

N° d'ordre 60

50.376
1966
10

50376
1966
10

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LILLE

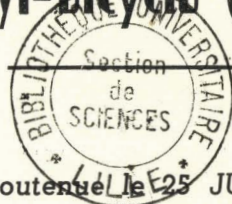
pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

GÉRARD JOACHIMSMANN

Ingénieur E.N.S.C.L. — Licencié ès-Sciences

**Isomérisation d'Oléfines bicycliques
Etude en phase vapeur sur catalyseur acide
du système Méthyl-bicyclo (2.2.2.) octanique**



Thèse soutenue le 25 JUIN 1966.

Président : Monsieur J. E. GERMAIN

Examineurs { Monsieur M. BLANCHARD
Monsieur R. MAUREL

UNIVERSITE de LILLE
FACULTE des SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY,
GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE de FERLET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. EACCHUS Astronomie Calcul Numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des Fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE Géologie appliquée
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie Marine
DEHORS Physique Industrielle
DELATRE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie Minérale
DESCOMBES Calcul différentiel et intégral
GABILLARD Radioélectricité et Electronique
GERMAIN Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET Chimie
GONTIER Mécanique des Fluides
HEIM de BALZAC Zoologie
HOCQUETTE Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE Botanique
Mme LEBEGUE Physique

M. LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBART	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Minérale
MARION	Chimie
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN	Mécanique Rationnelle et Expérimentale
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Géologie
SAVARD	Chimie Générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVIER	Biologie animale
WATERLOT	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

MAITRES de CONFERENCES :

MM. BEAUFILS	Chimie appliquée
BLANCHARD	Chimie Générale
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie Générale
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DERCOURT	Géologie & Minéralogie
DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme DRAN	Chimie appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVURET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique

....

MM. SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION : MM. COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

En hommage à

Monsieur J.E. GERMAIN

Directeur de l'E.N.S.C.L.

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

et à

Monsieur M. BLANCHARD

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A la mémoire de mon Père

et à ma Mère, pour tous ses sacrifices.

A ma Fille

A ma Femme, toute ma tendresse
et aussi toute ma reconnaissance
pour la part qu'elle a prise à ce travail.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigée par Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN. Pour m'avoir admis dans son service et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et de mon profond respect.

Monsieur M. BLANCHARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, a inspiré ce travail. Le temps qu'il m'a consacré et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués m'ont toujours été profitables. Je ne saurais oublier sa bienveillante attention et je le prie de trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance.

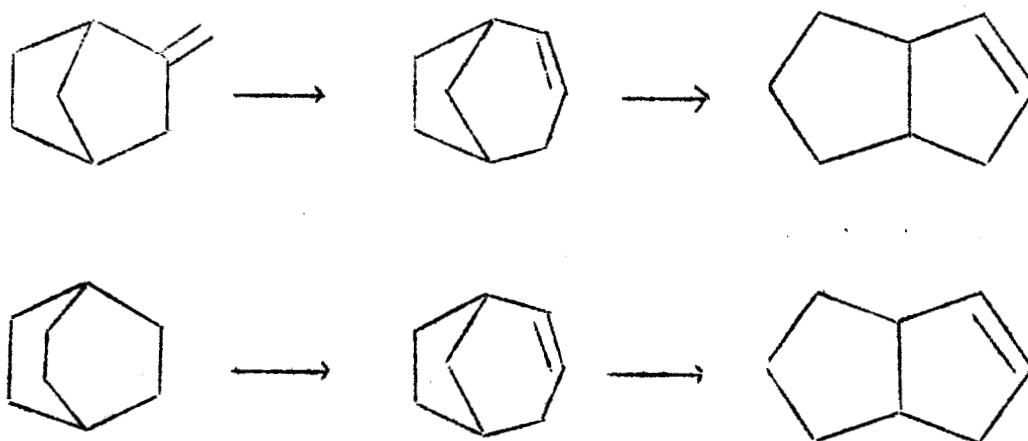
Je remercie Monsieur R. MAUREL, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, d'avoir, malgré ses nombreuses obligations, accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen et Monsieur VAN BINST, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, d'avoir eu l'amabilité d'enregistrer les nombreux spectres de R.M.N. dont j'avais besoin. Je remercie également Monsieur DELHAYE, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, d'avoir enregistré les spectres Raman que j'ai utilisés.

Que tous mes Camarades de laboratoire, pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner et pour l'aide qu'ils m'ont apportée soient assurés de ma profonde amitié.

INTRODUCTION

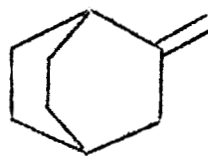
Une étude antérieure ⁽⁴⁾ sur des Cléfines bicycliques en C_8H_{12} a montré que leur isomérisation en phase vapeur conduit au bicyclo (3.3.0)octène-2 par l'intermédiaire du bicyclo (3.2.1) octène-2.



L'isomérisation du Méthylène-2 bicyclo(2.2.1)heptane nécessitant un agrandissement de cycle.

Avant d'entreprendre une telle étude sur des terpènes, et en particulier sur le camphène, il était intéressant de vérifier sur une structure plus simple si le type de réarrangement pouvait se généraliser.

Nous avons choisi d'étudier le Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane.



ainsi que ses isomères de position de la double liaison.

En effet, cet hydrocarbure présentait l'intérêt d'avoir un squelette bicyclo (2.2.2) octanique, mais également une double liaison exo-cyclique, et on pouvait se demander si l'isomérisation se ferait par agrandissement de cycle à partir d'un carbonium primaire ou directement à partir d'un carbonium tertiaire.

La première hypothèse devait conduire au Bicyclo (3.2.2) nonène, la deuxième aux Méthyl-x bicyclo (3.2.1) octènes puis sans doute aux Méthyl-x bicyclo (3.3.0) octènes.

La nomenclature des Oléfines bicycliques risquant d'alourdir le texte, chacun des hydrocarbures rencontrés a été affecté d'un numéro entre parenthèses et nous avons regroupé dans une page hors texte toutes les Oléfines avec les numéros correspondants.

PREMIERE PARTIE

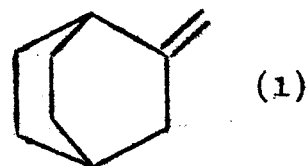
-:-:-:-:-:-:-:-

ISOMERISATION DES OLEFINES

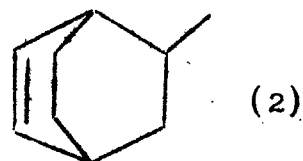
Dans cette première partie de notre travail nous nous sommes intéressés d'abord à la préparation d'hydrocarbures éthyléniques de la série du Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octane différant entre eux par le degré de substitution de la double liaison.

Nous avons donc préparé :

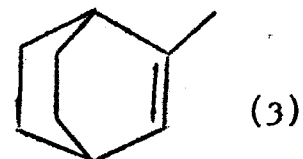
- Le Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane



- Le Méthyl-5 bicyclo (2.2.2) octène-2



- Le Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2



Nous avons ensuite cherché les conditions de température et de pression partielle qui nous permettaient de suivre l'évolution de l'isomérisation.

Enfin nous avons préparé des mélanges d'isomérisation desquels nous avons isolé les produits finaux de la réaction et nous les avons identifiés.

I.- PREPARATION ET STRUCTURE DES PRODUITS ETUDIES

A) Préparation du Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane (1)

Par synthèse diénique du cyclohexadiène 1,3 et de l'acroléine, suivie d'une hydrogénation sous pression sur Nickel de Raney, on obtient l'Hydroxyméthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane

La pyrolyse de l'acétate de cet alcool conduit au Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane

$$\begin{aligned} \text{Eb} &= 157^\circ \text{ } 158^\circ \text{ C} \\ n_D^{20} &= 1,4885 \end{aligned}$$

Le spectre Infra-rouge présente

- une raie fine à 3040 cm^{-1}
- une raie C = C intense à 1645 cm^{-1}
- une raie intense et large à 875 cm^{-1}

Le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire (fig.1) présente

- 2 quadruplets d'aire 2 H centrés à

$$\tau = 5,35 \quad \text{et} \quad \tau = 5,49$$

due aux 2 Hydrogènes du groupement méthylène

- un massif d'aire 3 H centré sur $\tau = 7,8$

correspondant aux 3 Hydrogènes allyliques

- un massif d'aire 1 H pour $\tau = 8,25$

correspondant à l'hydrogène en tête de pont non allylique

- un massif d'aire 8 H à $\tau = 8,45$

due aux 8 hydrogènes restant

L'hydrogénation de (1) sur Platine d'Adams indique la présence d'une double liaison pour une molécule en C_9H_{14} .

Le Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octane obtenu est un solide qui fond à la température ordinaire.

B) Préparation du Méthyl-5 bicyclo (2.2.2) octène 2 (2)

Le Méthyl-5 bicyclo (2.2.2) octène 2 est préparé par réduction de Wolff-Kishner du Formyl-5 bicyclo (2.2.2) octène 2. On obtient un mélange de 2 isomères dans les proportions 30 % et 70 % .

Figure I

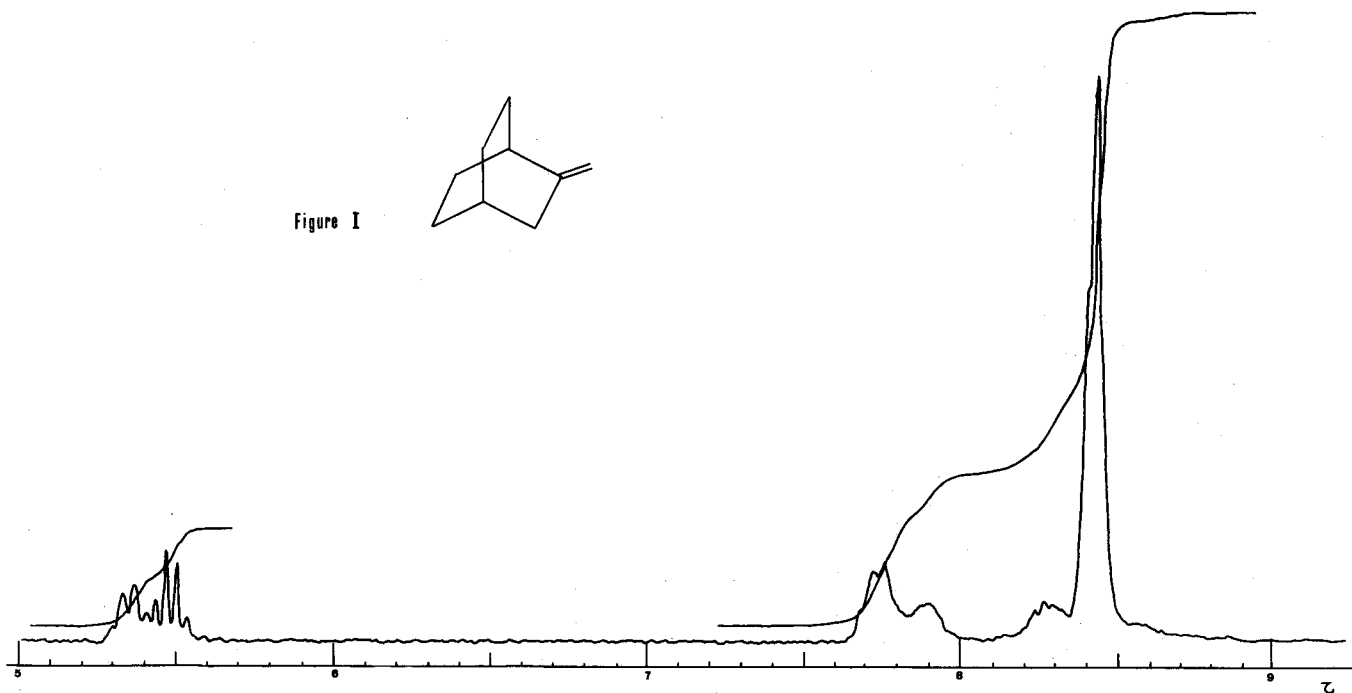
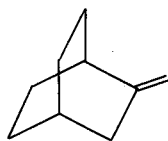
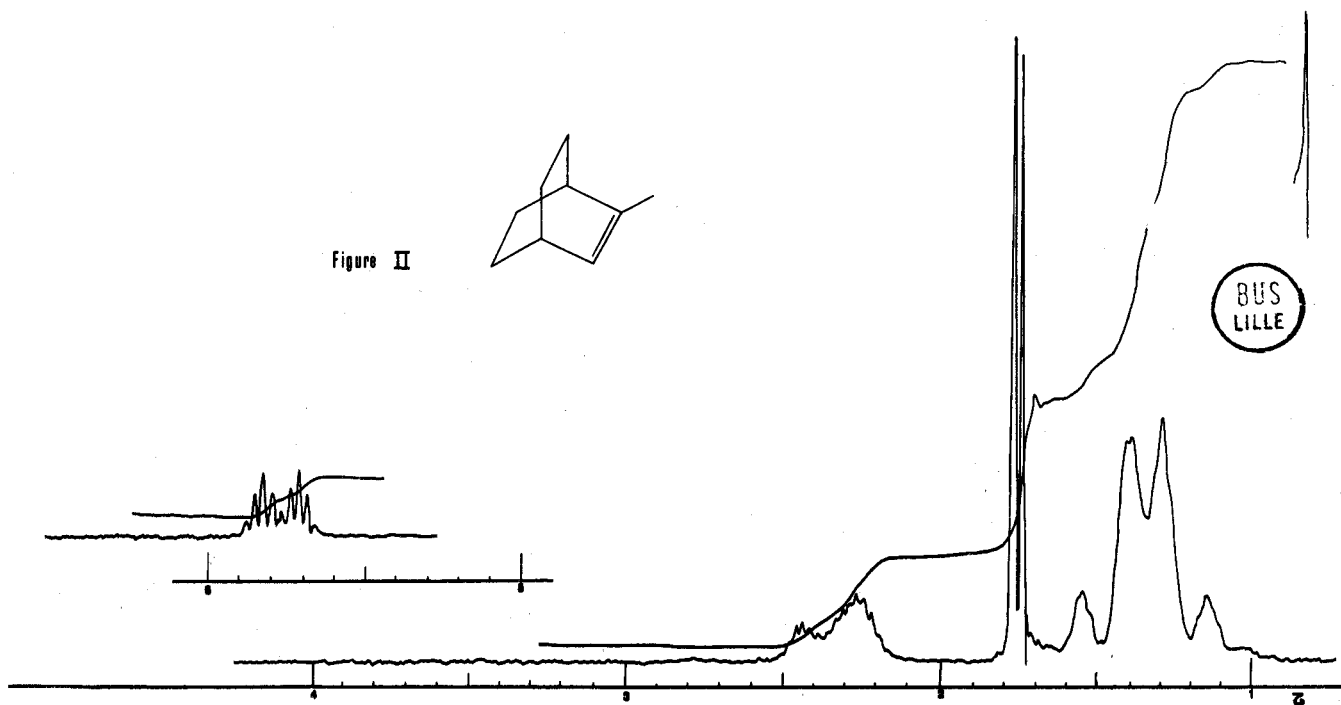
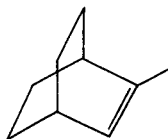


