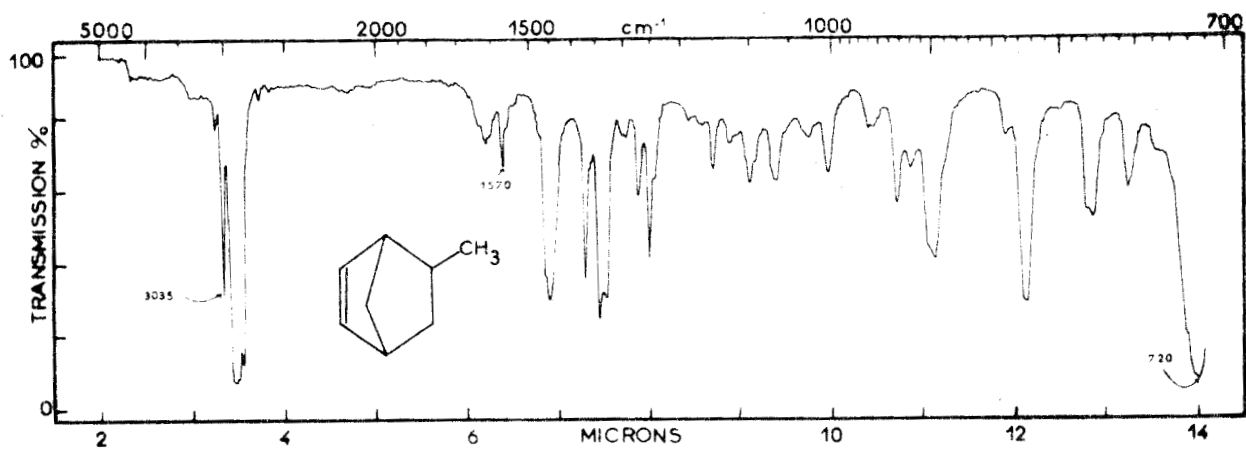


Figure 8 - Spectre Infra-rouge du méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5 (VIII)



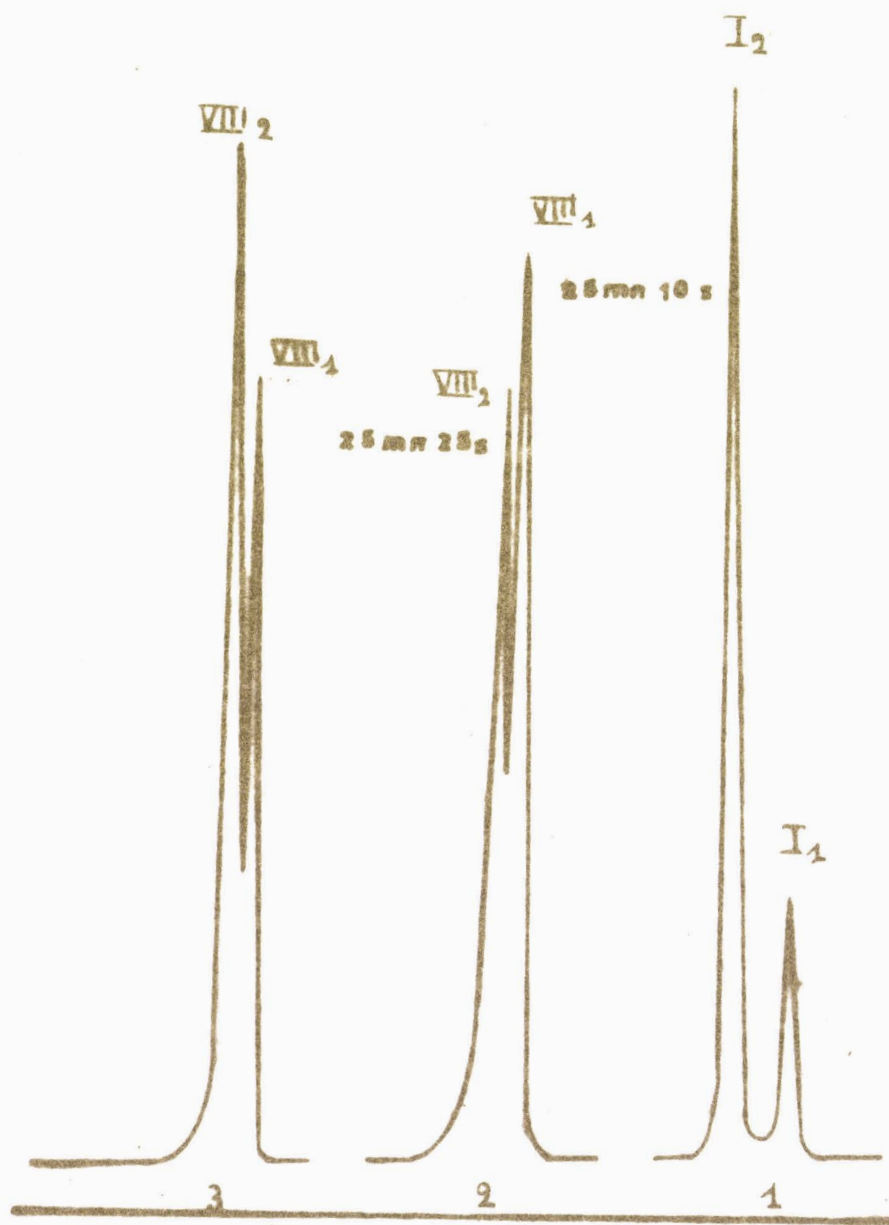


Figure 9 - Chromatogramme du méthyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptène-5 VIII  
 9-1 aldéhyde I de départ  
 9-2 oléfine VIII préparée selon Huang Minlon  
 9-3 oléfine VIII par réduction de la sémicarbazone de I





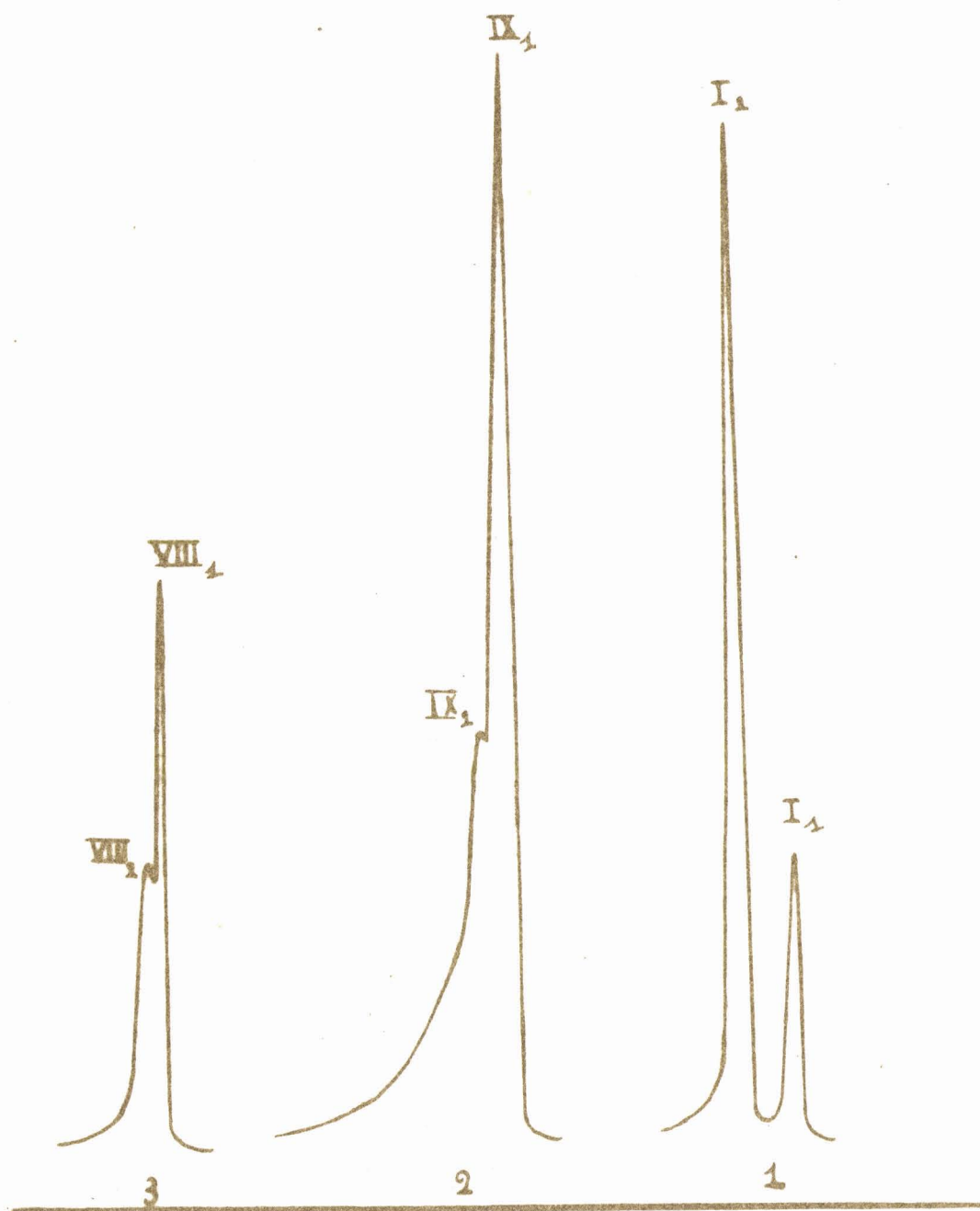


Figure 10 - Chromatogramme des produits rencontrés lors de la synthèse  
Berson 10-1 aldéhyde I brut  
10-2 alcool IX 1, IX 2  
10-3 oléfine VIII 1, VIII 2.





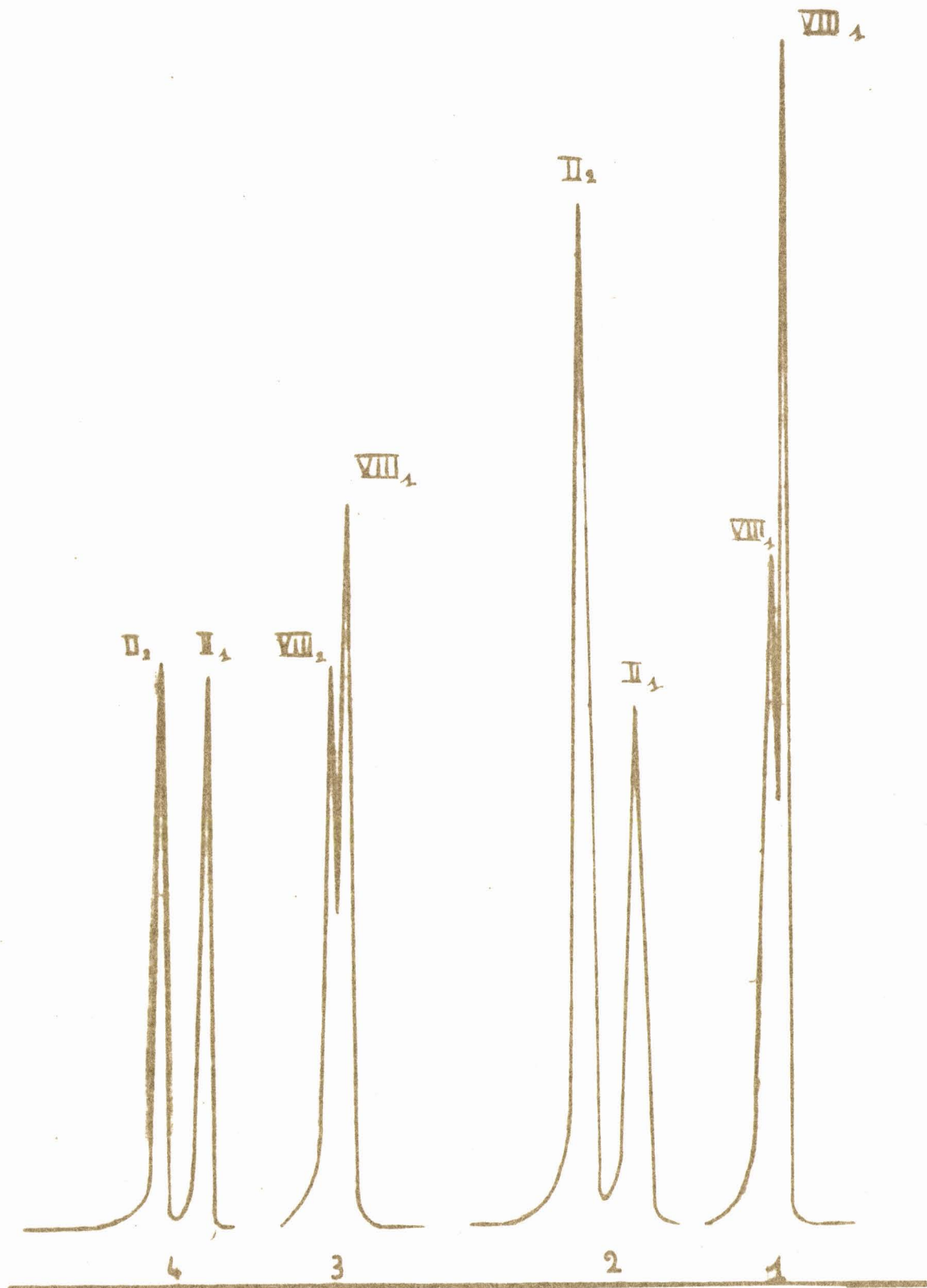


Figure 11 - Chromatogramme sur colonne de squalane  
11-1 de l'oléfine VIII enrichie en isomère VIII 1  
11-2 des saturés II correspondants  
11-3 de l'oléfine VIII brute  
11-4 des saturés II correspondants.

La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  d'un aldéhyde brut donne le mélange des alcools insaturés (IX) dans les mêmes proportions que l'aldéhyde (fig. 10-2).

Les constantes de cet alcool sont :

$\text{Eb}/_{12}$ : $91^\circ \text{C}$	litt (14) : endo	$\text{Eb}/_{13}$ : $92^\circ$
$n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4975		$95^\circ \text{C}$
		$n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4999
	exo	$\text{Eb}/_{22}$ : $101^\circ$
		$101^\circ 5$
		$n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4974

Après réduction du tosylate par  $\text{LiAlH}_4$ , le produit analysé sur colonne capillaire de squalane<sup>4</sup> montre la présence de deux isomères en quantité approximativement égales à 80 % de (VIII-1) et 20 % de (VIII-2) (fig. 10-3)

Contrairement à ce que l'on aurait pu penser après la réduction par la semicarbazone, c'est donc (VIII-2) qui a la configuration de (I-1) et inversement.

La réaction précédente donnant (VIII) avec un très faible rendement nous avons distillé sur colonne Podbielniak le mélange équimoléculaire des isomères (VIII) préparés par WOLFF KISHNER et obtenu une fraction de tête contenant 70 % de (VIII-1) et 30 % de (VIII-2)

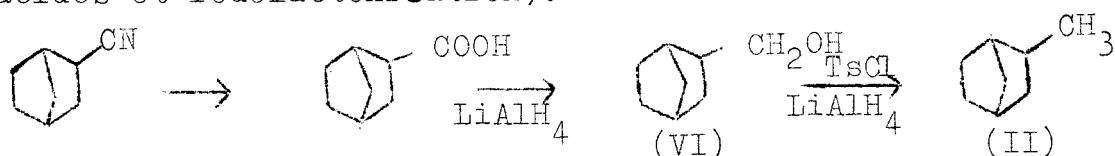
L'hydrogénation de ce mélange (fig. 11-1) sur Platine sur silice dans l'acide acétique conduit à un mélange de saturés comportant 30 % de (II-1) et 70 % de (II-2) (fig. 11-2). Cette hydrogénation se fait sans épimérisation ; en effet, l'hydrogénation du mélange de méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5, obtenu par WOLFF KISHNER (fig. 11-3) donne les saturés dans les pourcentages : 50 % de (II-1) et 50 % de (II-2) (fig. 11-4).

C'est donc (II-1) qui a la configuration de (VIII-2) et de (I-1).

## V CONCLUSION

La littérature nous donne diverses indications sur la stéréochimie des produits que nous avons préparés.

a) BELIKOVA et PLATE (7-8) préparent les saturés (II) en partant des nitriles de même squelette à configurations bien connues (relation facile avec les acides et iodolactonisation).

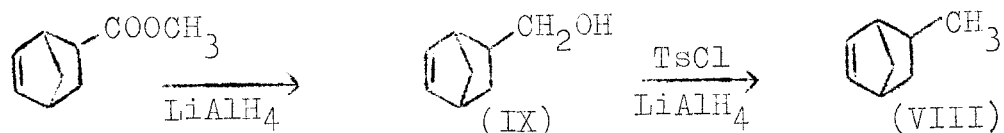


Les deux isomères des carbures saturés présentent les constantes suivantes :

- endo Eb/<sub>113</sub> : 67°6
- exo Eb/<sub>113</sub> : 66°5

Si l'ordre de passage en chromatographie sur squalane est l'ordre des points d'ébullition, alors notre produit (II-2) est endo et (II-1) est exo.

b) H. KWART et L. J. MILLER (14) synthétisent les isomères du méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 en partant des esters de même squelette.



Les isomères sont identifiés par leurs températures d'ébullition très voisines il est vrai :

- endo Eb : 115 - 116°5
- exo Eb : 116 - 116°7

Par distillation du mélange (VIII) nous avons obtenu une tête enrichie en (VIII-1) qui serait donc l'isomère endo.

c) D'après ALDER (3), les diénophiles portant des substituants électronégatifs donnent un adduct où le substituant est dans la position endo. Ceci nous conduit à donner à l'épimère nettement favorisé (I-2) la structure endo.

Nous avons dans ce travail établi des corrélations entre les configurations des produits rencontrés qui peuvent être classés en deux groupes :

- 1ere configuration : (I-2) (IX-1) (VIII-1)  
(II-2)
- 2eme configuration : (I-1) (IX-2) (VIII-2)  
(II-1)

Les trois références précédentes sont d'accord pour nous faire attribuer au premier groupe la configuration endo et au second la configuration exo.

## VI PARTIE EXPERIMENTALE

### a) Appareillage :

Pour les analyser par chromatographie en phase gaz nous avons utilisé un appareil Perkin Elmer 116 E équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire (long 50 m diamètre 0,5 mm). à phase stationnaire de squalane.

Les chromatographies préparatives ont été faites sur un appareil Aérograph (Modèle 190 P) à l'aide d'une colonne de squalane en utilisant l'hydrogène comme gaz éluant.

Les spectres infra-rouge sont tracés sur Perkin Elmer (modèle 21) en utilisant des films de produit de 2/100 de mm d'épaisseur.

Pour les spectres ultra-violet, nous avons employé un spectrophotomètre de Jobin et Yvon.

Les spectres de R. M. N. ont été pris avec l'appareil Varian A(60-M.C) de la Faculté des Sciences de Caen par Monsieur le Professeur A. THUILLIER

b) Formyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (I)



On introduit dans un tricol de 5 l, muni d'un agitateur à mercure et d'une ampoule à brome, 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, 3 moles d'acroleïne fraîchement distillée, et de la pierre ponce (10).

Dans l'ampoule à brome on prépare le mélange de 150 cm<sup>3</sup> d'éther, 3 moles de cyclopentadiène (obtenu par cracking du dicyclo pentadiène) et on fait couler goutte à goutte dans le tricol pendant 4 h. Après amorçage de la réaction, l'éther reflue spontanément. On termine par un léger chauffage, évapore l'éther et distille l'aldéhyde sous pression réduite.

Eb/<sub>12</sub> : 65° C  
rdt : 88 à 90 %  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,4890

L'analyse chromatographique (fig. 1) est faite sur colonne capillaire de squalane à 85° C - Aiguille 16 - pression d'azote : 1. Les temps de rétention sont respectivement 21 mn 30 s pour (I-1), 23 mn pour (I-2).

Les conditions de séparation à la chromatographie préparative sont :

- T° de la colonne : 130° C  
- Débit d'hydrogène : 120 cm<sup>3</sup>/mn  
- Rdt : 60 %

Les constantes et spectres des épimères purs ont été relevés :

(I-1) ex• :	(I-2) endo :
Eb/ <sub>10</sub> Cmn : 55° C	Eb/ <sub>10</sub> : 59° C
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4892	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4918
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> : 1,03357	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> : 1,0385

Pour les spectres se référer aux figures 3 et 4.

Semicarbazones (21) :

On dissout 1 g de chlorhydrate de semicarbazide et 1,5 g d'acétate de sodium dans 8 à 10 ml d'eau,; on ajoute alors 0,5 à 1 g de (I). Le produit cristallisé formé est séché puis recristallisé plusieurs fois de l'alcool. Les points de fusion, repérés après chaque recristallisation ne se fixent pas à une valeur constante maximum.

	F endo	% N <sub>2</sub> trouvé	F exo	% N <sub>2</sub> trouvé	F Mélange épimérisé	% N <sub>2</sub> trouvé
1:	135° C		147° C		141° C	
2:	149° C		149° C		143° C	
3:	159° C	20,01	152° C	16,74	145° C	22,5
4:	166° C		157° C			
5:	165° 50		154° C			
6:	159° C		152° C			
7:	152° C	21,28	152° C	21,95		

Les pourcentages d'azote donnés par microanalyse s'avèrent inférieurs à la valeur théorique (23,4 %).

c) Norcamphène :

1) Hydroxy méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane(VI):

L'hydrogénation de (I) est faite dans un autoclave Magnedrive de 1 litre. Nous introduisons environ 3 moles de (I) avec 3 cuillerées de Nickel de Raney.

Sous une pression initiale de 120 kg/cm<sup>2</sup>, la première molécule est absorbée rapidement à température ambiante (20° C). La deuxième molécule est absorbée plus lentement à partir de T° = 100° C.

Après filtration du catalyseur, l'alcool est distillé sous vide :

Eb/<sub>11</sub> : 103° C

n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,4910

rdt : 94 %

L'analyse chromatographique est faite sur colonne capillaire de squalane (fig. 5) :

T° : 90° C

Aiguille n° 12

P N<sub>2</sub> : 1

2) Acétoxy méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptane (VII)

La préparation de l'acétate de l'alcool (VI) est faite en chauffant 2 à 3 moles d'alcool avec un excès de 20 % d'anhydride acétique et de la pierre ponce. Le démarrage de la réaction est violent (vers 140° C) aussi le chauffage doit-il être très progressif. On laisse le mélange refluer pendant 5 h à 140° C. Après lavage et neutralisation à l'eau bicarbonatée, nous distillons à la pression atmosphérique :

Eb : 198° C

n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,4940

rdt : 95 %



3) Méthylène-2 bicyclo [2.2.1] heptane (V)

L'acétate est pyrolysé par injection à raison de 22,5 cm<sup>3</sup>/h, sans gaz porteur, sur de la laine de verre à 500° C. Le produit est lavé à l'eau bicarbonatée puis distillé .

Eb : 124° C

n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,4740

Le chromatogramme du norcamphène a été pris sur colonne capillaire squalane à 60° C, aiguille n° 16 P N<sub>2</sub> : 1, son temps de rétention est de 19 mn 20 s.

Les spectres infra-rouge et R. M. N. ont été effectués (fig. 7).

d) Méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (VIII)

1) Par réduction de HUANG MINLON (12)

Dans un ballon de 1 litre adapté à une colonne à distiller avec reflux variable, on introduit 400 cm<sup>3</sup> de diéthylène glycol, 60 g de potasse en pastilles, 0,5 mole d'aldéhyde (I) et 50 g (1 mole) d'hydrazine hydratée. On chauffe prudemment, il se produit vers 130° C un violent dégagement gazeux (azote). On recueille la couche organique qui passe en même temps que l'eau et on la redistille avec un rendement de 70 % en méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5.

Eb : 115° C

n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,46025

Les conditions d'analyse sur colonne de squalane T° : 60° C, aiguille n° 12, permettent d'identifier deux isomères (VIII-1) et (VIII-2) mal séparés.

2) Selon BERSON (13)

-- une solution de 600 ml de LiAlH<sub>4</sub>, 0,5 M dans l'éther est introduite dans un tricol. On ajoute en 1 h 0,2 mole d'aldéhyde (I) dans 100 ml d'éther . On porte à reflux pendant 7h. Après hydrolyse (acide sulfurique à 10 %), extraction de la

phase organique à l'éther, séchage et évaporation du solvant, l'alcool est distillé sous vide :

$Eb/_{12}$  : 91° C

$n_D^{20}$  : 1,4975

rdt : 70 %

Les deux isomères (IX-1), (IX-2) sont peu séparés sur une colonne capillaire de squalane à 90° C, aiguille n° 12, fig. 10-2.

-- on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de (IX) dissous dans un égal volume de pyridine anhydre à une solution de chlorure d'acide paratoluène sulfonique (0,15 mole dans 20 ml de pyridine).

Le mélange est agité pendant 5 h en étant maintenu dans la glace. Après une nuit au frigidaire, hydrolyse par un mélange d'acide chlorhydrique et de glace pilée, neutralisation, la phase organique est extraite à l'éther et séchée sur du sulfate de sodium.

-- après évaporation de l'éther, le tosylate a été directement réduit par  $LiAlH_4$  dans les mêmes conditions que ci-dessus en utilisant 2,5 moles de  $LiAlH_4$  par mole de tosylate.

Dans le produit final, nous avons décelé la présence du méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (VIII) attendu mais avec un rendement très faible. Nous distinguons les deux isomères (VIII-1) et (VIII-2) par passage sur colonne capillaire de squalane à 60° C, aiguille n° 12, (fig. 10-3).

## CHAPITRE II

---

### ISOMERISATION SUR COBALT-ALUMINE DES OLEFINES DE LA SERIE DU NORCAMPHENE

---

#### I PARTIE EXPERIMENTALE

##### a) Appareillage (figure 12)

Le catalyseur est placé dans un réacteur isotherme. La température du four étant maintenue constante par un régulateur. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple (chromel-alumel).

Deux circuits gazeux sont utilisés hydrogène, azote comprenant des tubes de chlorure de calcium et une colonne à charbon actif dégazé. De plus la bouteille d'hydrogène est munie à la sortie du manomètre d'un deoxo.

Les produits liquides sont injectés à l'aide d'un pousse seringue démultiplicateur de vitesse (de 0,075 cm<sup>3</sup>/h à 300 cm<sup>3</sup>/h).

A la sortie du réacteur les oléfines sont condensées dans un récepteur maintenu dans un mélange carboglace et acétone.

##### b) Catalyseurs.

##### Préparation du catalyseur cobalt-alumine 5 %

On ajoute de l'eau distillée à un mélange de 5 g. de Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O à 20 % de Co métal et 20 g. d'alumine Péciney 20-21.

On imprègne le catalyseur au bain de sable et on le met à l'étuve une nuit, Ce dernier, sorti de l'étuve, placé dans un réacteur, est réduit sous courant d'hydrogène (30 cm<sup>3</sup>/h.) 2 heures à 500°C en montant très lentement en température. Nous purgeons ensuite par un courant d'azote 1/2 heure à 250°C.

### Catalyseurs utilisés.

L'activité des échantillons de catalyseur dépend de la quantité de cobalt qu'ils contiennent.

Nous avons utilisé deux séries de catalyseurs

- pour l'isomérisation préparative :

500 mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 20 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°1

500 mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 10 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°2

- pour les essais cinétiques :

4 mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 2 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°3

1 mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 0,8 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°4a

0,6 mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 0,5 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°4a'

0,25mg de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % / 0,2 g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n°4b

4a, 4a', 4b sont tirés de la même préparation.

Avant chaque manipulation l'activité du catalyseur est testée par passage de méthyl-2 pentène-1.

Les oléfines injectées encrassant les catalyseurs nous les avons régénérés par un courant d'hydrogène (2 heures à 500°C).

### c) Analyse chromatographique.

Le dosage de chacun des isomères dans les catalysats a été fait sur colonne capillaire de squalane à 60°C, aiguille 16. Nous admettons que le nombre de moles est proportionnel au produit de la hauteur du pic par un coefficient correctif propre à chaque constituant.



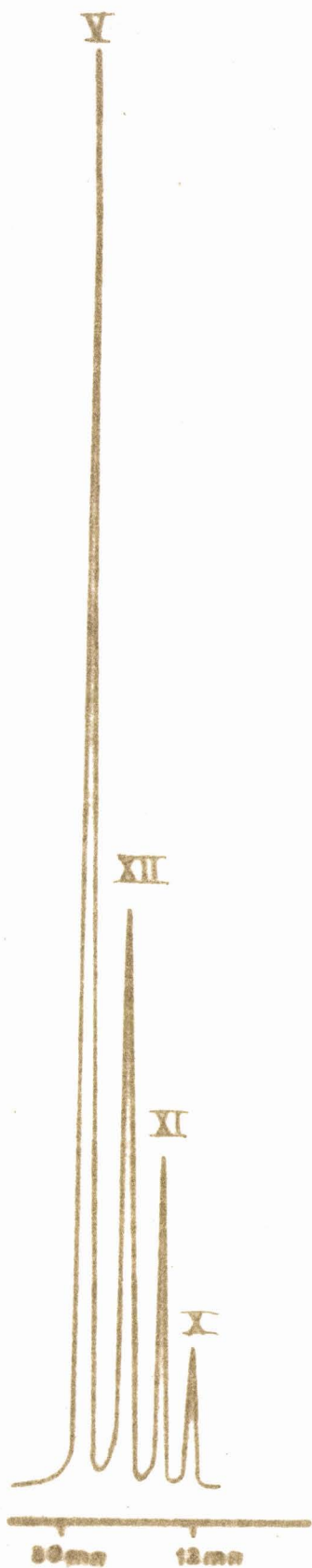


Figure 13 - Chromatogramme du norcamphène V isomérisé sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°.