Figure II



L'attribution de la structure exacte (endo ou exo) n'a pas été entreprise.

Eb : 148 149°C

Le spectre Infra-rouge du mélange présente

- une raie fine à 3020 cm^{-1}
- une raie C=C avec un épaulement à 1620 cm^{-1}
- une raie fine à 1372 cm^{-1} (groupement Méthyle)
- 3 raies d'intensité moyenne à 845 cm^{-1} , 809 cm^{-1} , 761 cm^{-1}

L'hydrogénation de (2) sur Platine d'Adams conduit au Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octane.

C) Préparation du Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2 (3)

Par action de HBr sur (1) on obtient le Bromo-2, méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octane qui, chauffé avec de la quinoléine donne un mélange contenant

(3) : 85 %

(1) : 15 %

Un passage de chromatographie préparative sur colonne de silicone SE 30 donne (3) pur

Eb : 150°C

n_D^{20} 1,4778

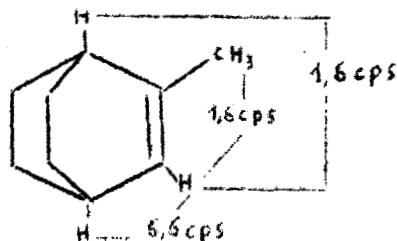
Le spectre Infra-rouge présente les raies suivantes :

- 1640 cm^{-1} : liaison C=C faible
- 1373 cm^{-1} : groupement méthyl moyenne
- 1180 cm^{-1} : 1142 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , moyennes
- 972 cm^{-1} , 866 cm^{-1} , 802 cm^{-1} , : intenses

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente (fig.II) :

- un massif à 9 branches d'aire = 1, centré sur $\tau = 4,24$ correspondant au proton sur double liaison couplé avec le proton en tête de pont voisin ($J = 6,6$ cps).

Chaque branche de ce doublet est dédoublée par couplage allylique avec l'autre proton en tête de pont ($J = 1,6$ cps) puis avec les protons du groupe Méthyle ($J = 1,6$ cps)



La superposition des bandes donne un massif à 9 branches au lieu de 10, car

$$2 \times 1,6 \text{ cps} \approx \frac{6,6}{2} \text{ cps}$$

- un massif d'aire 2 à $\tau = 7,55$ et $\tau = 7,75$ correspond aux 2 protons en tête de pont.

- un doublet d'aire 3 à $\tau = 8,25$ correspond aux 3 protons du groupe Méthyle couplé avec le proton vinylique ($J = 1,6$ cps).

- 4 pics d'aire totale = 8 entre $\tau = 8,40$ et $\tau = 8,90$ correspondant aux 8 protons méthyléniques.

II - MONTAGE ET CATALYSEUR

A) Montage (fig.III)

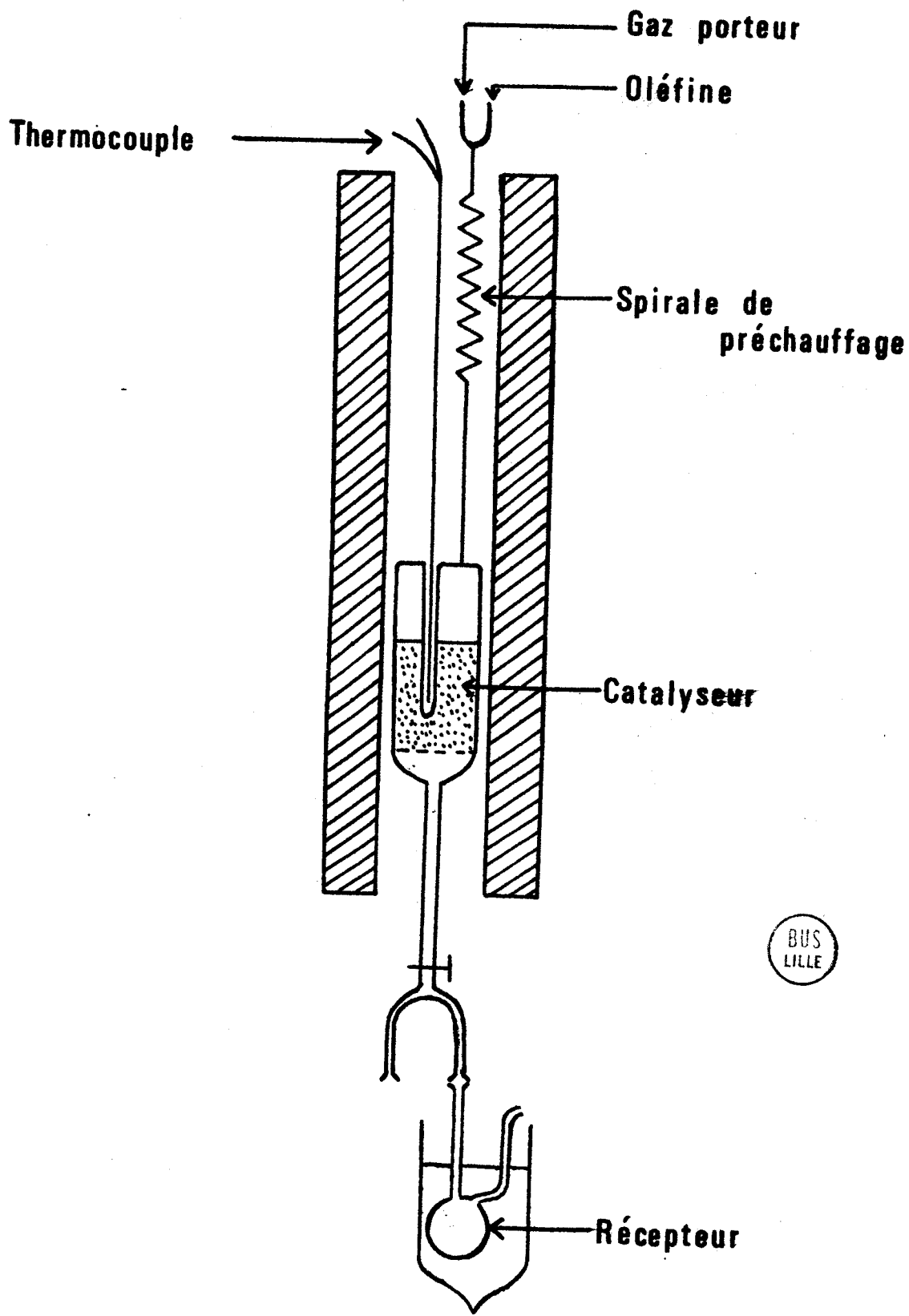
L'isomérisation est réalisée dans un montage classique comprenant :

- une spirale de préchauffage servant à vaporiser les oléfines,
- un réacteur en verre dont le fond est formé par un verre fritté pour maintenir le catalyseur . Dans le centre du réacteur un puits thermométrique permet d'introduire un thermocouple dans le lit catalytique.
- les produits finaux sont condensés dans une fiole réceptrice plongée dans la glace .

La régulation du four est assurée par une thermosonde placée près des résistances du four et formant la 4ème branche du Pont de Wheastone d'un régulateur électronique.

B) Catalyseur

Le catalyseur silico-phosphorique est préparé par imprégnation de 75 g de Kieselghur (qualité 240, Société des Silices Fossiles de France), par 350 g d'acide orthophosphorique à 85 %. La pâte obtenue est séchée à l'étuve à 120-130°. Le catalyseur solide est broyé et tamisé (granulométrie 31.33 AFNOR).



III - ISOMERISATION DES OLEFINES

Elles ont toujours été effectuées en phase vapeur, à des températures, des pressions partielles et sur des quantités de catalyseur éventuellement variables pour pouvoir saisir les produits intermédiaires. Les catalysats, après élimination des polymères par distillation (moins abondants que dans la série (2.2.1) heptanique) ont été analysés par chromatographie en phase vapeur sur colonnes capillaires garnies de squalane. Ces mélanges sont complexes et contiennent une vingtaine de constituants, mais leur composition qualitative varie peu avec l'oléfine isomérisée.

Parmi ces constituants, trois sont des produits finaux de la réaction: nous les appellerons (4), (5), (6).

Trois autres sont des produits intermédiaires: nous les appellerons (7), (8), (9).

Remarque: (5) et (9) sont à peine séparés et il est difficile d'apprécier le pourcentage respectif de chacun.

A) Isomérisation de (1) à 250°C (fig. IV)

Elle a été réalisée à 250° sur 15 g de catalyseur par recyclage, à une pression partielle d'hydrocarbure égale à l'unité.

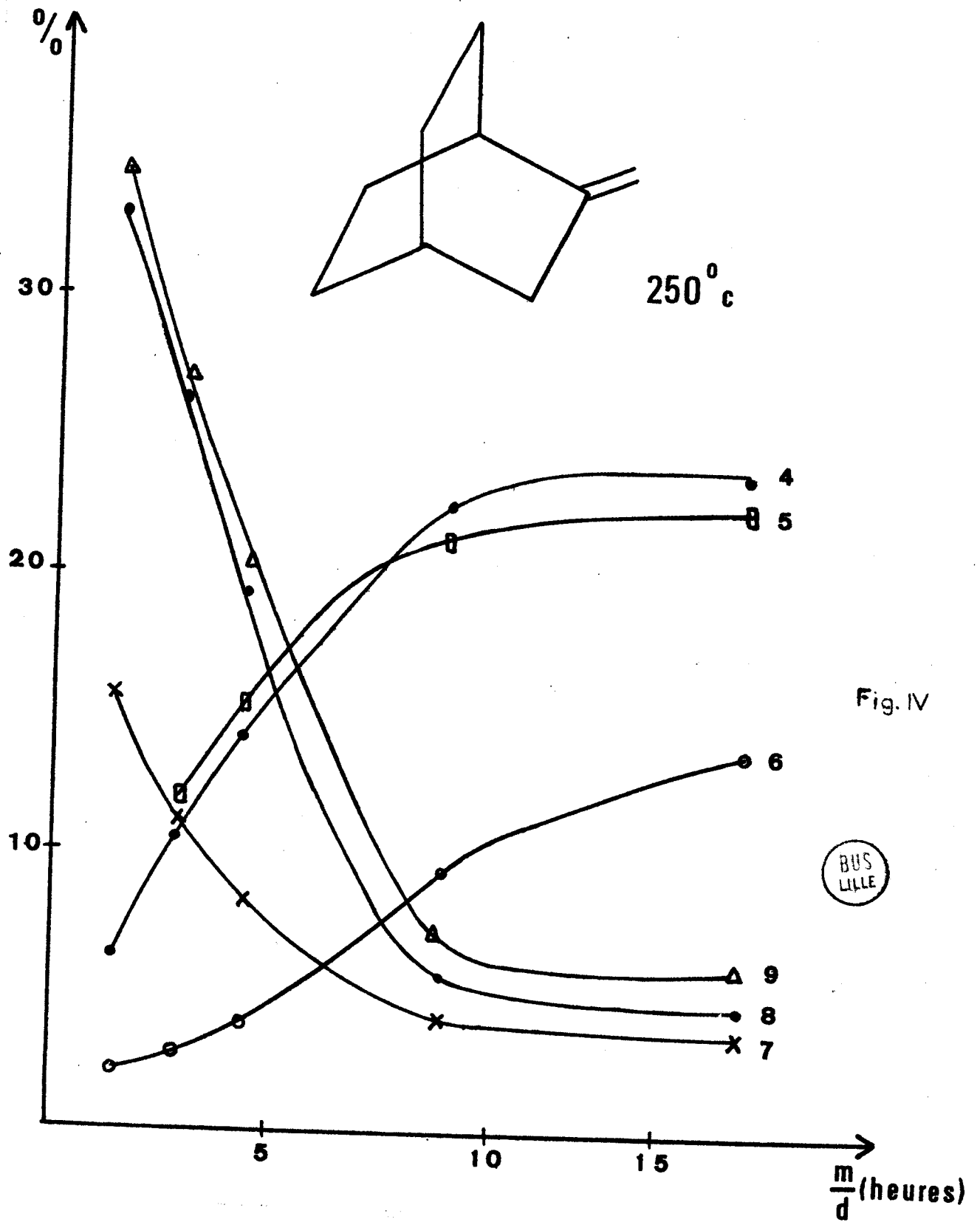
B) Isomérisation de (1) à 195°C (fig. V)

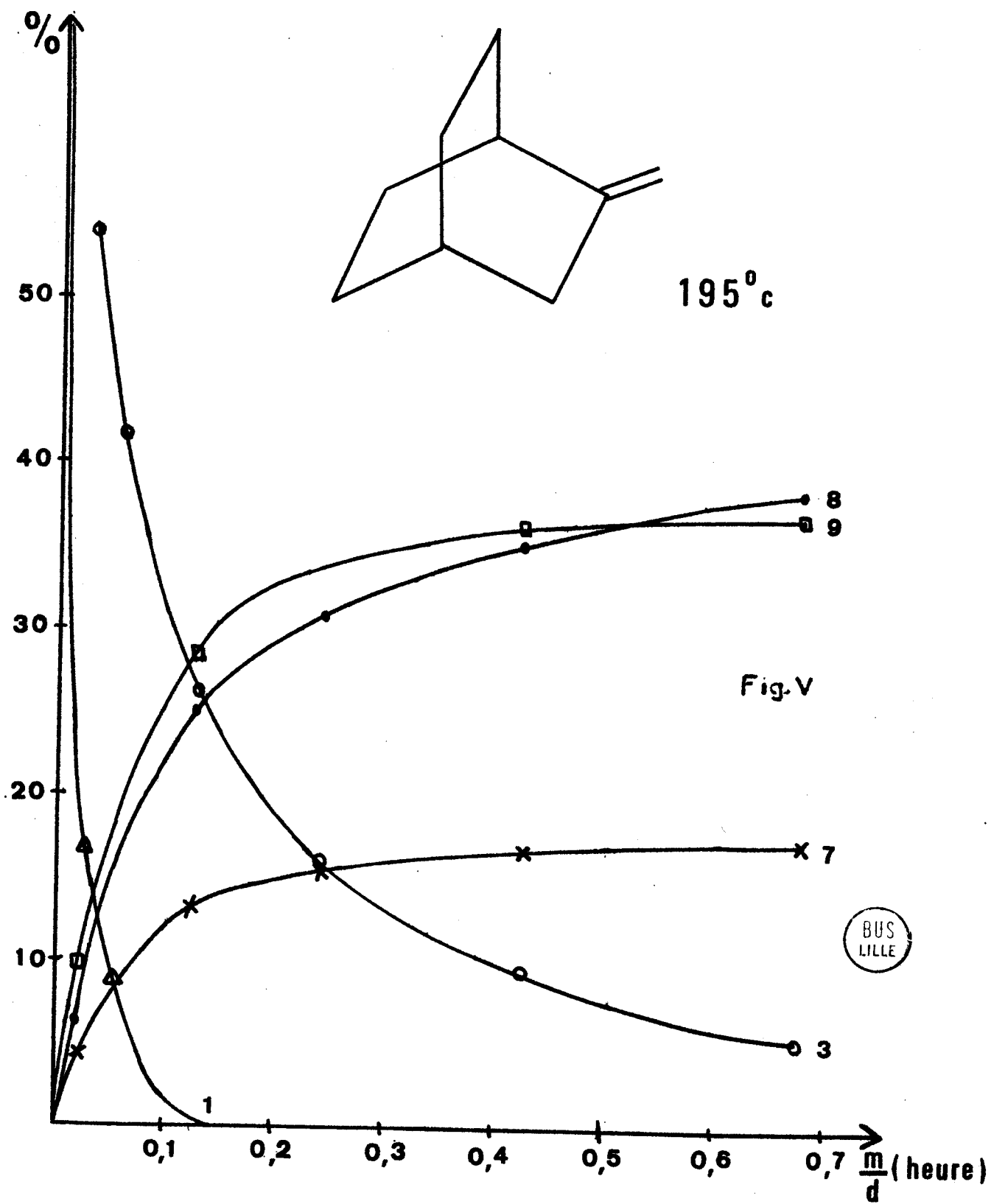
Elle a été effectuée pour mettre en évidence d'autres intermédiaires éventuels. En effet, dans aucun des mélanges précédents, on ne retrouve l'oléfine de départ. Par conséquent nous ne voyons pas la première étape de l'isomérisation.

L'étude a été faite à 195°C sur 5 g. de catalyseur avec des vitesses d'injections élevées et en diminuant la pression partielle en oléfine.

On met ainsi en évidence (fig. V) l'existence d'un hydrocarbure intermédiaire.

Celui-ci a été isolé d'un mélange d'isomérisation par distillation sur colonne Podbielniak, puis purifié par un tour de





chromatographie préparative. La comparaison du spectre Infra-rouge avec celui de (3) montre que ces deux produits sont identiques.

C) Isomérisation de (2) (fig.VI)

Elle a été conduite de la même manière que celle de (1) (fig.V) et à 195°C sur 5 g de catalyseur.

On obtient les mêmes produits qu'en partant de (1). Toutefois (2) s'isomérisise moins vite que (1).

On trouve également un peu de (3) dans le mélange (de 3 à 5 %). Il a été identifié par son temps de rétention à la chromatographie.

A 250°C nous obtenons les trois isomères (4), (5), et (6), dans des proportions voisines de celles obtenues dans l'isomérisation de (1).

D) Isomérisation de (3)

Cet hydrocarbure se formant très rapidement à partir de (1), nous avons simplement vérifié que son isomérisation donnait les mêmes structures. En effet, à 195°C, toujours sur la même masse de catalyseur et pour un temps de contact de 0,41 heure, on recueille un mélange dont la composition est voisine de celle obtenue, en isomérisant le Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane dans les mêmes conditions.

IV - ISOLEMENT ET IDENTIFICATION DES PRODUITS FINAUX

L'oléfine (3) étant immédiatement en équilibre avec (1), nous n'avons repris que l'isomérisation de (1) et de (2), mais cette fois sur des quantités plus importantes d'oléfines pour pouvoir isoler les produits finaux de la réaction, c'est-à-dire les hydrocarbures (4), (5), (6).

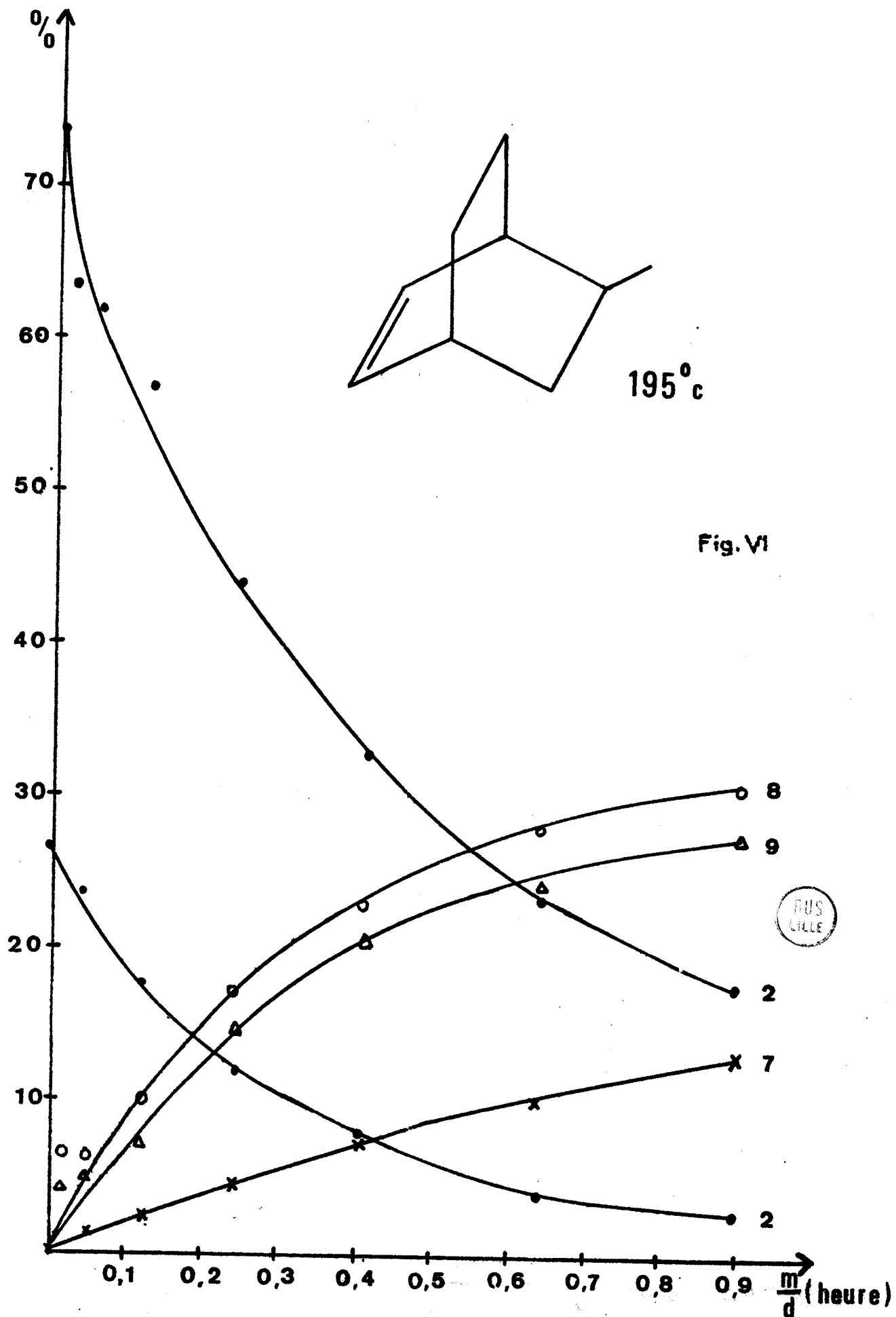


Fig. VI

RUS
LILLE

Tableau I

Hydrocarbure	Tempér.	Masse Cataly- seur	Vitesse Injec- tion	% Poly- mères	Composition de la fraction monomère (%)		
					(4)	(5)	(6)
Méthylène-2 Bicyclo (2.2.2) octane	250°C	15 g	2,25cc/h	50 %	22,8 %	25,6 %	15,1 %
Méthyl-5 Bicyclo (2.2.2) octène-2	250°C	15 g	2,25cc/h	42 %	19,5 %	22,3 %	16,8 %

Le Tableau I donne un exemple de composition d'isomérisat

Ce difficile problème de séparation a été résolu par l'utilisation de la chromatographie préparative qui nous a permis de travailler sur des quantités assez faibles de produits. Nous avons, si nécessaire, effectué plusieurs passages successifs sur différentes colonnes de manière à obtenir la meilleure pureté possible pour chaque produit.