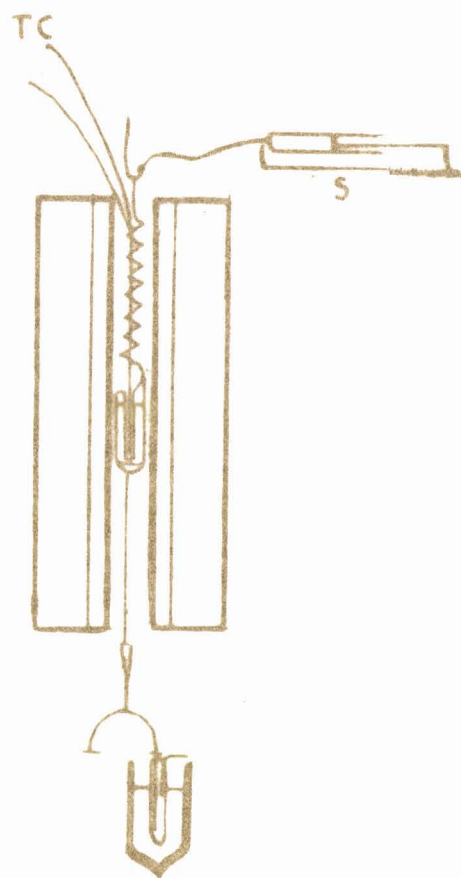
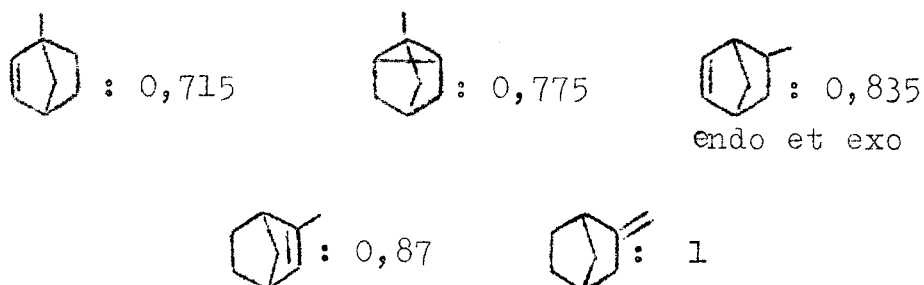


Figure 12 - Schéma de l'appareillage.

On a attribué le coefficient 1 au norcamphène et déterminé par étalonnage le coefficient du méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-2 : 0,87 ; pour les autres isomères on a pris le rapport de leurs temps de rétention à celui du norcamphène :



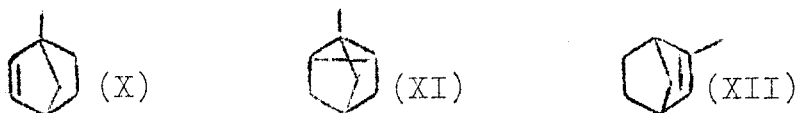
## II ISOMERISATION DU NORCAMPHENE (V)

### a) Résultats qualitatifs.

Le norcamphène (V) a été isomérisé par injection à des temps de contact très largement variables sur tous les catalyseurs précédents (voir page 20) aux températures de 170° et 250°C.

Dans tous les cas, l'isomérisation fait apparaître trois produits principaux et trois seulement. Un chromatogramme typique (figure 13) montre les trois isomères qui passent avant le norcamphène et que nous désignerons d'après leur ordre de passage par X XI XII.

L'expérience accumulée dans le laboratoire (1-10) nous a permis de penser que ces isomères seraient



mais nous avons cherché à le vérifier en les isolant afin d'obtenir leurs constantes et leurs spectres.

### b) Isomérisation préparative à partir du norcamphène.

Nous avons choisi les conditions suivantes : catalyseur n°1 (voir page 20), température 250°C, vitesse d'injection de 4,5 cm<sup>3</sup>/h., qui nous ont donné le maximum d'isomérisation avec un minimum de produits secondaires.

Le catalysat obtenu se compose en moyenne de :

X = 5 %      XI = 15 %      XII = 20 %      V = 60 %

Le catalysat est distillé sur une colonne Podbielniak "minical". Pour que la séparation soit la plus efficace possible, les fractions de tête de distillation enrichies en isomères de V sont soutirées à fort taux de reflux. On obtient ainsi des fractions successives enrichies en chacun des isomères, par exemple :

	masse	X	XI	XII	V
Fraction 1	1,5g	14,6 %	30 %	39,5 %	15,9 %
Fraction 2	3 g.	1,9 %	12,3%	53,5 %	32,3 %
Fraction 3	3 g.	0 %	2,2%	27,8 %	70 %

Lorsque l'on estime que le résidu ne contient plus guère que V on arrête la distillation sur Podbielniak et on reprend sur une petite colonne sans fractionnement. Cette opération a pour but de récupérer le norcamphène exempt de polymères goudronneux et donc apte à être réinjecté sur le catalyseur, dans les mêmes conditions.

Le second catalysat est traité de la même façon et on recommence jusqu'à épuisement du stock de norcamphène, accumulant ainsi les fractions de tête en quantité suffisante pour obtenir finalement à l'état pur (99,7 %) l'isomère XII, le plus abondant, par simple distillation.

Les isomères X et XI ont dû être séparés par chromatographie préparative (colonne de Réoplex à 90°C ; débit d'hydrogène : 90 cm<sup>3</sup>/mn ; rendement : 65 %).

Le bilan final de ce travail est le suivant :

	XII	masse = 20 g	pureté = 99,9 %
V = 200 g.	XI	masse = 5 g	pureté = 99,9 %
	X	masse = 500 mg	pureté = 98 %

c) Caractérisation des isomères X, XI, XII.



XII

D'après son temps de rétention (10) le composé XII serait le produit que l'on attendrait seul, dans cette isomérisation sur cobalt : le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-2 :





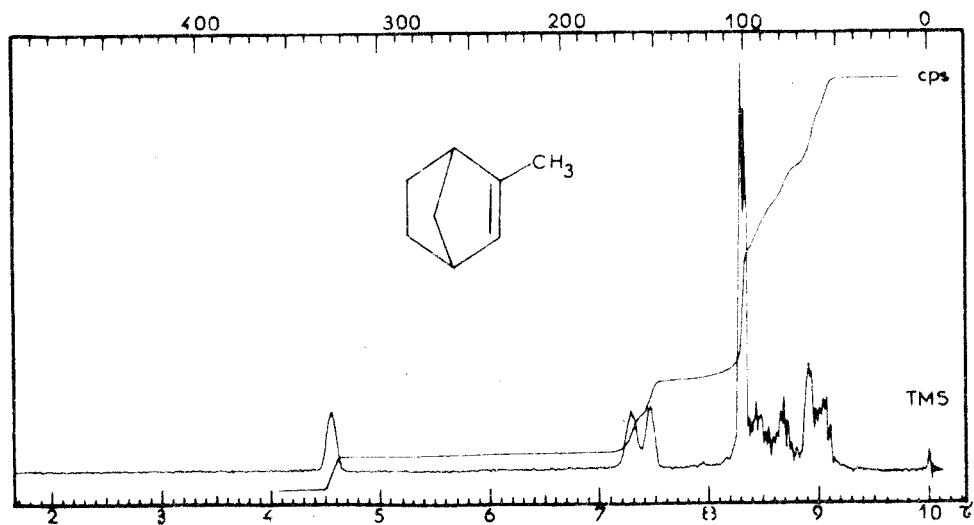
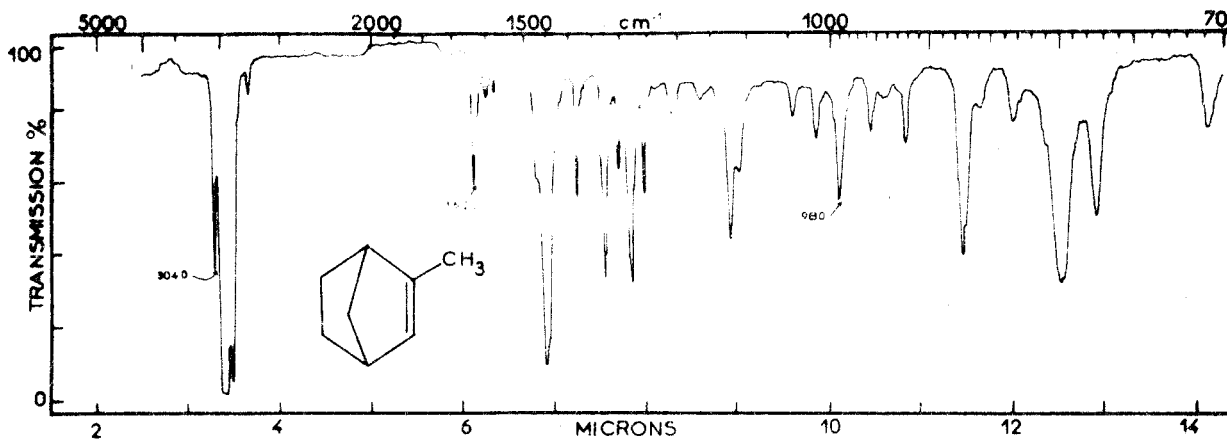


Figure 14 - 14-1 spectre Infra-rouge du méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-2  
14-2 spectre de résonance magnétique nucléaire

Les constantes physiques correspondent bien :

$$\begin{array}{llll} \text{Eb} & = 119^\circ & \text{Litt (10)} & \text{Eb} & = 120-121^\circ \\ n_D^{20} & = 1,46325 & & n_D^{20} & = 1,4630 \\ d_4^{20} & = 0,8690 & & & \end{array}$$

Infra-Rouge :

Le spectre Infra-Rouge (figure 14-1), identique au spectre déjà publié (10) est bien d'accord avec cette formule : on y remarque les fréquences caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{ll} \nu & \text{C-H éthylénique} & 3040 \text{ cm}^{-1} \\ \nu & \text{C=C} & 1620 \text{ cm}^{-1} \\ \delta & \text{C=C-H perpendiculaire} & 980 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Résonance magnétique nucléaire :

Le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme bien cette formule (figure 14-2).

Nous y observons :

à  $\tau = 4,4$     4,6 le signal de 1H vinylique  
à  $\tau = 8,3$     3H correspondant au méthyl allylique.

Enfin, à  $\tau = 7,2$  les signaux de deux H, de structure fine non résolue qui correspondent certainement aux hydrogènes en tête de pont (tertiaires et allyliques).



XI

Constantes physiques :

$$\begin{array}{llll} \text{Eb} & : 109^\circ & \text{Litt (10)} & \text{Eb} & : 114^\circ \\ n_D^{20} & : 1,4545 & & n_D^{20} & : 1,455 \\ d_4^{20} & : 0,8806 & & & \end{array}$$

Nous avons tenté une hydrogénation à froid sur platine sur silice de cet isomère, qui ne s'hydrogène pas dans ces conditions.

Infra-Rouge :

Son spectre Infra-Rouge présente la bande d'adsorption très forte des cycles propaniques à  $850\text{ cm}^{-1}$  (figure 15-1). Nous devons souligner que ce spectre comparé à celui de PAASIVIRTA(16) montre une bande caractéristique d'un tricyclique à  $3095\text{ cm}^{-1}$ .

De plus, nous n'observons aucune raie  $\nu\text{ C=C}$  dans la région  $1600\text{ cm}^{-1}$ , il semble bien que l'isomère (XI) soit un tricyclique :



Résonance magnétique nucléaire :

Le spectre de R.M.N. est bien en accord avec la formule du méthyl-1 tricyclo [2.2.1.0<sup>2.6</sup>] heptane (figure 15-2)

Nous relevons :

- à  $\tau = 9,2$  une raie correspondant à 2 hydrogènes cyclopropaniques.
- à  $\tau = 8,8$  une raie fine due à un groupe méthyl porté par un carbone quaternaire
- à  $\tau = 8,1$  le signal de 1 hydrogène qui peut être l'H. en tête de pont.

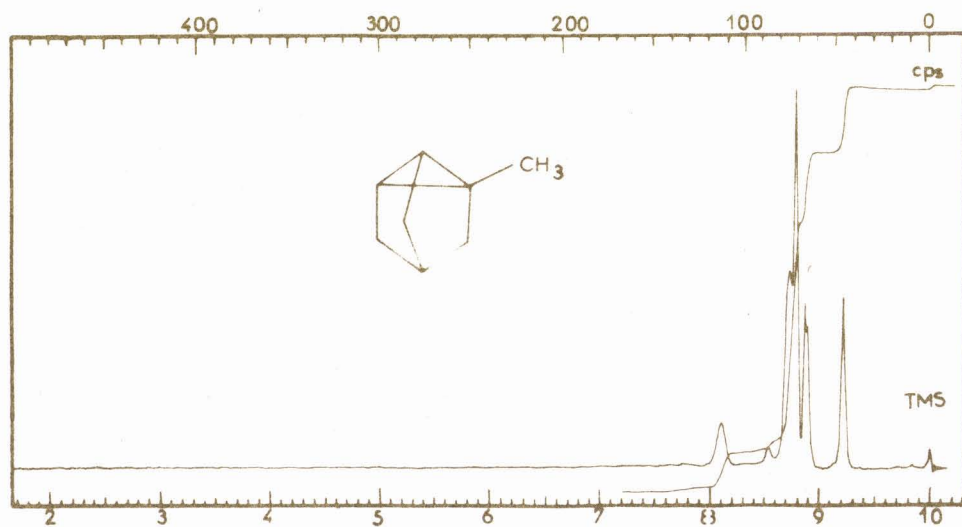
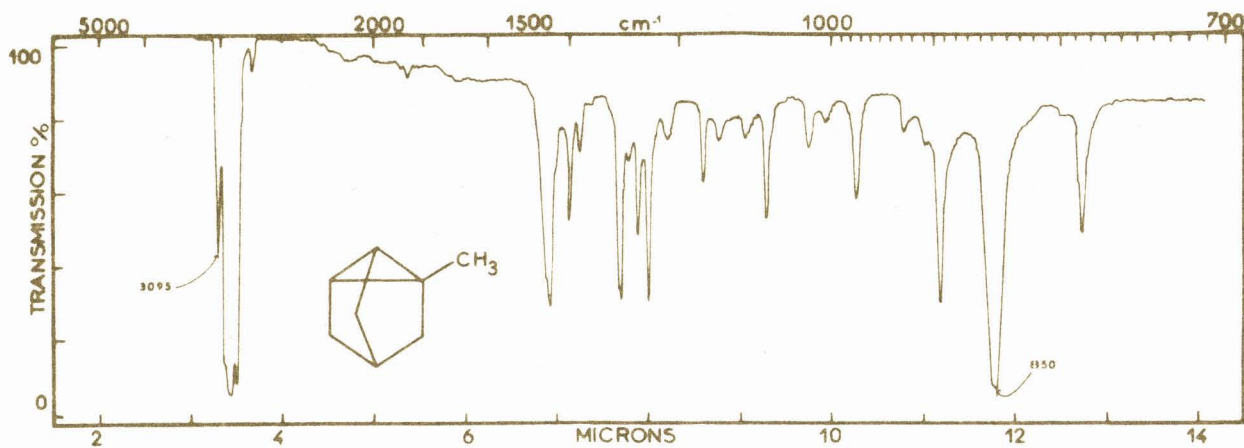


Cet isomère ayant été isolé en trop faible quantité nous n'avons pas pu prendre ses constantes physiques : seuls les spectres IR et R.M.N. ont été faits.

Infra-Rouge :

Les fréquences caractéristiques se situent à :

- $\nu\text{ C-H}$  éthylénique  $3040\text{ cm}^{-1}$
- $\delta\text{ C-H}$  perpendiculaire  $710\text{ cm}^{-1}$



BU  
LILLE

Figure 15 - 15-1 Spectre Infra-rouge du méthyl-1 tricyclo (2.2.1.0.2.6.)  
heptane  
15-2 Spectre de résonance magnétique nucléaire.





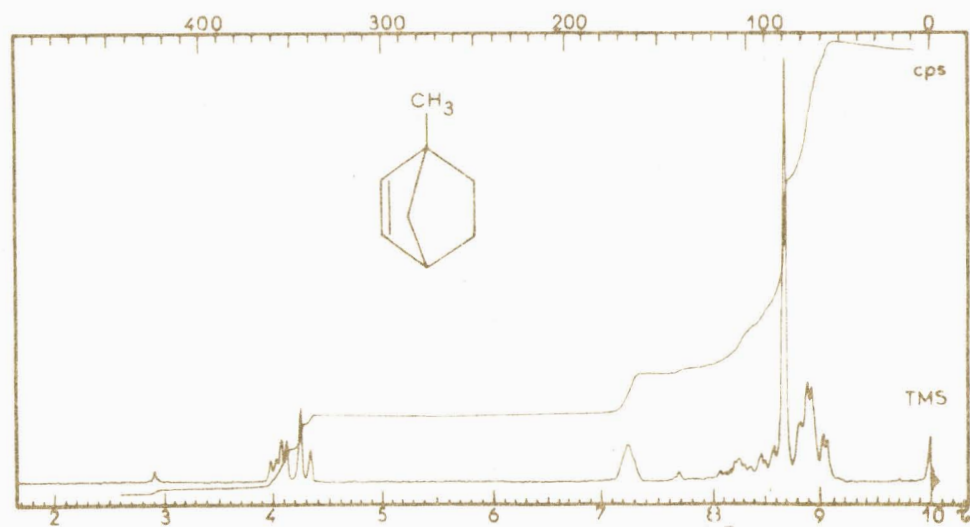
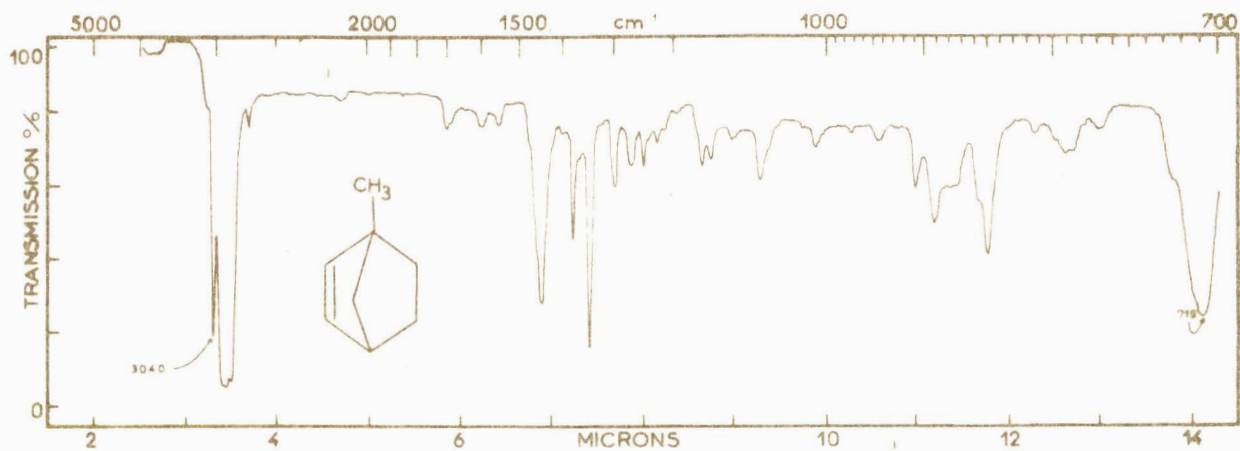


Figure 16 - 16-1 Spectre Infra-rouge du méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptène-5  
 16-2 Spectre de résonance magnétique nucléaire





Nous remarquons l'absence de toute bande  $\nu_{C=C}$  vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  (figure 16-1)

### Résonance magnétique nucléaire :

Le spectre de R.M.N. s'accorde parfaitement avec cette formule (figure 16-2) on y remarque :

- à  $\tau = 8,7$  un groupe méthyl sans structure fine donc porté par un carbone quaternaire
- à  $\tau = 7,2$  le signal de l'hydrogène de structure fine non résolue qui correspond vraisemblablement à l'hydrogène en tête de pont, tertiaire et allylique.
- de  $\tau = 3,9$  à  $\tau = 4,4$  un multiplet dont l'intégrale correspond à deux hydrogènes et dont la structure fine est du type ABX avec  $J_{AB} = 5,5$  cps  $J_{AX} = 3,0$  cps et  $J_{BX} = 0$ . Ce groupe ABX pouvant être constitué par les deux protons vinyliques et l'atome H en tête de pont.

### III CINÉTIQUE ET ÉQUILIBRE DE L'ISOMÉRISATION DES HYDRO-CARBURES EN C<sub>8</sub> à 250°C.

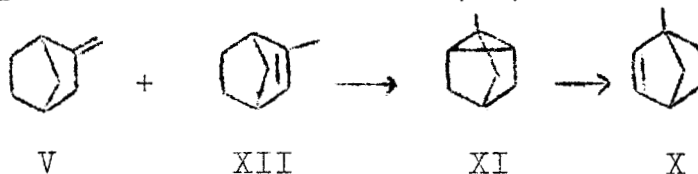
#### a) Isomérisation du norcamphène (V) :

L'isomérisation du norcamphène (V) sur le catalyseur n°3 (catalyseur très actif voir page 20) à  $250^\circ\text{C}$  est représentée, en fonction du temps de contact par la figure n°17.

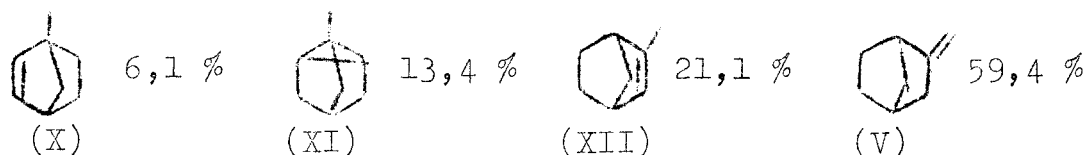
On voit que le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (XII) est très rapidement en équilibre avec le norcamphène.

L'hydrocarbure tricyclique (XI) apparaît plus lentement mais atteint une teneur qui semble stationnaire pour les temps de contact les plus longs.

Enfin le méthyl-1 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (X) se forme plus lentement et atteint une teneur de 6 % ce qui n'est peut-être pas sa valeur limite. La courbe correspondante suggère que la formation de (X) à partir de (V) se fait par l'intermédiaire de (XI)



Le mélange obtenu sur ce catalyseur, à la vitesse d'injection la plus faible 1 cm<sup>3</sup>/h. avait la composition suivante :



Soit pour l'équilibre partiel (V)  $\rightleftharpoons$  (XII) : 74 % (V)  
 26 % (XII) et pour l'équilibre ternaire (V)  $\rightleftharpoons$  (XII)  $\rightleftharpoons$  (XI)  
 (XI) 14,3 %      (XII) 22,5 %      (V) 63,2 %

b) Isomérisation du méthyl-2 bicyclo [2.2.1] haptène-2 (XII) :

Sur le même catalyseur n°3 (voir page 20) à 250°C l'isomérisation de (XII) ressemble beaucoup à celle du norcamphène. Comme le montre la figure 18 il s'agit en fait, dans les deux cas de l'isomérisation du mélange (V) + (XII), dont l'équilibre est atteint très rapidement.

Le produit final avait la composition suivante :

(X) 5,8 %      (XI) 13,8 %      (XII) 20,9 %      (V) 59,9 %

soit pour l'équilibre ternaire (V)  $\rightleftharpoons$  (XII)  $\rightleftharpoons$  (XI)

(XI) 14,7 %      (XII) 22,1 %      (V) 63,2 %

et pour l'équilibre binaire (V)  $\rightleftharpoons$  (XII)

(XII) 25,9 %      (V) 74,1 %

Ce dernier équilibre a ainsi été atteint de part et d'autre ; nous vérifions que l'isomère exocyclique est nettement favorisé. Nos résultats confirment d'ailleurs quantitativement les valeurs déjà publiées (1).

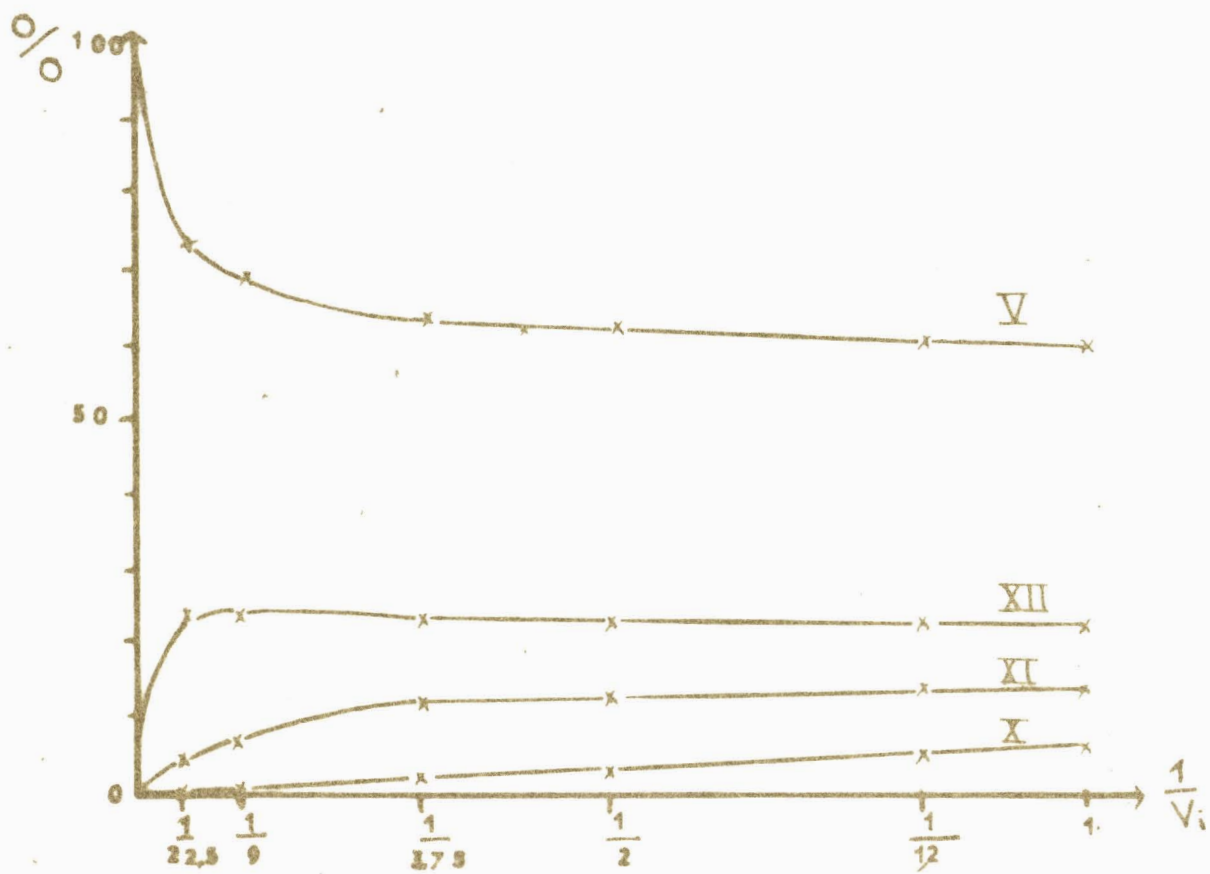


Figure 17 - Courbe d'isomérisation à partir du norbornène V à 250°.

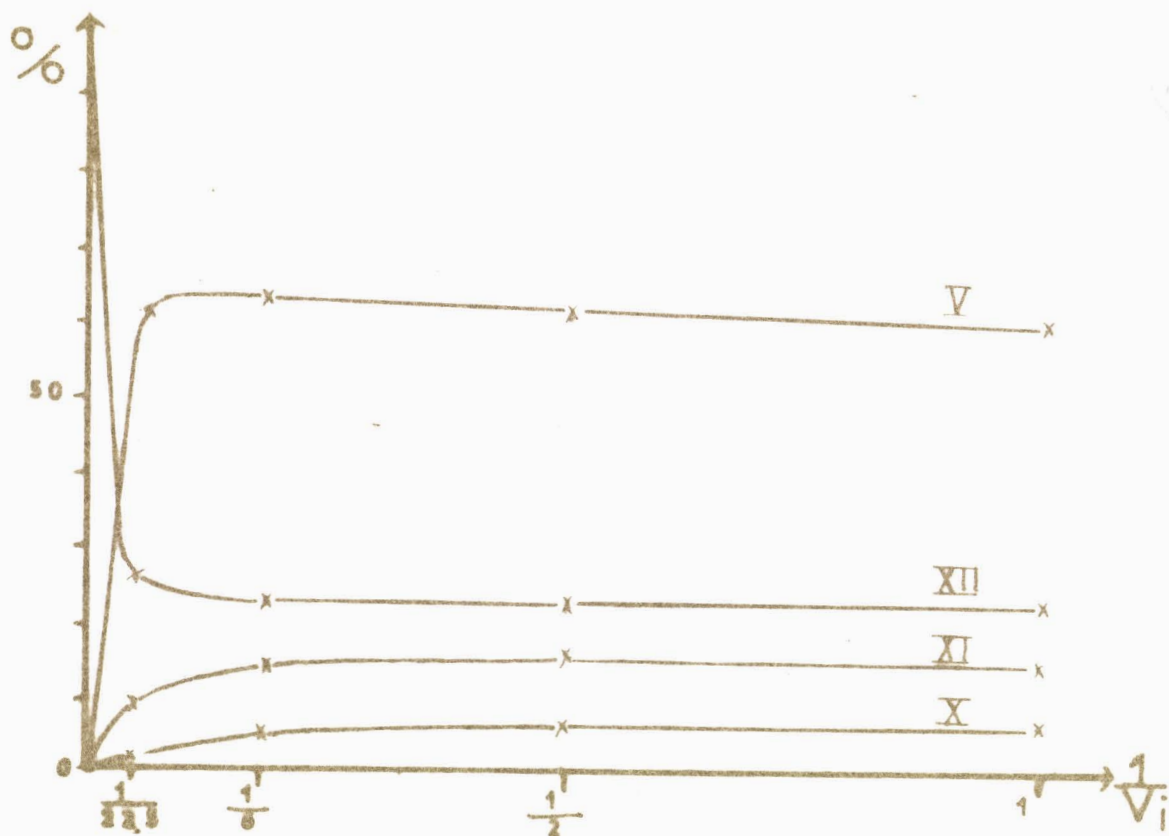


Figure 18 - Courbe d'isomérisation à partir du méthyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptène-2.