Par comparaison des spectres Infra-rouge des produits finaux, nous avons vérifié que l'on obtenait bien (4), (5), (6), en partant de (1) ou de (2).

A) Identification de (4)

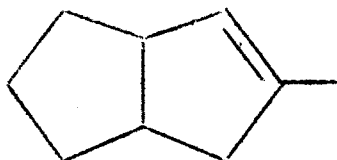
L'hydrogénation catalytique à froid sur Platine d'Adams de (4) indique la présence d'une double liaison pour une molécule en C_9H_{14} . Le spectre infra-rouge de l'hydrocarbure saturé est identique à celui du

Méthyl-3 bicyclo (3.3.0) octane endo préparé par Knotnerus et coll.⁽¹⁾.

Le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire de (4) (fig.VII) permet de distinguer :

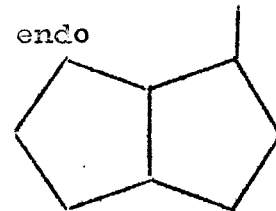
- un multiplet d'aire 1 à $\tau = 4,95$
correspondant à un proton sur double liaison
- un massif d'aire 3 à $\tau = 8,32$
correspondant à un groupe Méthyle en position allylique.

La seule formule possible pour (4) est celle du Méthyl-3 bicyclo (3.3.0) octène-2, probablement cis.



B) Identification de (5)

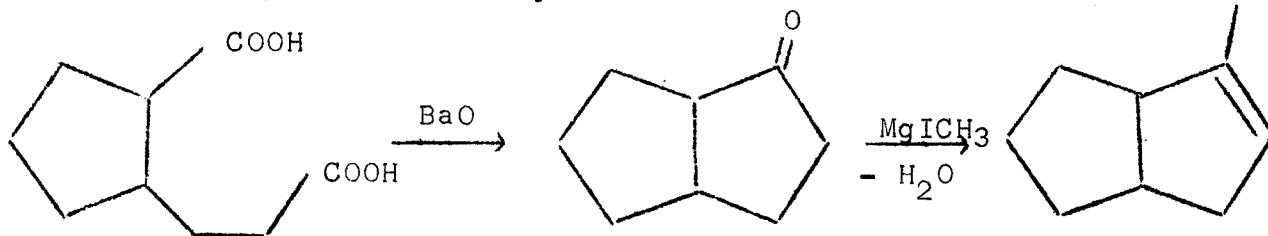
L'hydrogénation catalytique à froid sur Platine d'Adams indique la présence d'une double liaison pour une molécule en C_9H_{14} . Le spectre Infra-rouge de l'hydrocarbure obtenu est identique à celui du Méthyl-2 bicyclo (3.3.0) octane endo



Cet hydrocarbure a été aussi préparé par Knotnerus et coll. (1)

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de (5) indique la présence d'un seul proton vinylique pour $\tau = 4,90$. Pour $\tau = 8,40$, le spectre est trop touffu et il n'est pas possible d'affirmer avec certitude que l'on a un groupe Méthyle en position allylique. (fig.VIII).

La comparaison du spectre Infra-rouge de (5) avec celui d'un échantillon de synthèse : (3)



permet d'attribuer à cet isomère la structure du Méthyl-2 bicyclo (3.3.0) octène-2.

Figure VII

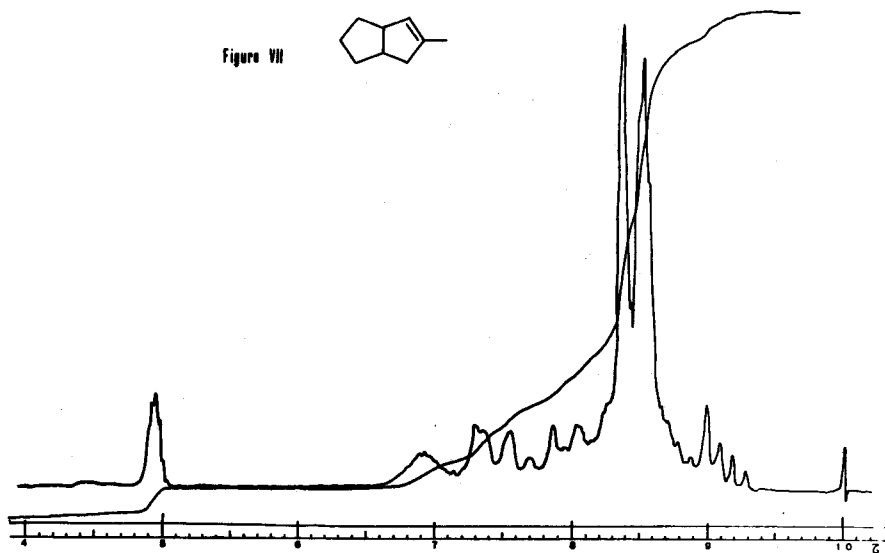
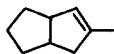


Figure VIII

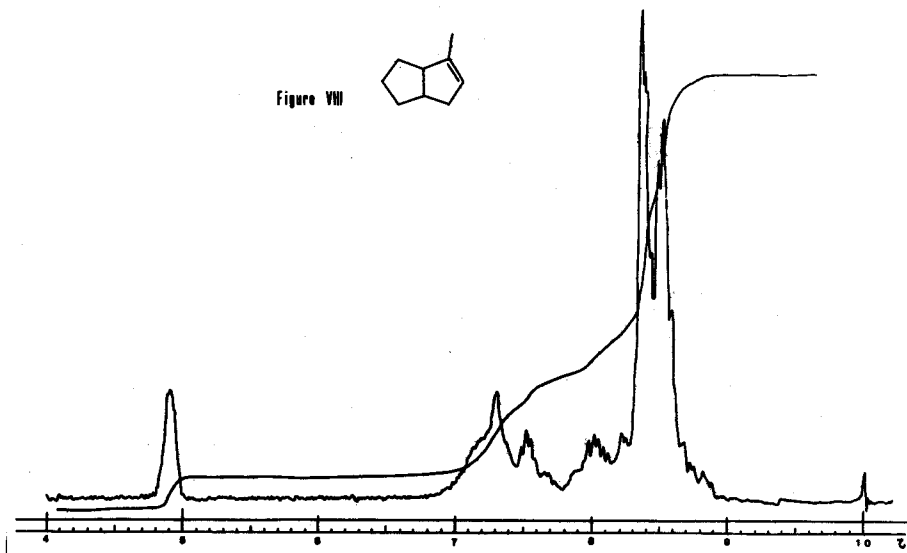
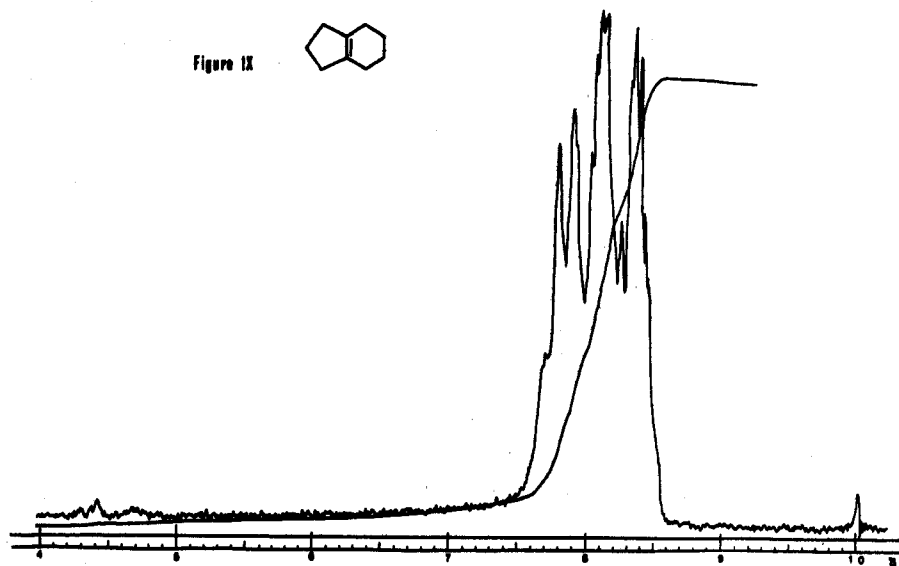


Figure IX



BUS
LILLE

c) Identification de (6)

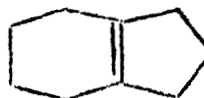
L'hydrogénation catalytique à froid sur Platine d'Adams de (6) indique la présence d'une double liaison pour une molécule en C_9H_{14} . L'hydrocarbure saturé obtenu est un mélange de perhydrindanes cis et trans (85 % et 15 %), identifié par comparaison du spectre Infra-rouge avec celui publié par les Tables de l'A.P.I.

La position de la double liaison a été déterminée par examen des propriétés spectroscopiques et préparation d'un dérivé caractéristique :

- Le spectre Infra-rouge ne présente pratiquement pas d'absorption dans la région attribuée aux doubles liaisons $C=C$

Par contre, le spectre Raman contient une raie intense et fine à 1673 cm^{-1} .

- De plus, le spectre de résonance magnétique nucléaire de (6) (fig. IX) ne donne aucun signal dans la région comprise entre $\tau = 4,5$ et $\tau = 5,5$, où se trouvent les protons vinyliques. Ces données permettent déjà d'attribuer à (6) la structure de l'Hexahydro-2,3,4,5,6,7 indène



Cette structure a été confirmée par les remarques suivantes :

- La pyrolyse de l'acétate de l'Hydroxy-6 perhydrindane donne un mélange de 3 oléfines ne contenant pas (6)

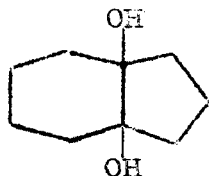


Par contre, la déshydratation de cet alcool donne des mélanges complexes d'oléfines d'autant plus riches en (6) que le catalyseur utilisé est plus acide : dans ces conditions, on obtient les doubles liaisons les plus substituées.

Par déshydratation de cet alcool sur catalyseur silice-phosphorique et purification par chromatographie préparative, nous avons pu préparer des quantités suffisantes de (6) sur lesquelles nous avons fait une hydroxylation par l'acide performique.

Nous avons obtenu un diol dont le point de fusion (73.74°) correspond à celui du

Dihydroxy- 3a, 7a perhydrindane trans (2)



V.- ETUDE DES PRODUITS INTERMEDIAIRES

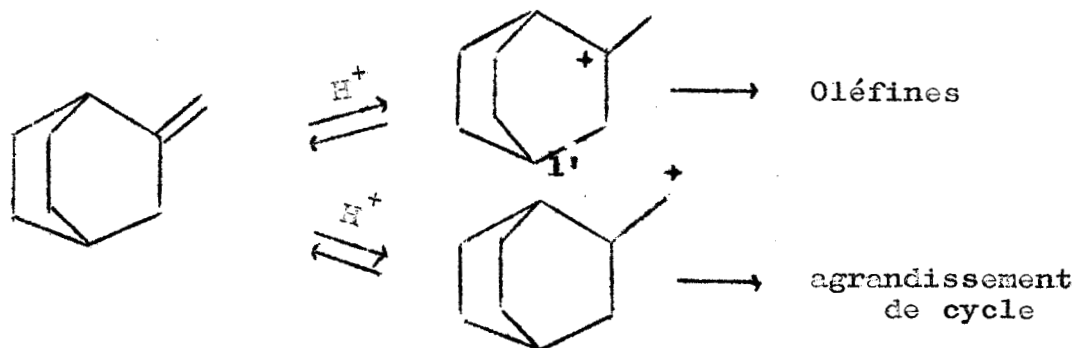
Cette étude a été effectuée dans la 2ème Partie

DEUXIEME PARTIE

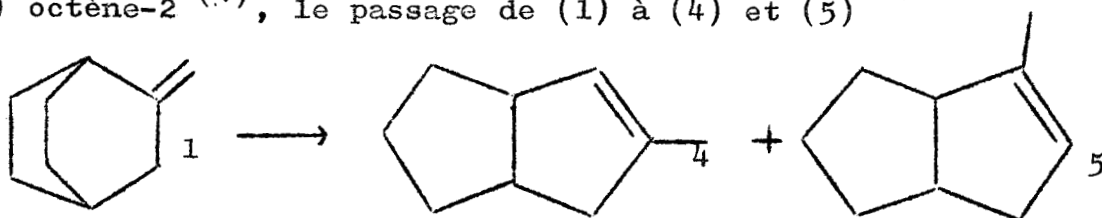
-:-:-:-:-:-:-:-

DESHYDRATATION DE 1'HYDROXYMETHYLENE-2 BICYCLO (2.2.2) OCTANE

Les résultats présentés dans la partie précédente indiquent que dans la série du Bicyclo (2.2.2) octane les isomérisations par agrandissement de cycle sont peu favorisées