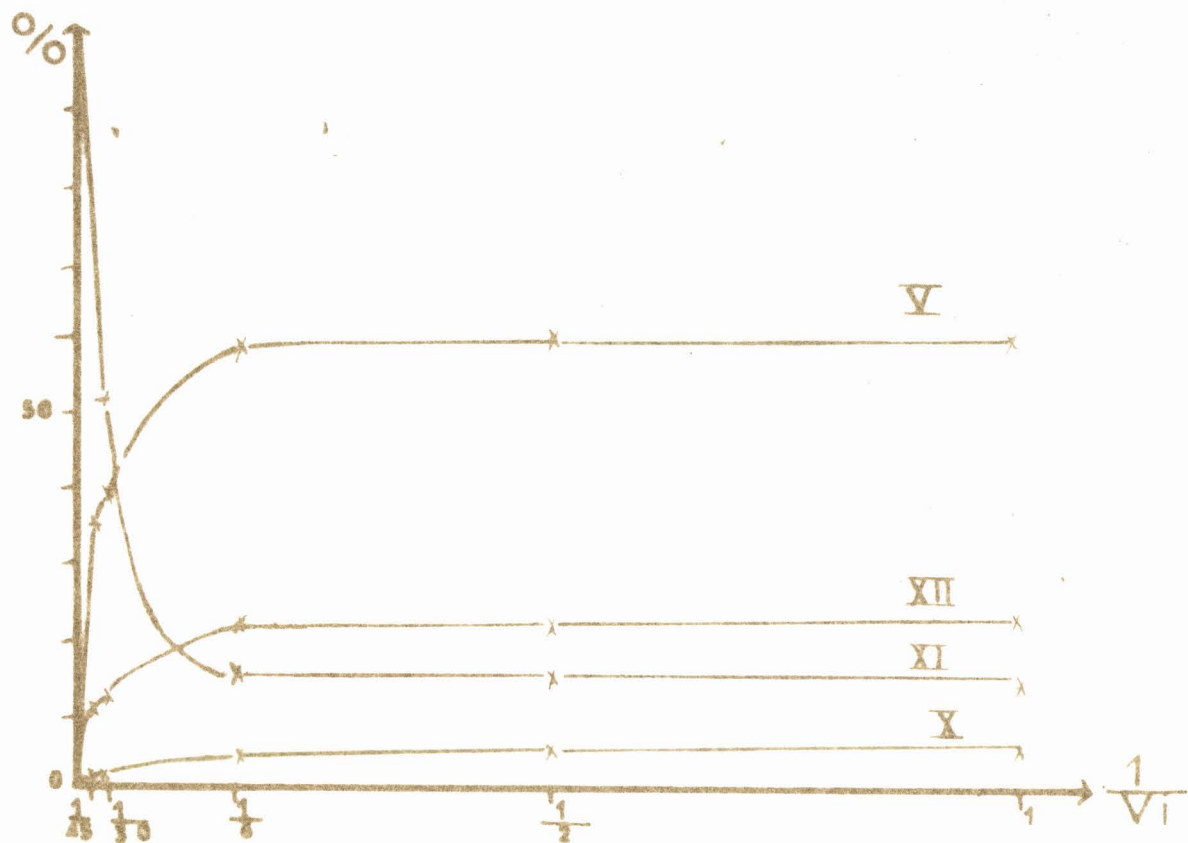


Figure 19 - Courbe d'isomérisation à partir de méthyl-1 tricyclo (3.2.1.0.<sup>2</sup>. heptane

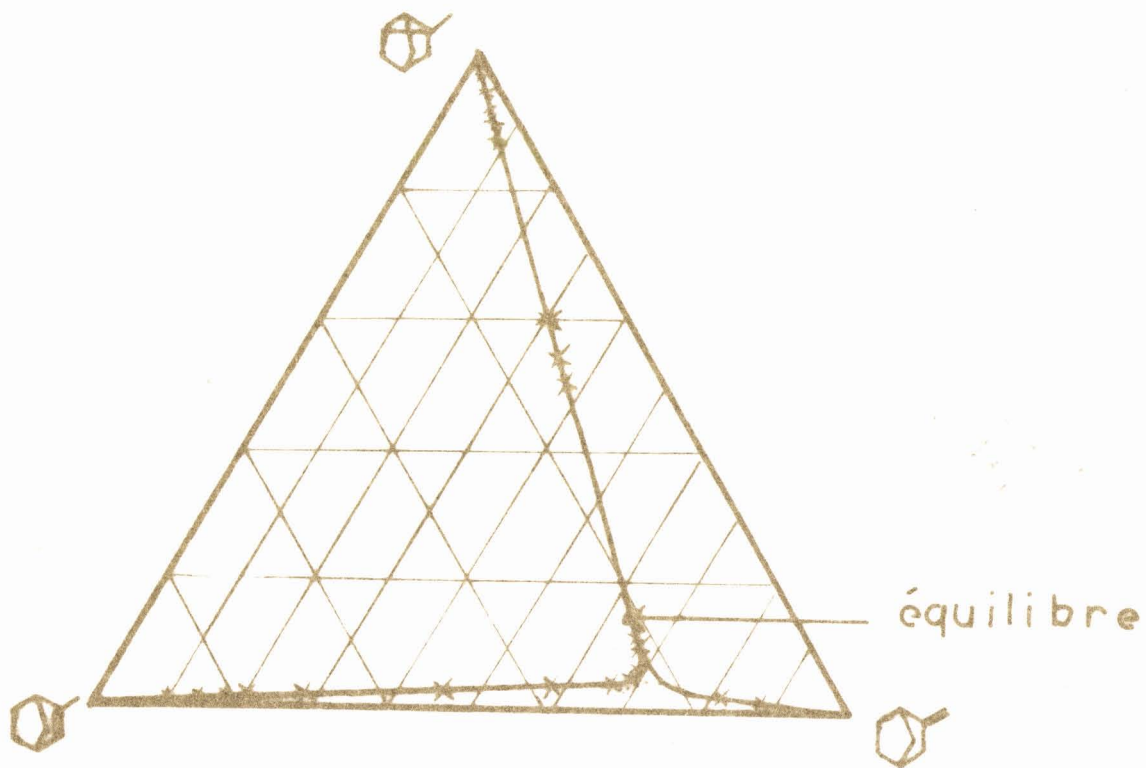


Figure 20 - Diagramme triangulaire tracé à partir des isomères XI, XII, V.  
 ——— tracé théorique  
 x points expérimentaux.

c) Isomérisation du méthyl-1 tricyclo[2.2.1.0<sup>2.6</sup>]heptane (XI) :

La figure 19 donne le résultat de l'isomérisation de (XI) sur le même catalyseur n°3 toujours à 250°C.

Le produit final est composé de :

(X) 5,7 %      (XI) 13,5 %      (XII) 21,1 %      (V) 59,4 %

On a donc encore obtenu les mêmes équilibres partiels

(V)  $\rightleftharpoons$  (XII)      (XII) 26 %      (V) 74 %

(V)  $\rightleftharpoons$  (XII)  $\rightleftharpoons$  (XI)      (XI) 14,4 %      (XII) 22,4 %      (V) 63,2 %

Cet équilibre a été atteint de part et d'autre pour chacun des isomères.

Le méthyl-1 bicyclo[2.2.1]heptène-2 (X) apparait toujours à une teneur maximale de 6 % mais, faute d'avoir pu l'utiliser comme produit de départ, nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agit là de sa teneur à l'équilibre.

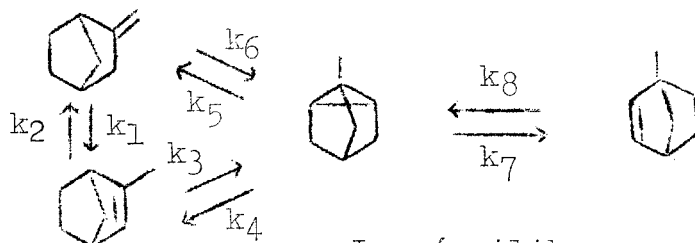
En ne considérant que les trois isomères (V), (XII), (XI) les résultats des trois expériences mentionnées ci-dessus et de quelques autres effectuées aussi à 250°C mais sur des catalyseurs moins actifs, ont donné le diagramme triangulaire (figure 20) qui montre bien :

- que le point d'équilibre a été atteint de toutes parts

- que l'isomérisation de position de la double liaison est bien plus rapide que la formation ou l'ouverture du cycle à trois chaînons de sorte que l'hydrocarbure tricyclique donne directement le mélange (V) + (XII) à l'équilibre.

d) Schéma cinétique de l'isomérisation.

Les courbes précédentes ne permettent pas de dire si le tricyclique (XI) se forme à partir du norcamphène (V), de son isomère (XII) ou des deux, leur équilibre étant trop rapidement atteint. Mais il semble, au moins, que le méthyl-1 bicyclo [2.2.1] heptène-2 (X) se forme seulement à partir de (XI) d'où le schéma.



Les équilibres que nous avons déterminés donnent les rapports :

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,355 \quad \frac{k_5}{k_6} = 4,4 \quad \frac{k_3}{k_4} = 0,64 \quad \text{et peut être } \frac{k_7}{k_8} = 0,45$$

en prenant comme pourcentages moyens :

$$(X) : 6 \% \quad (XI) : 13,5 \% \quad (XII) : 21,1 \% \quad (V) : 59,4 \%$$

Des expériences à faible temps de contact sur des catalyseurs peu actifs (voir page 20) nous ont permis par ailleurs d'estimer les rapports :

$$\frac{k_1}{k_6} = 15 \quad (\text{à partir du norcamphène (V)})$$

$$\frac{k_2}{k_3} = 40 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{à partir du méthyl-2 bicyclo [2.2.1]} \\ \text{heptène-2} \end{array} \right\}$$

$$\frac{k_3 + k_4}{k_7} = 60 \quad (\text{à partir du tricyclique})$$

Ceci suffit pour déterminer un jeu de nombres proportionnels aux constantes de vitesse. On aurait par exemple :

$$\begin{array}{llll} k_1 = 100 & k_3 = 7,15 & k_5 = 29,2 & k_7 = 0,305 \\ k_2 = 286 & k_4 = 11,2 & k_6 = 6,65 & k_8 = 0,68 \end{array}$$

Les trajectoires du diagramme triangulaire calculées pour

$$\frac{k_1}{k_6} = 15 \quad \text{et} \quad \frac{k_2}{k_3} = 40$$

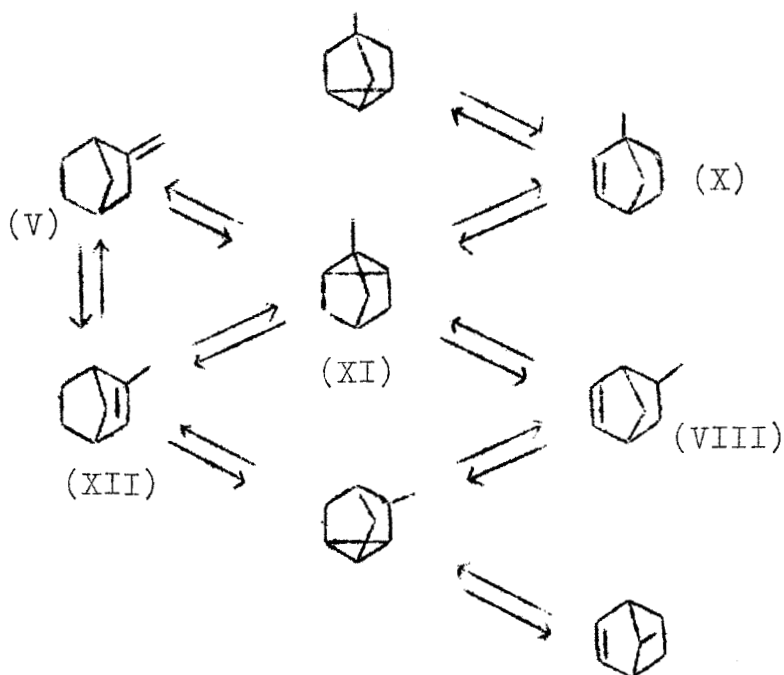


coïncident avec le tracé expérimental de ce diagramme (voir figure 20) alors que ce n'est pas le cas pour les 2 tracés obtenus à partir de :

$$\begin{array}{l}
 - \frac{k_1}{k_6} = 12 \qquad \frac{k_2}{k_3} = 33 \\
 - \frac{k_1}{k_6} = 17,5 \qquad \frac{k_2}{k_3} = 47
 \end{array}$$

Le schéma ci-dessus n'est qu'une partie de celui que l'on peut imaginer. Si l'on admet que le catalyseur cobalt-alumine autorise, outre l'isomérisation de position  $(V) \rightleftharpoons (XII)$ , la formation et l'ouverture des composés tricycliques analogues à (XI), on aboutit à l'ensemble suivant.

TABLEAU 3

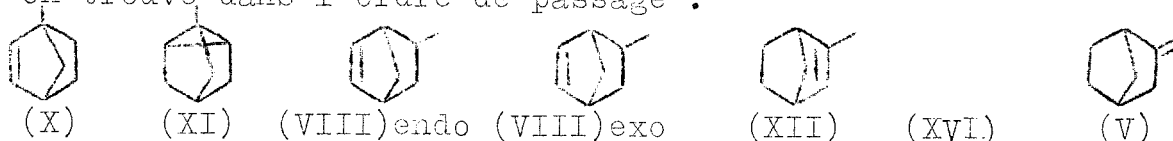


Il se pourrait que nous n'ayons pas décelé certains de ces composés parce qu'ils passent en chromatographie avec l'un de leurs isomères. Cela n'est pas le cas pour le méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (VIII), dont les deux épimères sont bien séparés des quatre hydrocarbures précédents et qui ne saurait passer inaperçu. Nous n'avons jamais décelé sa formation à partir de (V) (XII) ou (XI). Il était donc intéressant de voir comment il réagirait lui-même.

e) Isomérisation du méthyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (VIII) :

Le mélange des épimères endo (53 %) et exo (47 %) de (VIII) a été injecté à 250°C sur le catalyseur n°3.