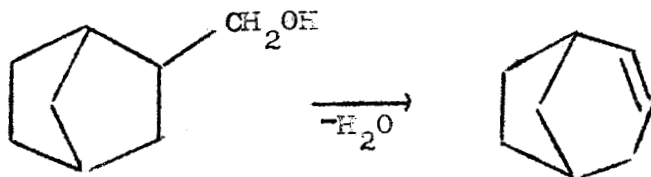


Si on se rapporte à l'étude faite sur le Bicyclo (2.2.2) octène-2 ⁽⁴⁾, le passage de (1) à (4) et (5)

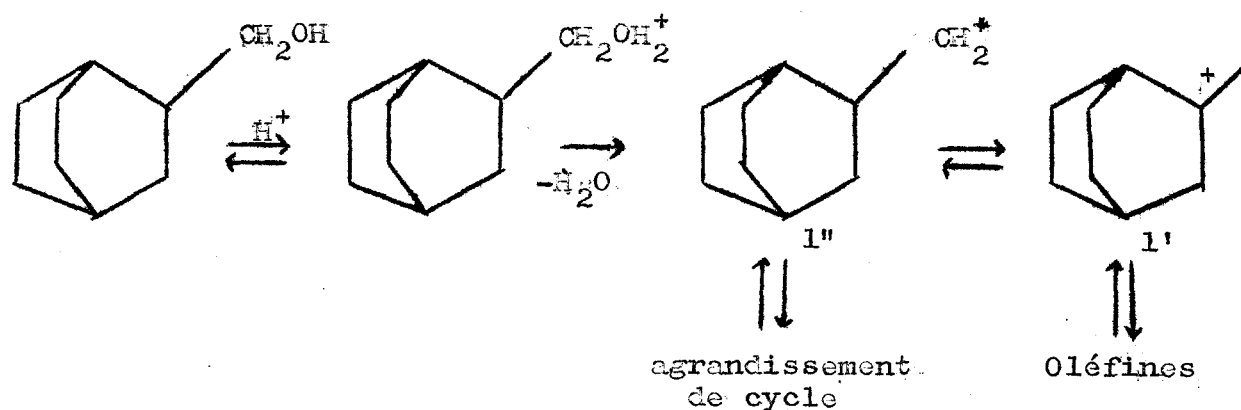


pourrait se faire par l'intermédiaire de Méthyl-x bicyclo (3.2.1) octènes, obtenus par réarrangements du type Wagner-Meerwein à partir de (1) .

Le Bicyclo (3.2.1) octène-2, difficile à obtenir par isomérisation directe du Bicyclo (2.2.2) octène-2, se prépare par déshydratation de 1'Hydroxyméthylène-2 bicyclo (2.2.1) octane ⁽⁵⁾



Par analogie, nous avons essayé de déshydrater
1'Hydroxy méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane



Cette méthode, par rapport à une isomérisation à faible temps de contact de (1) sur catalyseur silico phosphorique, permettait d'économiser deux étapes de synthèse pour obtenir l'oléfine de départ. En même temps que les produits intermédiaires (7), (8), (9), on pouvait espérer obtenir des produits d'agrandissement de cycle.

I) DESHYDRATATION EN PHASE LIQUIDE.

Un premier essai en phase liquide sur sulfate acide de potassium nous a donné un mélange d'oléfines contenant :

8,3 %	de	(7)
35,7 %	de	(3)
18,3 %	de	(10)
22,6 %	de	(11)

(10) et (11) sont deux nouveaux produits à points d'ébullition élevés que nous n'avons jamais obtenus et qui correspondent vraisemblablement aux produits d'agrandissement de cycle attendus.

II) DESHYDRATATION EN PHASE VAPEUR.

Après différents essais, nous avons choisi de travailler sur une Alumine Péchiney en billes (diamètre 3 à 5 mm) à 380°C. Pour 25 g de catalyseur la vitesse d'injection de l'alcool est de 4,5 cc/h; nous n'avons pas utilisé de gaz porteur.

Dans ces conditions la déshydratation est pratiquement complète et on recueille une fraction organique contenant les oléfines (7), (8), et (9), c'est-à-dire les intermédiaires que nous cherchions dans l'isomérisation de (1). Le mélange contient également (3), (10), et (11).

Cette méthode semble donc intéressante, mais son utilisation à l'échelle préparative est un peu décevante. En effet, l'Alumine s'encrasse assez rapidement et la composition des mélanges varie, notablement comme le montre le Tableau II, dans lequel sont portés les pourcentages d'isomères après déshydratation de différentes quantités d'alcool.

TABLEAU II

	(3)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Alumine neuve	4,4 %	19,3 %	22,3 %	24,3 %	13,5 %	3 %
Après 25 g d'alcool	7,5 %	23,4 %	16,3 %	21,5 %	10,6 %	6,1 %
Après 41 g d'alcool	10,7 %	24 %	14,9 %	19,3 %	10,7 %	7 %
Après 76 g d'alcool	17,1 %	22,9 %	9,7 %	11,3 %	11,8 %	10,5 %

Une série de distillations sur colonne Podbielniak, suivies de purifications par chromatographie préparative nous a permis d'isoler les différentes oléfines dont nous avons déterminé la structure.

III) DETERMINATION DES STRUCTURES.

A) Etude de (7)

Nous avons pu isoler (7) du mélange, mais une analyse chromatographique dans des conditions beaucoup plus sévères que

Figure X

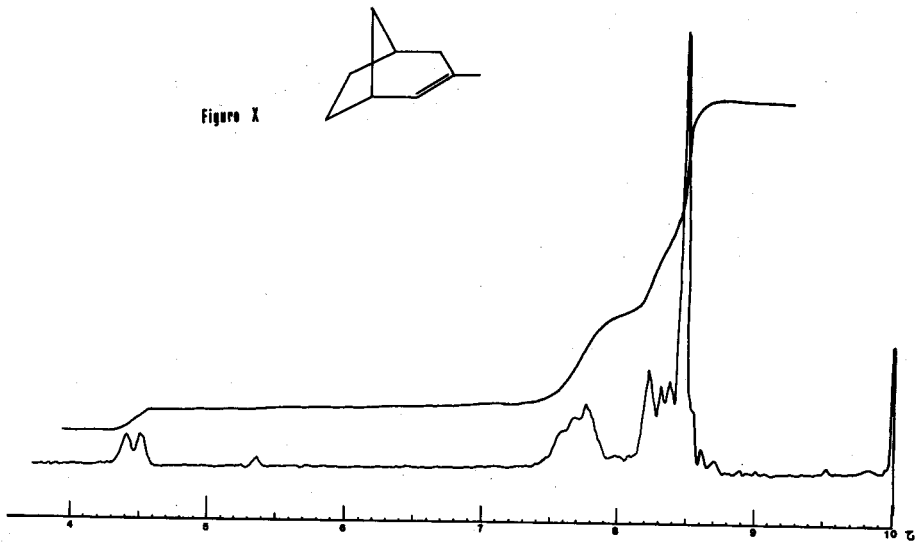


Figure XI

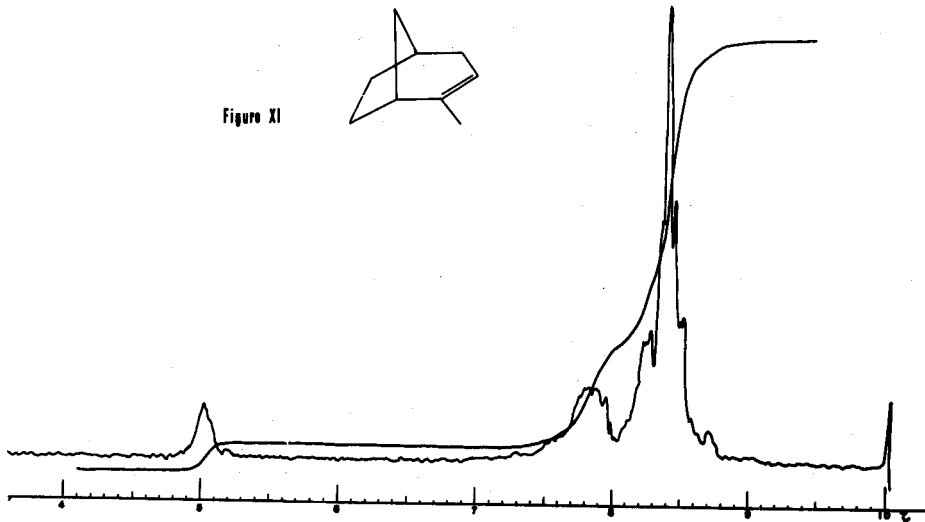
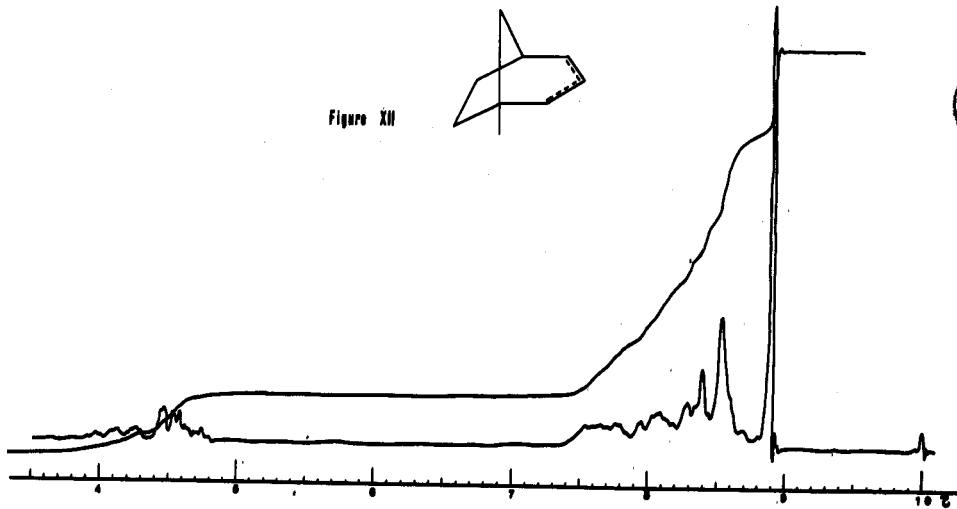


Figure XII

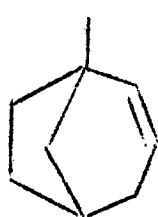
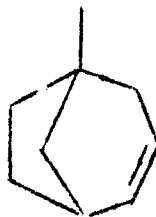
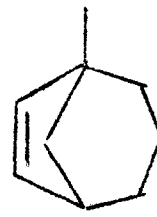


BUS
LILLE

Le squelette A est à éliminer car il ne peut donner qu'une seule oléfine; en outre, si (7) était un Méthyl-1 bicyclo (2.2.2) octène-2, il n'y aurait dans le spectre R.M.N. qu'un seul hydrogène allylique et malgré une mauvaise résolution dans la région correspondante, le massif à $\tau = 7,7$ a une aire bien supérieure à l'unité.

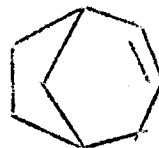
L'hydrocarbure saturé correspondant à la structure C est connu (1) et nous avons vérifié que son spectre Infra-Rouge était différent de celui de (7) hydrogéné.

Il reste donc 3 formules possibles :

7_a7_b7_c

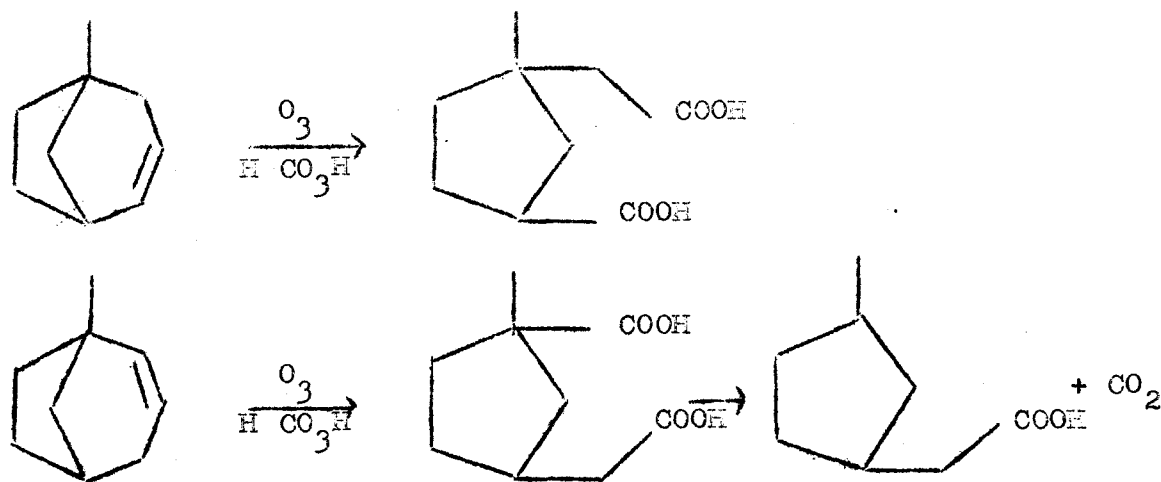
Il n'est pas impossible que nous ayons un mélange de ces 3 oléfines, mais si, comme le montre la chromatographie, il n'y a que 2 produits, nous pouvons penser qu'il s'agit de 7a et 7b par analogie avec la série en C_8H_{12} où on trouve essentiellement du Bicyclo (3.2.1)

octène-2



analogue à 7a et 7b.

Nous pensons donc que 7 est un mélange de Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octène-2 et de Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octène-3. Malgré plusieurs essais d'ozonolyse oxydante, nous n'avons pas pu cristalliser les deux diacides correspondant à chacune de ces structures : nous avons chaque fois obtenu une huile. Il est possible qu'un des deux diacides soit partiellement décarboxylé pendant la réaction d'oxydation par l'acide performique.



En effet, le dosage du produit brut d'ozonolyse, donne un résultat par défaut de 10 % sur la valeur prévue pour un diacide $C_9H_{14}O_4$.

B) Etude de (8) et (9).

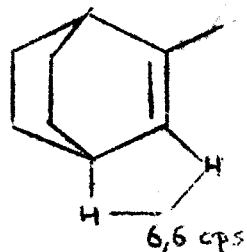
La séparation de ces deux oléfines a été particulièrement difficile en raison de la proximité de leurs points d'ébullition. La présence de produits secondaires de la réaction nous a également gêné pour leur purification.

Nous avons pu cependant, après deux tours de distillation suivis de deux passages en chromatographie préparative obtenir (8) à une pureté de 85 % et (9) à une pureté de 93 %, et enregistrer leurs spectres Infra-Rouge et de Résonance Magnétique Nucléaire. La présence d'autres isomères entraîne une certaine imprécision dans le décompte des protons, mais ces spectres nous ont cependant donné des renseignements exploitables.

a) Etude de (8)

Le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire de (8) présente (fig. X).

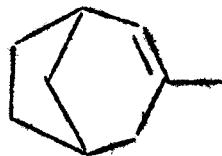
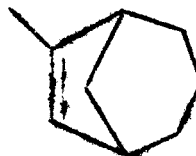
- Un doublet d'aire 1 centré sur $\tau = 4,45$ correspondant à un proton vinylique. La constante de couplage de 6,5 cps, par analogie avec celle observée dans le spectre du Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2



nous a fait penser au couplage d'un proton vinylique avec un hydrogène voisin placé sur une tête de pont.

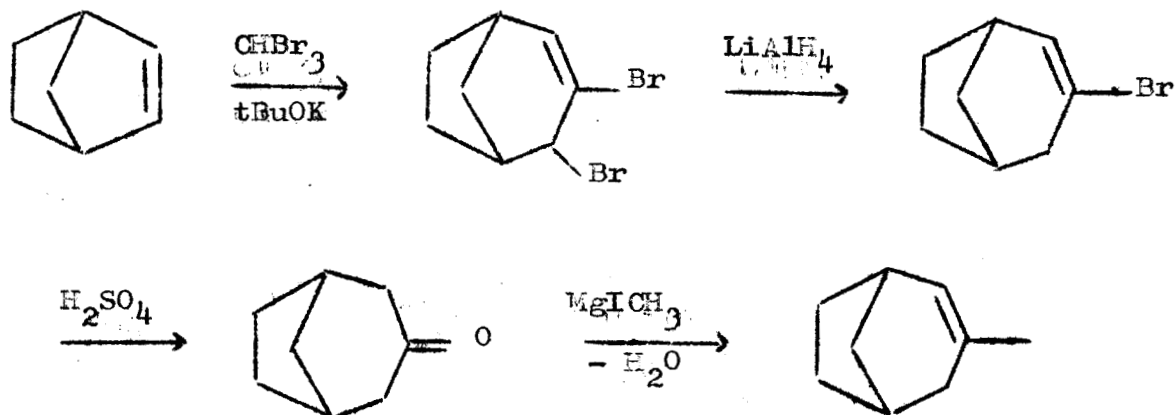
- Un pic d'aire voisin de 3 à $\tau = 8,45$ que nous avons attribué à un groupement Méthyle en position allylique.

Dans l'hypothèse d'une structure de Méthyl-x bicyclo (3.2.1) octène, deux formules, ayant un Hydrogène en tête de pont en α d'un Hydrogène vinylique et un Méthyle allylique, sont seulement possibles :

8_a8_b

Mais le spectre présente également un massif d'aire 3 entre $\tau = 7,5$ et $\tau = 7,85$. On peut l'attribuer à 3 protons en position allylique, ce qui élimine la structure 8b.

Nous avons pu vérifier cette hypothèse en comparant le spectre Infra-Rouge de (8) avec celui d'un échantillon préparé synthétiquement par Mme Joachimsman (3), dans la suite des réactions ci-dessous :



(8) est donc le Méthyl-3 bicyclo (3.2.1) octène-2.

b) Etude de (9)

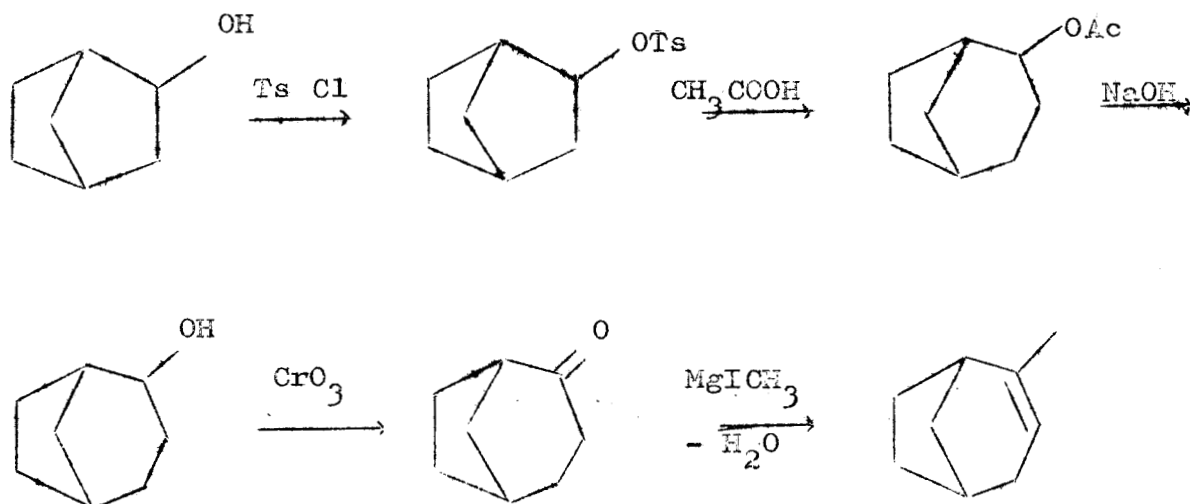
Le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire de (9) (fig. XI) présente :

- un massif d'aire 1 à $\tau = 3$, sans constante de couplage mesurable, correspondant à un proton vinylique.

- un massif d'aire 3 entre $\tau = 7,6$ et $\tau = 8$ que l'on peut attribuer à 3 protons en position allylique.

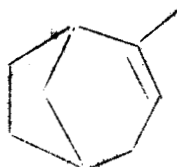
- un pic à $\tau = 8,45$. Son aire est mal définie car il n'est pas bien séparé des autres protons. Mais le spectre Infra-Rouge montre que la molécule possède un groupe Méthyle qui ne peut donc qu'être allylique.

La structure la plus vraisemblable est celle du Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 dont nous avons fait la synthèse Réf.(7) et (8).

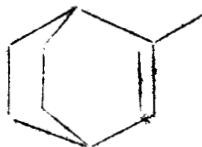


La réaction conduit à un mélange d'oléfines

81 %



14%

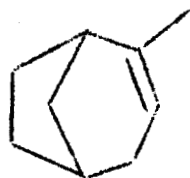


(Identifié par son temps de rétention en chromatographie)

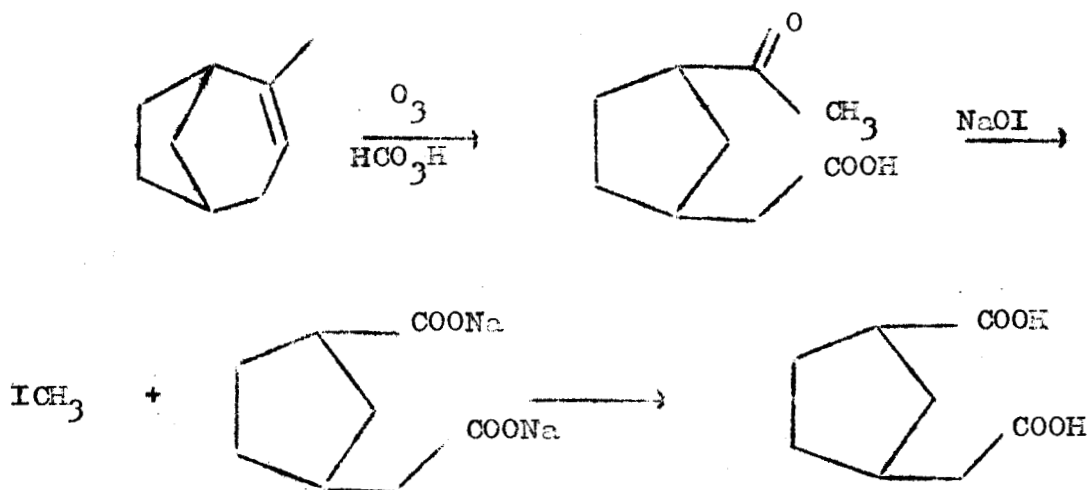
5 % d'un produit non identifié.

La chromatographie préparative nous a permis d'isoler le Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2. Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire et Infra-rouge sont identiques à ceux de (9).

(9) est donc le Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène 2.



La synthèse n'étant pas toutàfait spécifique, nous avons voulu vérifier la structure de (9) par la dégradation suivante :



L'iodoforme a été identifié par son point de fusion (F: 121°C) l'obtention de ce dérivé iodé confirme la présence dans le produit d'ozonolyse, d'un groupe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$, donc d'un $-\text{CH}_3$ allylique dans (9).

Le diacide isolé a le même point de fusion (F: 140°) seul et en mélange, que le Carboxy-1 éthanoïque-3 cyclopentane (cis).

c) Etude de (10) et (11).

(10) et (11) ont pu être isolés assez difficilement car ce sont deux solides.

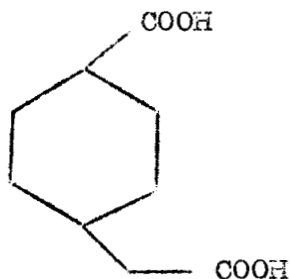
Les spectres Infra-Rouge ne présentent pas de raie à 1375 cm^{-1} caractéristique des groupes Méthyle. Ce sont donc des produits d'agrandissement de cycle.

L'hydrogénation catalytique de (10) et (11) sur Platine d'Adams montre qu'il s'agit bien d'oléfines en C_9H_{14} . (10) et (11) donnent deux produits différents par hydrogénation ; il ne peut donc s'agir de deux isomères de position de la double liaison.

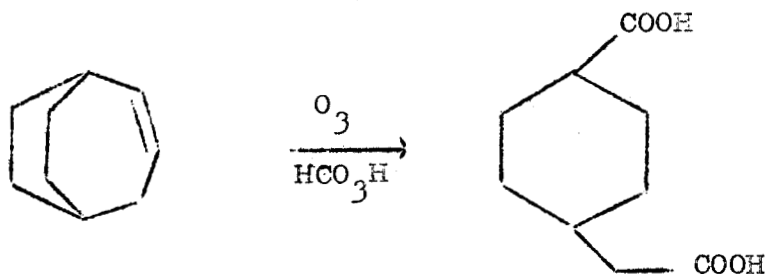
Nous avons essayé de déterminer une de ces structures par oxydation.