La chromatographie (figure 21) révèle la présence dans le catalysat de 7 isomères tous identifiés d'après leur temps de rétention, sauf l'un d'eux, numéroté (XVI). On trouve dans l'ordre de passage :



La courbe de l'évolution du mélange en fonction du temps de contact (figure 22) montre que (XVI) et les isomères (VIII) endo et exo sont très défavorisés à l'équilibre où ils doivent rester à une teneur très faible. Ceci expliquerait qu'on n'ait pas observé leur formation précédemment.

Le composé inconnu (XVI) évolue comme un intermédiaire de réaction dans l'isomérisation de (VIII) : son pourcentage passe par un maximum.

Par hydrogénation à froid sur platine sur silice du mélange des isomères, nous avons remarqué que le pourcentage de (XVI) comme celui de (XI) restait sensiblement constant. D'après cette expérience, et le schéma cinétique précédent (Tableau 3) on pourrait s'attendre à ce que ce soit un autre hydrocarbure tricyclique, le méthyl-3 tricyclo [2.2.1.0<sup>2.6</sup>] heptane, mais nous n'avons pas entrepris de l'isoler et de le caractériser.



IV CONCLUSION.

Nous avons ainsi montré que le catalyseur cobalt-alumine ne se contente pas de susciter l'isomérisation pas à pas de la double liaison (2) mais comme les catalyseurs basiques (1) provoque la formation d'hydrocarbures tricycliques et leur ouverture, conduisant par là, à une isomérisation squelettale.

Toutefois la vitesse de l'isomérisation de position est bien supérieure à la vitesse de formation du tricyclique ; ce que nous avons cherché à mettre à profit avec les homologues supérieurs (voir Chapitre III).

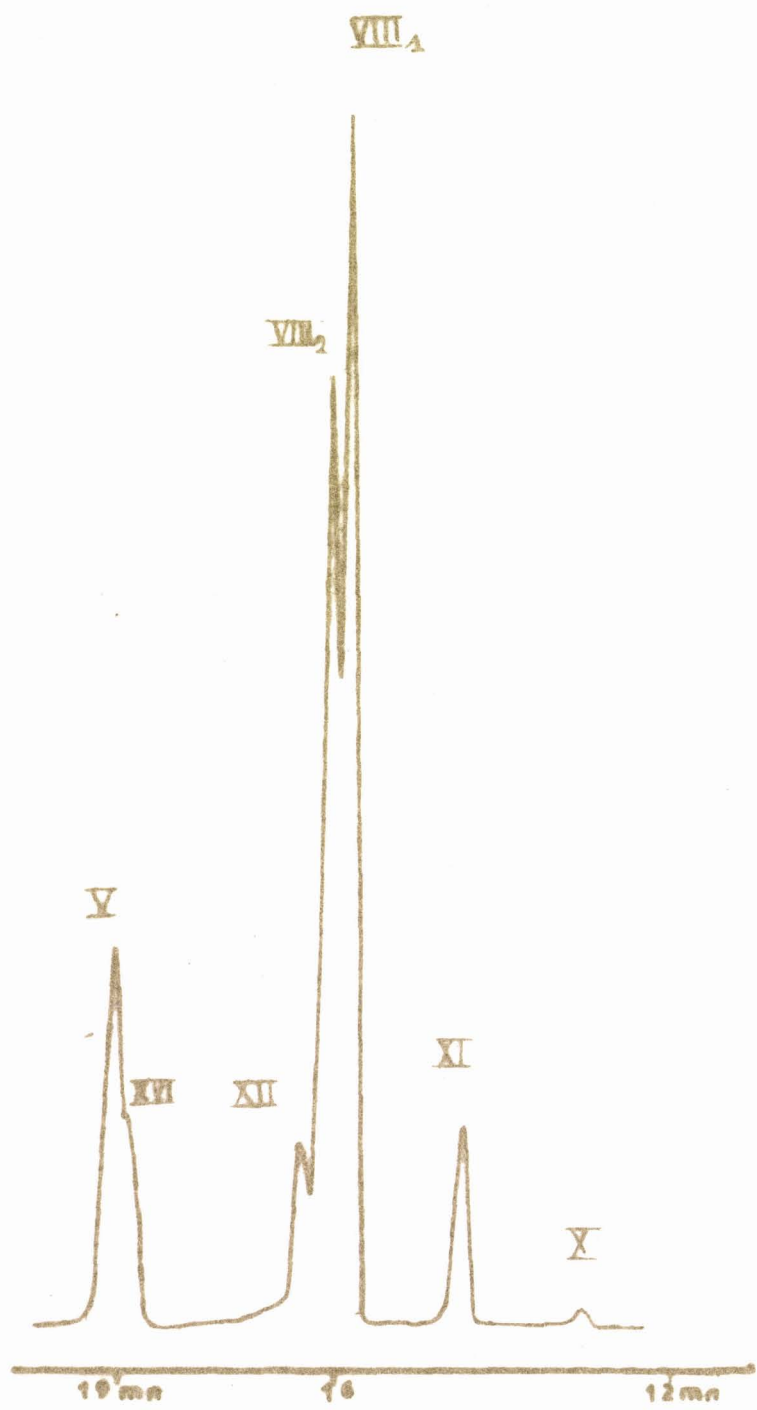


Figure 2I - Analyse d'un catalysat de méthyl-2bicyclo (2.2.1.) pentène-5 isomérisé sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°. (T° = 60°; aig. 16).



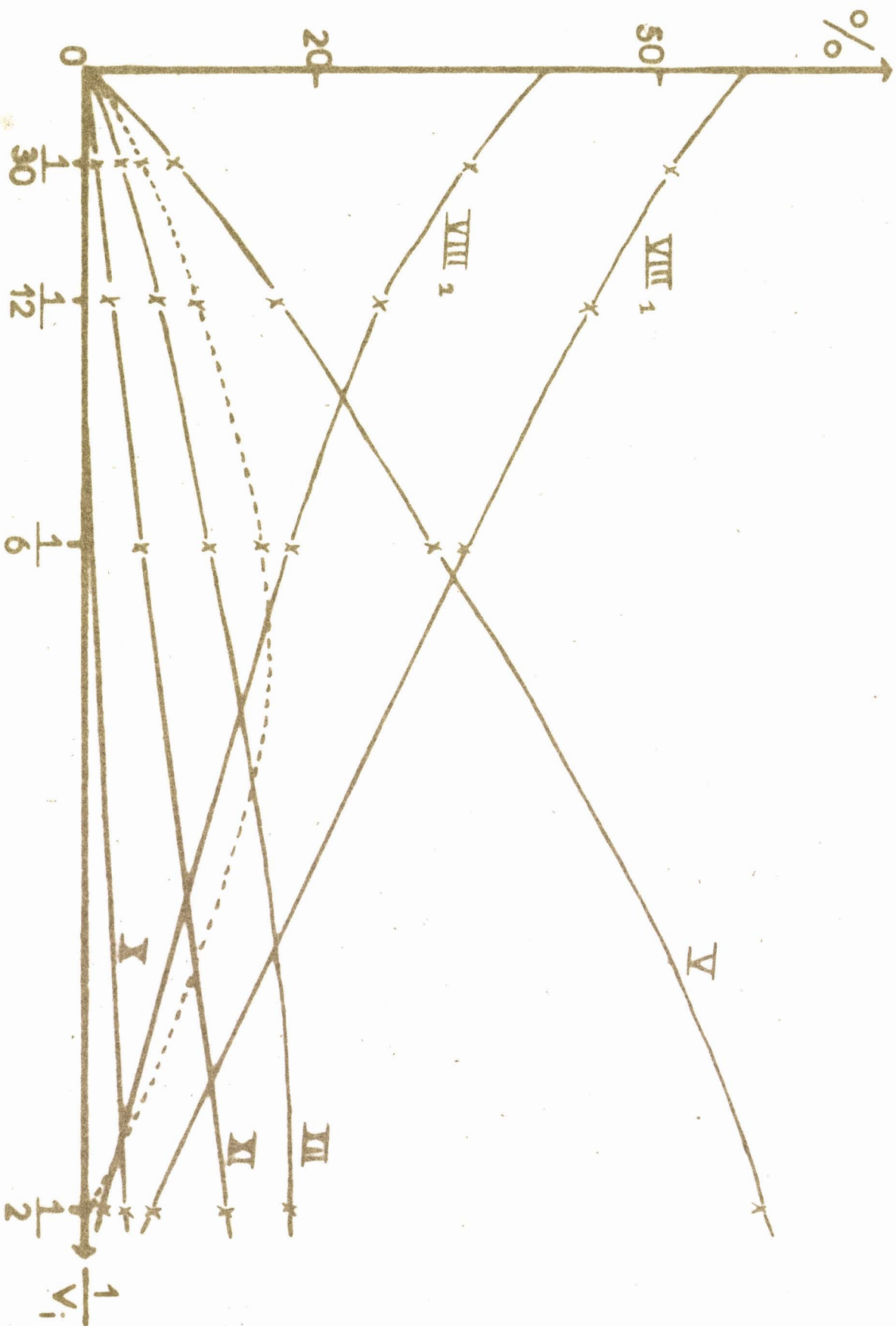


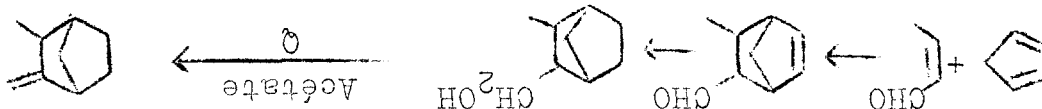
Figure 22 - Courbe d'isomérisation du méthyl-2 bicyclo (2.2.1.) heptène-5 VIII à 250°.



CHAPITRE III

ISOMERISATION DU METHYLENE-2, METHYLENE-3 BICYCLO [2.2.1] HEPTANE.

I SYNTHÈSE DU METHYLENE-2, METHYLENE-3 BICYCLO [2.2.1] HEPTANE (III)



Schema général :

Cette synthèse a été faite par M. GUISMER.

Le formyl-2 méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptène-5

est préparé selon DIELS & ALDER (17) par chauffage à l'auto-clave d'un mélange d'aldéhyde crotonique et de cyclopentadiène.

Le produit obtenu est réduit sur nickel de Raney et l'alcool obtenu transformé en acétate. Celui-ci est pyrolysé sur laine de verre. Chromatographie sur phase stationnaire de squalane, le pyrolysate distillé montre comme prévu, l'existence de 2 isomères endo et exo (figure 23).

Si nous supposons l'ordre de passage en chromatographie identique à l'ordre des points d'ébullition, nous pouvons attribuer la structure exo à (III-1) et la structure endo à (III-2) (18).

De plus l'hydrogénation sur platine de chacun des isomères (III-1) et (III-2) réalisée par Mme JOACHIMSANN confirme leurs configurations.

II ISOMERISATION SUR COBALT-ALUMINE DE L'OLEFINE (III)

a) Résultats qualitatifs :

Nous injectons le méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptane (61,5 % de (III-1), 38,5 % de (III-2) ) sur le catalyseur cobalt-alumine n°3 à 200°C et 250°C.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles du Chapitre précédent.

A 250°C il apparaît 3 isomères principaux qui passent avant (III-1) et (III-2) en chromatographie (figure 24) et que nous désignerons par (XIII) (XV) et (XIV) dans l'ordre de sortie.

Nous n'avons pas cherché à identifier l'isomère (XV) toujours peu abondant, mais nous avons entrepris l'isolement des deux isomères (XIII) et (XIV), les plus importants, et qui se forment seuls à 200°C (figure 24-2).

b) Isomérisation préparative.

Pour cela nous choisissons les conditions suivantes (catalyseur n°3, T = 250°C, vitesse d'injection 4,5 cm<sup>3</sup>/h) nous donnant un catalyseur de valeur moyenne :

(XIII)	(XIV)	(III-1)	(III-2)
5,2 %	33,7 %	53,7 %	7,4 %

Le catalysat est distillé sur une colonne Podbielniak "minical". Les fractions de tête enrichies en isomères (XIII) et (XIV) sont soutirées à fort taux de reflux.

Par exemple :

	Masse	XIII	XIV	III
		2 % d'impuretés		endo + exo
Fraction 1	2 g.	47,5 %	47,8 %	2,7 %
Fraction 2	4 g.	8,4 %	74,4 %	17,2 %
Fraction 3	5 g.	2 %	60 %	38 %



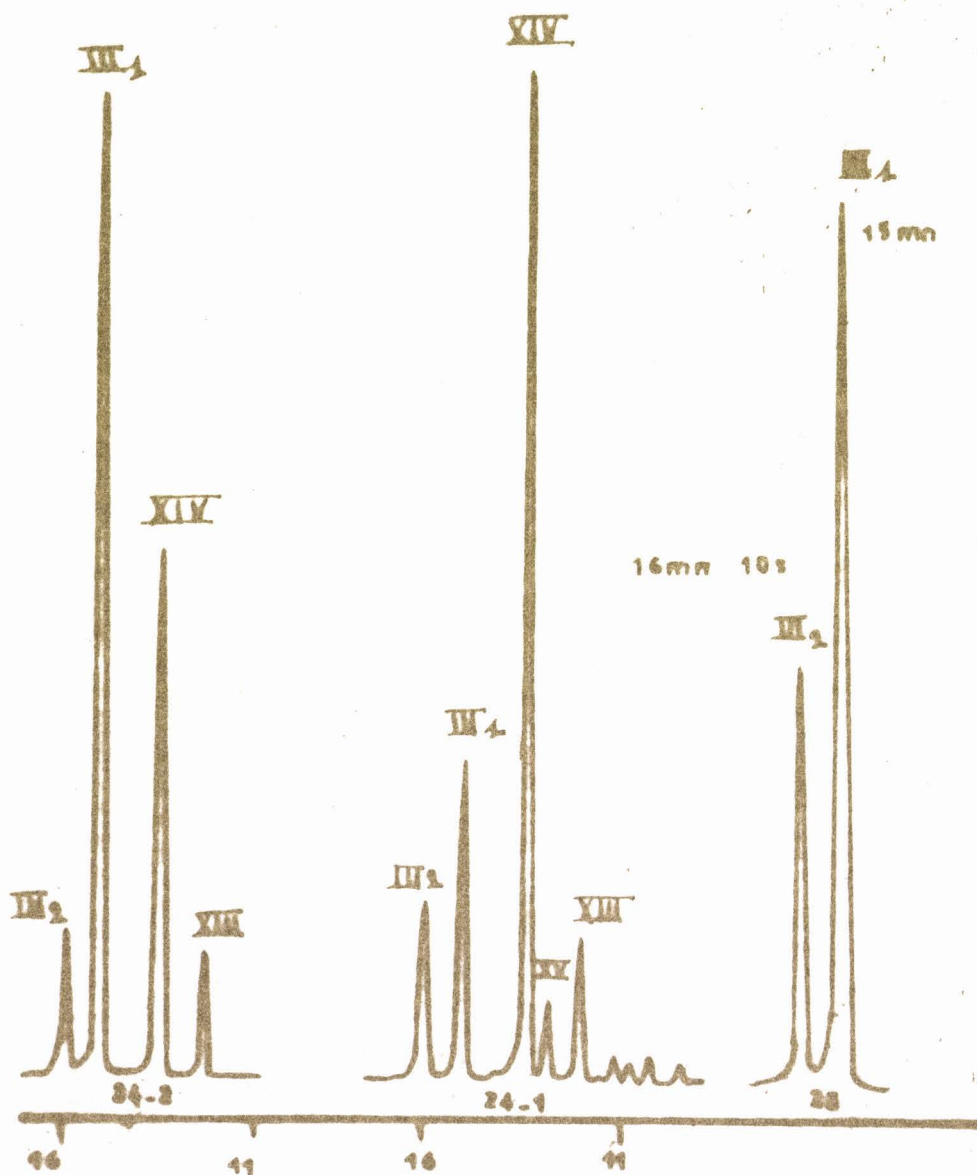


Figure 23 - Analyse sur colonne de squalane des isomères du méthylène-2  
méthyl-3 bicyclo (2.2.1.) heptane III.  
III-1 est exo  
III-2 est endo.