- Ozonolyse de (10) -

L'ozonolyse oxydante de (10) nous a donné un diacide dont le point de fusion ($151^\circ-152^\circ$) correspond au Carboxylique-1 éthanoïque-4 cyclohexane (cis) (5).

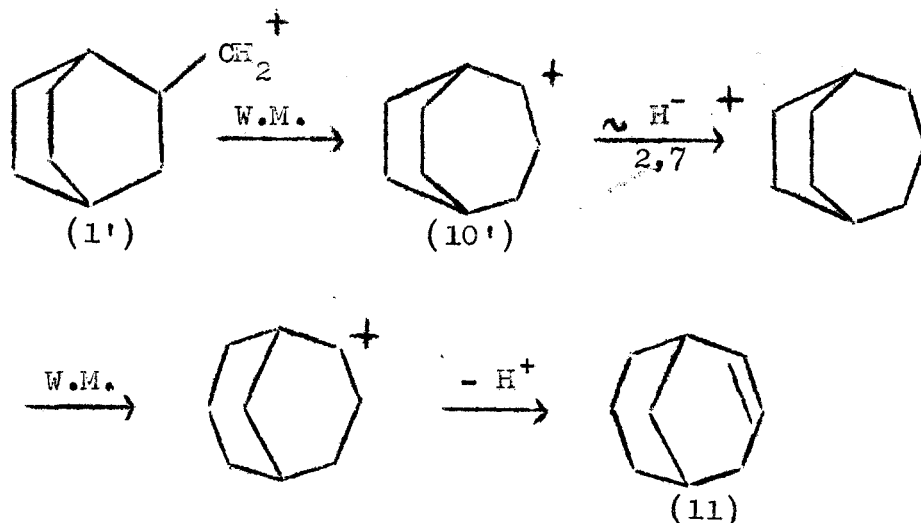


(10) serait donc le Bicyclo (3.2.2)nonène-2.



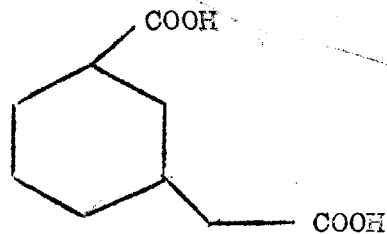
Nous n'avons pas eu assez de produit pour faire l'Ozonolyse de (11) et nous ne pouvons que formuler des hypothèses.

(11) pourrait être le Bicyclo (3.3.1) nonène-2, que l'on peut obtenir à partir de (1') par une série de réarrangements du type Wagner-Meerwein et de sauts d'ions hydrures.



Mais un tel mécanisme explique mal les quantités importantes de (11) qu'on obtient par déshydratation en phase liquide ou sur une alumine encrassée.

L'Ozonolyse oxydante de (11) devrait donner le Carboxylique-1 éthanoïque-3 cyclohexane (cis).



La littérature ⁽⁹⁾ donne comme point de fusion de cet acide F: 158°C, sans spécifier s'il s'agit de la forme (cis) ou (trans).

Le manque d'indication sur les points de fusion des acides et leur proximité laisse donc un doute sur l'attribution des structures respectives de (10) et (11).

On peut ajouter qu'ALDER ⁽⁵⁾, en déshydratant l'Hydroxyméthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane en phase liquide sur H₃PO₄ signale n'avoir obtenu que du Bicyclo (3.2.2) nonène-2, identifié par le point de fusion de l'acide résultant de l'Ozonolyse de cet hydrocarbure.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie, nous n'avons pas décrit la préparation des produits de départ dont la synthèse est classique. Nous avons simplement indiqué la méthode utilisée avec les références bibliographiques.

- Les analyses chromatographiques ont été faites sur un appareil Perkin Elmer type F 20 à ionisation de flamme. Nous avons utilisé une colonne capillaire en cuivre de 50 mètres, 0,5 mm de diamètre, garnie de squalane.

Les conditions généralement utilisées sont :

- Température : 90°C
- Pression Azote : 0,7 kg/cm²
- Rapport de division : 100
- Débit d'Azote dans la colonne : 3,5 cm³/mn
- Injections : 0,3 µl

Dans ces conditions, les temps de rétention varient de 15 à 30 mn pour les Oléfines étudiées.

La composition des mélanges a été calculée en faisant le produit des hauteurs de pics par leurs temps de rétention.

- Pour les séparations par chromatographie préparative, nous avons utilisé l'Autoprep modèle A 700 de chez Aérograph, équipé de colonnes de 20 pieds, 3/8 de pouce.

- Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 21, sous une épaisseur de 5/100 de mm.

- Les distillations analytiques ont été menées sur une colonne Mini. Cal. Poćbielniak.

- Les points de fusion ont été pris en banc Kofler.

Pour faciliter la lecture, nous avons utilisé la même numérotation dans la partie expérimentale que dans la partie théorique.

PARTIE EXPERIMENTALE DE LA I^{ère} PARTIE

I - SYNTHÈSE des OLEFINES (1), (2), (3) .

A) Synthèse du Méthylène-2, bicyclo (2.2.2) octane (1)

Le cyclohexadiène-1,3 utilisé a été préparé par pyrolyse du diacétate de cyclohexanediol-1,2 ⁽¹⁰⁾, lui-même préparé par hydrogénation du pyrocatéchol ⁽¹¹⁾, sur Nickel de Raney.

- Dans un autoclave de 1 litre, on mélange 230 g de cyclohexadiène-1,3 et 200 g d'acroléine fraîchement distillée. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone, on purge à l'azote et on porte 5 heures à 100°C, en agitant de temps en temps.

L'autoclave est rincé à l'éther. On distille à pression atmosphérique pour éliminer le solvant et les produits n'ayant pas réagi.

La distillation sous vide donne 330 g de Formyl-5 bicyclo (2.2.2) octène-2 (15).

Eb_{17}	: 85°-86°C
n_D^{20}	: 1,4979
R^t	: 84 % par rapport au cyclohexadiène.

- Dans un autoclave de 1 litre, 330 g de l'aldéhyde précédente auxquels on a ajouté 3 spatules de Nickel de Raney sont hydrogénés sous 100 kg de pression. L'hydrogénation débute à 75°. Les deux fonctions s'hydrogènent successivement.

L'autoclave est rincé à l'alcool. On filtre le Nickel de Raney, chasse le solvant et on distille sous vide.

On obtient 314 g d'Hydroxyméthylène-2 bicyclo 2.2.2) octane. C'est un produit très visqueux qui prend lentement en masse.

Eb_{11} : 108-109°C
 R^t : 93 %

- Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant et d'un puits thermométrique, on mélange 305 g d'alcool à 375 g (50 % d'excès) d'anhydride acétique. On chauffe jusqu'à environ 100°C. A cette température, la réaction démarre brutalement. On laisse 4 h. à reflux, on distille l'acide acétique formé à pression atmosphérique, puis sous vide l'anhydride acétique et finalement l'acétate. On obtient 360 g d'acétate.

$Eb_{1,4}$: 90°C
 n_D^{20} : 1,4740
 R^t : 91 %

- Dans un réacteur à pyrolyse garni de laine de quartz et porté à 520°C, on injecte à la vitesse de 1 cm³/mn 340 g d'acétate. Le produit de pyrolyse est lavé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. La couche organique est séchée sur MgSO₄, puis distillée sous vide. On sépare ainsi l'hydrocarbure de l'acétate qui est recyclé.

Après 3 recyclages et redistillation de toutes les fractions d'oléfine, on récupère 20 g d'acétate et 180 g de Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane.

Eb_{32} : 62°C
 Eb_{760} : 157°-158°C
 n_D^{20} : 1,4885
 Pureté : 98 %
 R^t global : 79 %

B) Préparation du Méthyl-5 bicyclo (2.2.2) octène-2 (2)

Dans un ballon surmonté d'une colonne à distiller de 25 cm, on mélange 41 g de Formyl-5 bicyclo (2.2.2) octène-2 à 52 g de potasse en pastille et 42 g d'hydrazine hydratée à 99 % dans 200 cm³ de Diéthylène glycol. On porte doucement la température du ballon jusqu'à 240°C. Il distille un mélange d'eau et d'oléfine que l'on extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé avec une solution diluée d'HCl, puis à l'eau. Après séchage sur MgSO₄ et distillation, on obtient 32 g de Méthyl-5 bicyclo (2.2.2) octène-2

Eb₇₆₀ : 148°-149°C

R^t : 87 %

C) Préparation du Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2 (3)

Dans une solution de 19 g de (1) dans 50 cm³ d'acide acétique, on fait barboter HBr préparé par action du Brome sur du naphthalène.

Le dérivé bromé précipite. Après essorage, lavage à l'eau et séchage, on obtient 16 g de Bromo-2, Méthyl-2, bicyclo (2.2.2) octane.

Dans un ballon à distiller surmonté d'une courte colonne Vigreux, on porte à ébullition 16 g du dérivé brome précédent avec 45 g de quinoléine. On distille un mélange d'eau et d'hydrocarbure, qu'on décante, lave avec une solution légèrement acidulée, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium.

On obtient 9 g d'oléfine. La chromatographie du mélange montre que l'on a

- 85 % de Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2 (3)

- 15 % de Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane (1)

La purification de (3) est faite par chromatographie préparative, à 125°C sur colonne de silicone SE 30, avec un débit de 150 cm³/mn d'azote. En injectant 3,48 g du mélange, on obtient 1,50 g de (3) pur à 100 %, soit un rendement de récupération de 51 %

$$n_D^{20} : 1,4778$$

$$Eb_{760} : 150^\circ\text{C}$$

(déterminé lors d'une distillation d'un mélange d'isomérisation contenant (3))

III - ISOMERISATION DES OLEFINES

1) Isomérisation de (1) à 250°C (fig. IV)

L'évolution de l'isomérisation a été suivie par recyclages des produits sur 15 g de catalyseur à une pression partielle voisine de 1.

Les 3 premiers ^{points} ont été obtenus pour une vitesse d'injection de 12 cm³/h. Pour la 4ème, la vitesse était de 4,5 cm³/h et pour la 5ème de 2,25 cm³/h.

Le temps de contact porté en abscisse est calculé en divisant la masse de catalyseur m par la masse d'oléfine d injectée par heure.

2) Isomérisation de (1) à 195°C (fig. V)

L'isomérisation a été suivie par essais successifs en faisant varier la vitesse d'injection de 45 cm³/h à 4,5 cm³/h et le débit de CO₂ de 27.000 cm³/h à 400 cm³/h. La masse de catalyseur étant de 5 g.

Le temps de contact porté en abscisse est calculé en utilisant la formule $\frac{m}{dxp}$

m : masse de catalyseur
 d : masse d'oléfine injectée par heure
 p : pression partielle en Oléfine

3) Isomérisation de (2) à 195°C (fig. VI)

Le mode opératoire utilisé est identique au précédent.

4) Isolement de (3) d'un mélange d'isomérisation

57 g de (1) sont injectés à 195°C sur 5 g de catalyseur, à la vitesse de 45 cm³/h et avec un débit de CO₂ de 27 litres/heure. On recueille 45,2 g de produit. Après lavage à l'eau, séchage et élimination des polymères, il reste 39 g de fraction monomère, contenant 31,8 % de (3) et 63,7 % de (1). Une distillation sur colonne Podbielniak donne des fractions bouillant à 150°C et contenant de 85 % à 89 % de (3). Par chromatographie préparative à 125°C sur colonne de Silicone SE 30 avec un débit d'azote de 150 cc/mn, on obtient (3) avec une pureté de 98 %.

IV - ISOMERISATION DE (1) et (2) . ISOLEMENT DES PRODUITS.

1) Isomérisation de (1)

Dans un réacteur contenant 15 g de catalyseur silico-phosphorique portés à 250°C, on injecte 40 g de (1) à la vitesse de 2,25 cm³/h avec un débit de CO₂ de 700 cm³/h.

Le produit d'isomérisation est lavé avec une solution diluée de soude, puis à l'eau, séché sur MgSO₄ et distillé sur une courte colonne pour séparer les monomères des polymères.

On obtient 20 g de mélange contenant :

22,8 % de (4)
 25,6 % de (5)
 15,1 % de (6).