Figure 24 - Composition du catalysat de III isomérisé sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
24-1 à 250°  
24-2 à 200°.





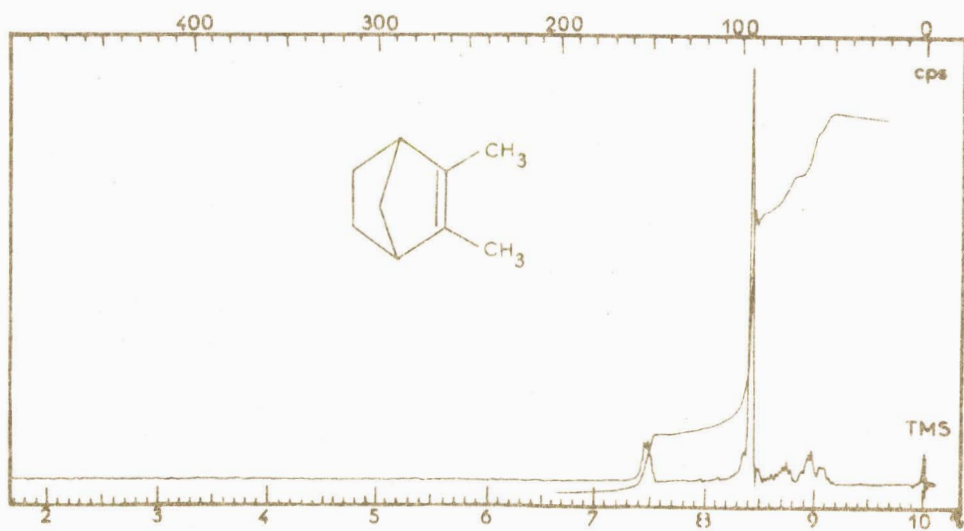
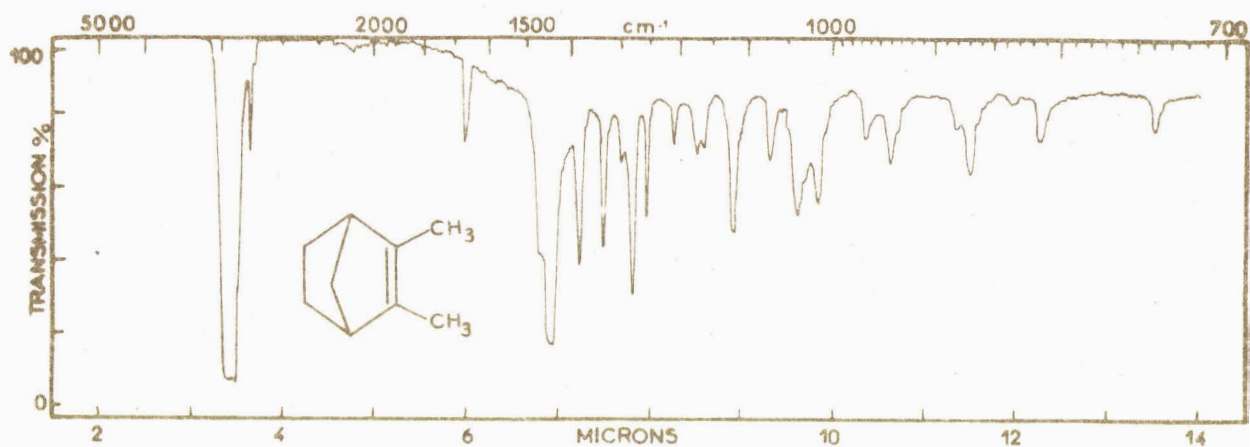


Figure 25 - 25-1 Spectre Infra-rouge du santène XIV  
 25-2 Spectre de résonance magnétique nucléaire

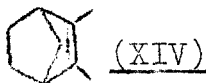
La distillation est arrêtée lorsque la majeure partie de (XIII) et (XIV) a été enlevée ; le résidu est repris sur une petite colonne, sans fractionnement, pour séparer les polymères éventuels, et réinjecté sur le catalyseur. Le second catalysat est traité de la même façon et ainsi de suite jusqu'à épuisement de l'oléfine de départ. En accumulant les produits de tête nous obtenons l'isomère (XIII) pur à 75 % et (XIV) à 94 %.

Finalement, ces isomères sont obtenus purs par chromatographie préparative sur colonne de réoplex à 110°C (débit d'hydrogène : 80 cm<sup>3</sup>/mn, rendement : 75 %).

Le bilan de cette manipulation est traduit ci-dessous.

(XIII)	masse 2,5 g.	pureté 98 %
(III) 40 g.		
(XIV)	masse 5,5 g.	pureté 99,6 %

c) Caractérisation des isomères (XIII), (XIV).



Par analogie avec l'isomérisation dans la série du norcamphène il est logique d'attribuer à (XIV) la structure du santène. Cette structure est confirmée par les constantes physiques trouvées en accord avec celles du santène :

Eb : 139°C	Litt. (19) Eb : 139-141°C
$n_D^{20}$ : 1,4670	$n_D^{20}$ : 1,4662
$d_4^{20}$ : 0,8689	$d_4^{20}$ : 0,8684

Infra-Rouge : (figure 25-1)

Comme prévu (double liaison tétra-substituée) la vibration  $\nu$  C=H éthylénique à 3030 cm<sup>-1</sup> et les vibrations de déformation perpendiculaire vers 800 cm<sup>-1</sup> sont absentes.

Curieusement la vibration  $\nu$  C=C apparaît, et se situe à une fréquence élevée 1675 cm<sup>-1</sup> par rapport à celle de l'isomère (XII) 1620 cm<sup>-1</sup>.

### Résonance magnétique nucléaire :

Nous vérifions, (figure 25-2) par l'absence d'hydrogène vinylique la tétrasubstitution de la double liaison.

- à  $\tau = 7,5$  nous trouvons les signaux de deux hydrogènes qui peuvent être les deux hydrogènes en tête de pont tertiaires et allyliques.

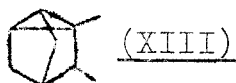
- à  $\tau = 8,4$  une raie sans structure fine correspondant aux deux groupes méthyl (6 hydrogènes) allyliques.

L'hydrogénation de cet isomère sur platine conduit aux saturés de même squelette dans des proportions suivantes

33 % de trans      2 % exo cis      65 % endo cis

identifiés d'après leur ordre de passage en chromatographie supposé en accord avec leurs températures d'ébullition (20)

Ces proportions sont en accord avec la littérature (20) donnant l'isomère endo prédominant. Elles supposent que l'addition de l'hydrogène se fait sur la face exo, la moins encombrée.



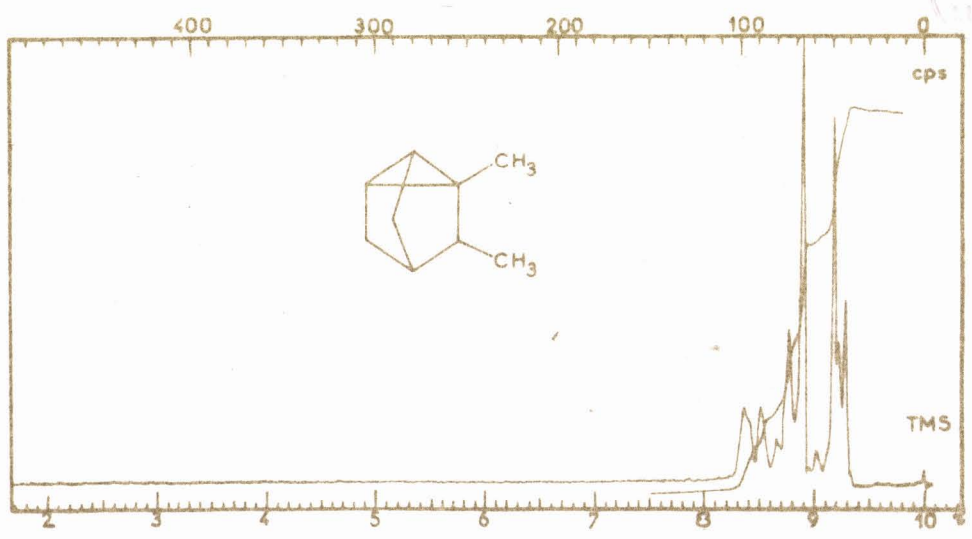
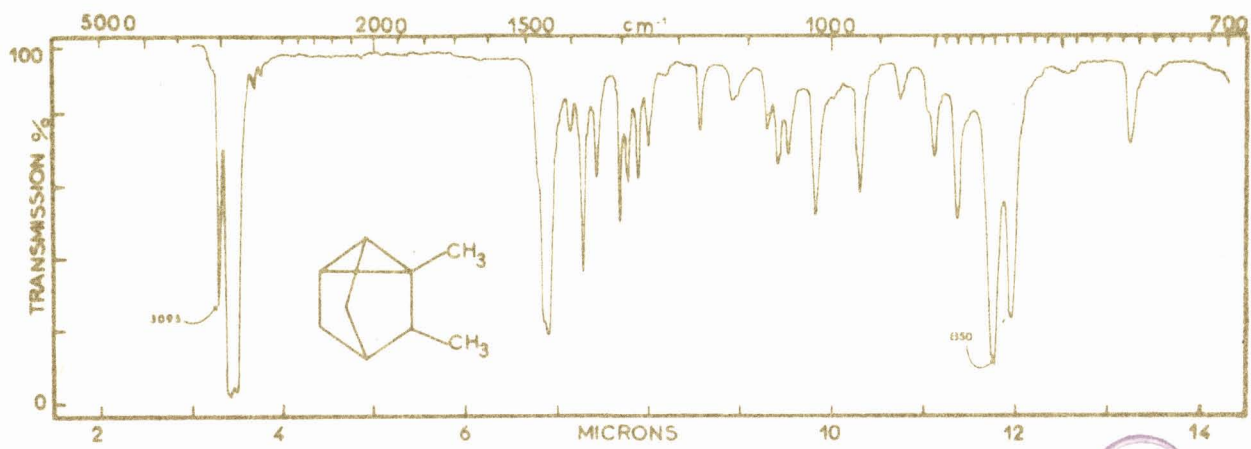
De nouveau par analogie avec l'isomérisation du norcamphène, nous sommes conduits à supposer, pour cet isomère la structure tricyclique ci-dessus.

### Infra-Rouge :

Nous relevons sur le spectre I.R. (figure 26-1) les raies caractéristiques du cycle propanique situées à  $3095 \text{ cm}^{-1}$  et  $850 \text{ cm}^{-1}$  et vérifions l'absence de vibration  $\nu \text{ C=C}$  dans la région de  $1600 \text{ cm}^{-1}$

### Résonance magnétique nucléaire :

L'hypothèse d'une structure tricyclique est confirmée par l'aspect du spectre de R.M.N. (figure 26-2) sur lequel les vibrations d'hydrogènes vinyliques sont absentes.



BU  
VILLE

Figure 26 - 26-1 Spectre Infra-rouge du diméthyl-2-3 tricyclo (2.2.1.0.2.6) heptane  
 26-2 Spectre de résonance magnétique nucléaire.







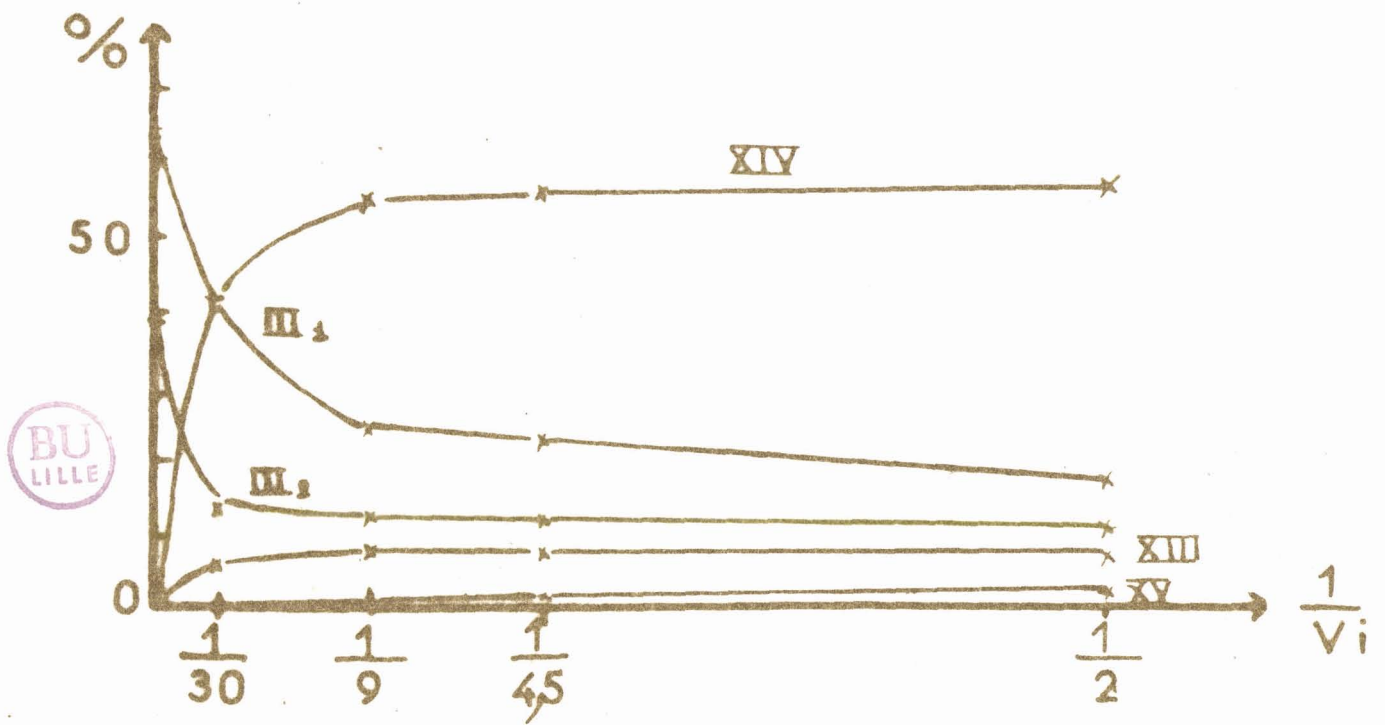


Figure 27 - Courbe d'isomérisation de l'oléfine III à 250° à temps de contact variables.



b) Isomérisation du santène : (XIV)

Pour encadrer cet équilibre nous injectons le santène sur le même catalyseur avec la même technique de recyclage.

Après 7 passages, la composition du mélange reste fixe :

(XIII) : 8,1 % (XV) : 2,9 % (XIV) : 57,4 %

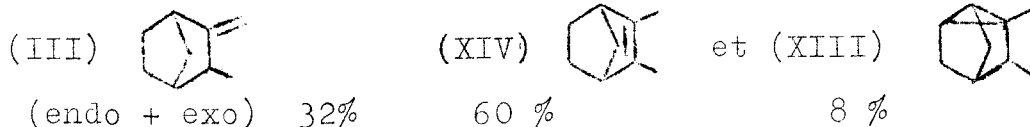
(III-1) : 19,5 % (III-2) : 12,1 %

Soit un équilibre :

(XIV) : 64,5 % (III-1) : 21,9 % (III-2) : 13,6 %  
exo endo

IV CONCLUSION.

Lors du passage sur le catalyseur cobalt-alumine, il y a eu, comme pour la série précédente en C<sub>8</sub>, isomérisation de position de la double liaison mais aussi isomérisation squelettale. Toutefois la préparation du santène par isomérisation du méthylène-2, méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptane est réalisable. Pour cela, il faut atteindre l'équilibre entre



On opérera de préférence à 200°C pour limiter les réactions secondaires et on isolera le santène de ce mélange par distillation.

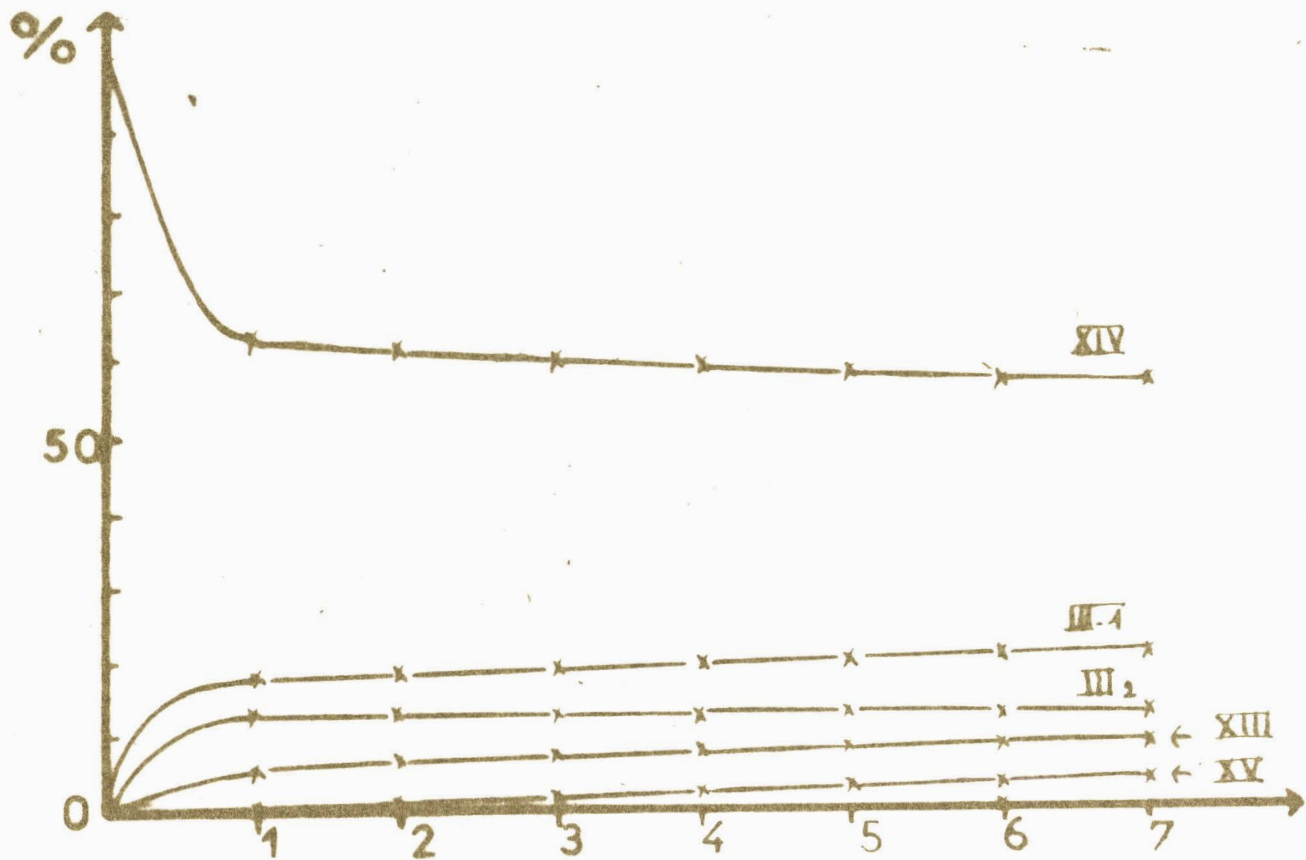
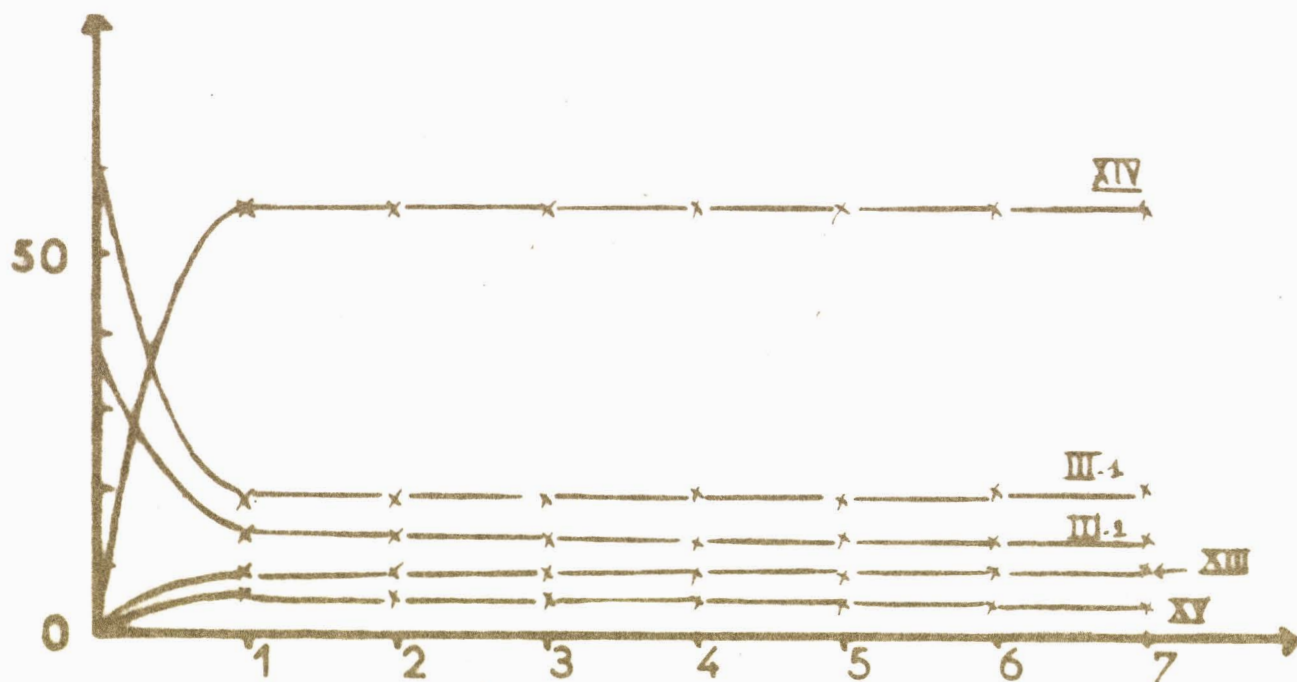


Figure 29 - Courbe d'isomérisation du santène par recyclage sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°.



Figure 28 - Courbe d'isomérisation de l'oléfine III par recyclage sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°.





## CONCLUSION

---

Dans les synthèses du formyl-2 bicyclo [2.2.1] heptène-5 (I) à partir de l'acroléine et du cyclopentadiène **seul** l'isomère endo, prépondérant certes mais non unique était cité (3).

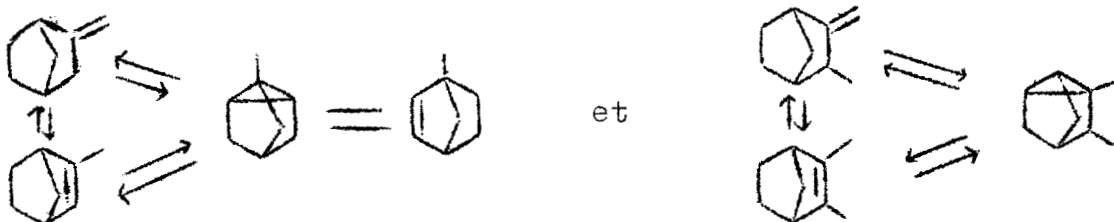
Nous avons séparé les 2 isomères endo et exo de cet aldéhyde et les avons caractérisés par leurs constantes et leurs spectres.

Nous avons de plus relié entre elles les configurations (endo, exo) des composés de cette série, depuis l'aldéhyde jusqu'à l'hydrocarbure saturé de même structure.

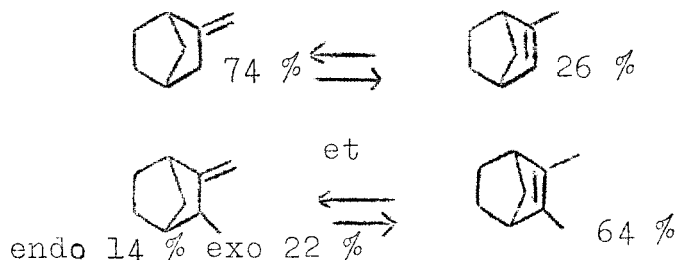
L'isomérisation d'oléfines bicycliques sur le catalyseur cobalt-alumine a permis d'isoler les produits principaux et de les identifier.

Comme les catalyseurs basiques (1) le catalyseur cobalt-alumine ne se contente pas de provoquer l'isomérisation pas à pas de la double liaison mais permet la formation et l'ouverture d'hydrocarbures tricycliques.

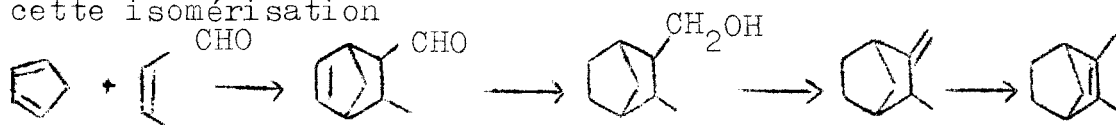
On a observé, par exemple les réactions suivantes :



Certains équilibres ont été déterminés, à 250° C, notamment :



Si l'équilibre favorise dans le premier cas la double liaison exocyclique du norcamphène, dans le deuxième cas, c'est le santène, à double liaison interne mais tétrasubstituée, qui l'emporte et ceci permet d'envisager une synthèse du santène fondée sur cette isomérisation



Dans cette réaction, le catalyseur cobalt-alumine présente un avantage certain sur les catalyseurs basiques (1), il ne provoque pas de polymérisation et de dismutation et conduit donc à de bien meilleurs rendements.



BIBLIOGRAPHIE

---

- ( 1 ) M. Blanchard, M. Guisnet, R. Maurel ; C. R. Acad. Sci., 1964, 258, 2593.
- ( 2 ) R. Maurel, M. Marcq, J. E. Germain ; C. R. Acad. Sci., 1963, 254, 4196.
- ( 3 ) O. Diels, K. Alder ; Ann., 1928 , 460, 98, 119.
- ( 4 ) K. Alder, G. Stein ; Ann., 1934, 514, 201.
- ( 5 ) K. Alder, G. Stein ; Ann., 1936, 525, 188.
- ( 6 ) N. D. Zelinský, B. A. Kazanskii, A. F. Plate, Ber, 1933, 66, 1415.
- ( 7 ) N. A. Belikova, A. F. Plate ; C. A., 1963, 58, 8925 e.
- ( 8 ) N. A. Belikova, A. F. Plate ; Zh. Obshch. Khim., 1962, 32, 2942.
- ( 9 ) O. Diels, K. Alder ; Ann., 1936, 525, 247.
- (10) M. Blanchard ; Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lille, 1961.
- (11) O. Diels, K. Alder ; Ann., 1929, 470, 62, 76, 79
- (12) Huang Minlon ; J. Amer., Chem. Soc., 1946, 68, 2487
- (13) J. A. Berson; J. A. C. S., 1961, 83, 3986, 3995.
- (14) H. Kwart, L. J. Miller ; J. A. C. S., 1961, 83 4552, 4553.
- (15) L. J. Bellamy ; The infra-red spectra of complex molecules, 2eme édition, J. Wiley and Sons, New-York 1959, p. 43, 155, 156, 36, 48.



- (16) J. Paasivirta, Suomen Kemistil, 1958, 31 B, 115
- (17) O. Diels, K. Alder ; Ann., 1929, 470, 82.
- (18) S. Beckmann, A. Dürkop, R. Bamberger, R. Mezger ;  
Ann., 1955, 594, 199, 204.
- (19) K. Alder et H. J. Ache ; Chem. Ber, 1962, 95, 503,  
510.
- (20) K. Alder, Wolfgang Roth ; Chem. Ber., 1954, 87,  
161, 167.
- (21) A. I. Vogel, Practical organic Chemistry, 3eme édition  
LONGMANS, Green and Co, Londres, 1956, p. 344.