On peut noter également la présence de

4,2 % de (7)

3,7 % de (3)

7 % de (8)

quelques % de (9) (non séparés de (5))

2) Séparation des produits

La séparation des produits est effectuée par chromatographie préparative dans les conditions suivantes :

Colonne : Réoplex

Température : 102°C

Débit : 120-150 cm³ Hydrogène/mm

Injections : manuelles 0,1 cm³

On injecte 15,3 grammes

On recueille 6 fractions

- I : 1,90 g de têtes contenant surtout (7) et (3)
- II : 2,10 g d'un mélange contenant 77 % de (4)
- III : 0,95 g d'un mélange contenant (4), (5), (8), (9).
- IV : 2,24 g d'un mélange contenant 87 % de (5)
- V : 0,70 g de produits intermédiaires
- VI : 1,33 g d'un mélange contenant 89 % de (6)

Un deuxième passage des fractions II et IV sur colonne de Carbowax dans les mêmes conditions que précédemment, en ne prenant que les sommets des pics permet d'obtenir

1,0 g de (4) à une pureté de 86 %

1,2 g de (5) à une pureté de 91 %

Infra-Rouge

(4) C = C 1670 cm^{-1} moyenne
 CH₃ 1380 cm^{-1}

Intenses : 948 cm^{-1} , 832 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 781 cm^{-1}

Moyennes : 1335 cm^{-1} , 1325 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1283 cm^{-1} , 1258 cm^{-1}
 1118 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 905 cm^{-1}

(5) C = C 1645 cm^{-1}
 CH₃ 1370 cm^{-1}

Intenses : 1020 cm^{-1} , 787 cm^{-1}

Moyennes : 1291 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 920 cm^{-1} ,
 875 cm^{-1} .

(6) C = C 1630 cm^{-1} très faible

Intenses : 1300 cm^{-1} , 1137 cm^{-1}

Moyennes : 1335 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}
 943 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 813 cm^{-1} .

HYDROGENATIONSHydrogénation de (4)

402 mg de (4) dissous dans 1 cm^3 d'acide acétique sont hydrogénés sur 51 mg de Platine d'Adams. On fixe 75 cm^3 d'Hydrogène à 20°C (quantité théorique : 79 cm^3).

On lave à l'eau, à la soude diluée et à l'eau. L'hydrocarbure est séché sur MgSO_4 .

Hydrogénation de (5)

De la même manière, 478 mg de (5) hydrogénés sur 24 mg de Platine d'Adams fixent 92 cm^3 d'Hydrogène (au lieu de 94).

Hydrogénation de (6)

235 mg de (6) hydrogénés sur 23 mg de Platine fixent 53 cm^3 d'Hydrogène (au lieu de 46).

3) Isomérisation de (2)

43,6 g de (2) sont injectés dans un réacteur porté à 250°C et contenant 15 g de catalyseur Silico-phosphorique à la vitesse de $2,25 \text{ cm}^3/\text{h}$, avec un débit de CO_2 de $700 \text{ cm}^3/\text{h}$.

L'isomérisat est lavé à la soude diluée, à l'eau, séché sur MgSO_4 et distillé sur une courte colonne pour éliminer les polymères.

Il reste 25,5 g de produit, soit 58 % de monomères.

Le mélange contient :

19,5 % de (4)

22,3 % de (5)

16,8 % de (6)

SEPARATION

24,7 g

Carbowax

108°C

130 cm³ H₂/mnInjections 0,2 cm³, automatiquesF I

1,33 g

Produit de tête

F II

14,2 g

27,9 % de (4)

30,7 % de (5)

F III

0,85 g

F IV

2,44 g

80 % de (6)

7,32 g

Réoplex

108°C

120 cm³/mnInjections 0,1 cm³

Silicone

SE 30

115°C

120 cm³ H₂/mnInjections
0,1 cm³

1,40 g

90 % de (6)

0,90 g

66 % de (4)

0,93 g

85 % de (5)

Silicone SE 30

115°C

120 cm³ H₂/mnInjections 0,07 cm³

Sommet de pics

0,45 g

88 % de (4)

0,50 g

92 % de (5)

4) Préparation de (6)

L'Hydroxy-6 perhydrindane a été préparé par sulfonation de l'indane, fusion alcaline et hydrogénation du phénol obtenu Réf, (13)

Différents essais de déshydratation en phase liquide sur KHSO_4 et sur Iode, en phase vapeur sur Alumine et sur catalyseur Silico-phosphorique ont fait choisir cette dernière méthode pour préparer (6).

Dans un réacteur contenant 12,5 g de catalyseur Silico-phosphorique à 282°C , on injecte à la vitesse de 2,25 cc/h avec un débit de CO_2 de $300 \text{ cm}^3/\text{h}$, 44,9 g d'Hydroxy-6 pérhydrindane.

On recueille 42,2 g d'Hydrocarbure et d'eau, qu'on lave avec une solution de soude diluée, puis à l'eau. On sèche sur MgSO_4 et on distille grossièrement pour éliminer les polymères et l'alcool non déshydraté.

On obtient 22,9 g d'un mélange contenant 50 % de (6). On trouve également 12,5 % de (4).

11,8 % de (5)

(6) est isolé par chromatographie préparative sur une colonne de Reoplex à 120°C , avec un débit d'Hydrogène de $120 \text{ cm}^3/\text{mn}$, et des injections automatiques de $0,150 \text{ cm}^3$.

En injectant 22,3 g on obtient 9,34 g de (6) avec une pureté de 96 %.

Oxydation de (6) (14)

Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on mélange 10 cm^3 d'acide formique à 90 % et 4 cm^3 d'eau oxygénée à 30 %.

On verse goutte à goutte 3 g de (6) en maintenant la température à $45^\circ \pm 5^\circ$. On laisse agiter 3 heures, puis on ajoute 25 cm^3 d'eau, 7,5 g de NaCl et on extrait à l'éther.

L'extrait étheré est lavé avec une solution saturée de NaHCO_3 , puis à l'eau. On sèche sur MgSO_4 et on évapore l'éther.

Le résidu est repris par 4 cm^3 d'eau et 2 g de soude pendant 20 mn à température ambiante, puis 15 mn à 80°C .

On extrait à l'éther, on sèche sur MgSO_4 et on évapore le solvant.

Il reste 1,6 g d'un produit jaune huileux contenant quelques cristaux.

En reprenant ce produit par CCl_4 et après deux recristallisations, on obtient 0,600 g de trans dihydroxy-3 a, 7 a perhydrindane (2) (14)

$$F = 73 . 74^\circ\text{C}$$

PARTIE EXPERIMENTALE DE LA 2^{ème} PARTIE

I - DESHYDRATATION EN PHASE LIQUIDE DE
L'HYDROXYMETHYLENE-2, BICYCLO (2.2.2) OCTANE

Dans un petit ballon muni d'une courte colonne, on chauffe 5,5 g d'alcool avec 0,6 g de $KHSO_4$ broyé.

Il distille un mélange d'eau et d'hydrocarbure. On recueille 4,4 g qu'on décante, lave avec une solution diluée de soude, puis à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$, l'analyse chromatographique montre qu'on a un mélange contenant :

8,3 % de	(7)
35,7 % de	(3)
18,3 % de	(10)
22,6 % de	(11)

II - DESHYDRATATION EN PHASE VAPEUR

La déshydratation a été réalisée à 380°C dans un réacteur contenant 25 g d'Alumine Péchinay en billes de 3 à 5 mm de diamètre, à une vitesse d'injection de 4,5 cm³/h et une pression partielle d'alcool de 1.

On suit l'encrassement du catalyseur en controlant par chromatographie la composition des mélanges d'oléfines. Si nécessaire, on régénère l'alumine par passage d'un courant d'oxygène à 380°C, puis à 500°C.

- Déshydratation A

Elle a été réalisée sur une alumine neuve après séchage dans le four pour éliminer l'eau.

- quantité injectée 115 g d'alcool
- quantité recueillie (Oléfines, eau, polymères et éventuellement alcool non déshydraté) 102,4 g

Après lavage à l'eau, séchage et distillation, on obtient 80 g d'Oléfines, soit un rendement de 80 %.

Le mélange obtenu a la composition suivante :

(3)	13 %
(7)	26,3 %
(8)	16,15 %
(9)	18,25 %
(10)	9,75 %
(11)	5,2 %

- Déshydratation B

Nous avons remarqué que les proportions de (10) et (11) augmentaient quand l'Alumine était encrassée. Nous avons utilisé cette propriété pour essayer d'obtenir des mélanges plus riches en (10) et (11).

- quantité injectée : 37 g d'alcool
- quantité recueillie : 31,5 g

Après lavage, séchage et distillation grossière, on obtient 23,9 g d'Oléfines, soit un rendement de 72,5 %.

Le mélange a la composition suivante :

(3)	17,1 %
(7)	18,8 %
(8)	9,1 %
(9)	10,9 %
(10)	20,2 %
(11)	10,6 %

A partir de ces deux mélanges, nous avons isolé toutes les Oléfines, soit par distillation, soit par chromatographie préparative et souvent en combinant ces deux méthodes. Nous avons souvent été gênés, surtout pour purifier (8), par la présence, en faibles quantités, d'autres isomères non identifiés.

III - SEPARATION DES PRODUITS

1) Mélange A

La séparation est schématisée dans le tableau suivant

80 g de mélange			
Distillés sur colonne			
Podbielniak en 2 fois			
Reflux 120			
Vitesse 2 g/heure			
<u>F I</u>	<u>F II</u>	<u>F III</u>	<u>F IV</u>
142°.147°	148°.152°	152°.156°	Résidu
Riches en (7)	Riches en (3)	Riches en (8) et (9)	
	↓		
		24,2 g	Entrainement à la
		Distillés comme	vapeur
		précédemment	↓
		↓	<u>F IV</u>
		<u>F III₁</u>	16,4 g
		5 g contenant	4,6 % de (8)
		44 % de (8)	19,1 % de (9)
		Chromatographie	49,2 % de (10)
		préparative	27,1 % de (11)
		110°C Réoplex	
		120 cc H ₂ /mn	
		Injections 0,05 cm ³	
		↓	
		<u>F III₁</u>	
		1,24 g	
		65 % de (8)	

Purification de (7)

Une fraction de F_I contenant 94 % de (7) est passée en chromatographie préparative dans les conditions suivantes :

Colonne	Réoplex
Température	115°C
Débit H_2	120 cm^3/min
Injection	0,1 cm^3

En injectant 3,44 g, on récupère 2,26 g de (7) "pur" à 100 %. En fait, cette pureté n'est qu'apparente car une analyse chromatographique dans des conditions plus sévères montre qu'on a 2 produits.

Infra-rouge

C = C	1640 cm^{-1}	: moyenne avec un épaulement
CH ₃	1378 cm^{-1}	
Fortes	: 1000 cm^{-1}	738 cm^{-1}
Moyennes	: 1345 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1258 cm^{-1}	
	1248 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} , 1140 cm^{-1}	
	1121 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 948 cm^{-1} ,	
	912 cm^{-1} , 882 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 807 cm^{-1} ,	
	758 cm^{-1} ,	

Hydrogénation

600 mg de (7) sont hydrogénés sur Platine d'Adams. On fixe 122 cm^3 d'Hydrogène (au lieu de 118 prévus).

L'hydrocarbure saturé analysé par chromatographie ne donne qu'un seul pic.

Purification de (8)

La fraction F_{III_1} est passée en chromatographie préparative dans les conditions suivantes

Colonne	Réoplex
Température	110°C
Débit	120 cm ³ H ₂ /mn
Injection	0,05 cm ³

En ne prenant que les sommets des pics, on recueille 0,3 g de (8) à une pureté de 85 %.

Infra-rouge

C = C	1640 cm ⁻¹
CH ₃	1380 cm ⁻¹
Intenses :	872 cm ⁻¹ , 812 cm ⁻¹
Moyennes :	1325 cm ⁻¹ , 1290 cm ⁻¹ , 1241 cm ⁻¹ , 1180 cm ⁻¹ , 1125 cm ⁻¹ , 1055 cm ⁻¹ , 1022 cm ⁻¹ , 837 cm ⁻¹ , 805 cm ⁻¹ .

Traitement du résidu F^IIV

Un passage en chromatographie préparative permet de séparer (9), (10), (11).

Conditions :

Colonne	Réoplex
Température	115°C
Débit H ₂	120 cm ³ /mn
Injections automatiques	de 0,150 cm ³

(10) et (11) sont des solides et la récupération est très médiocre.

En injectant 8,1 g on recueille :

- 1 g de (9) : pureté 86 %
- 1,2 g de (10)
- 0,62 g de (11)

Purification de (9)

(9) est purifié dans les conditions suivantes

Colonne	Réoplex
Température	110°C
Débit H ₂	120 cm ³ /mn
Injections	0,05 cm ³

En ne prenant que les sommets de pics, on récupère 0,57 g de (9) à une pureté de 93 %.

Infra-rouge

C = C	1660 cm ⁻¹	moyenne
-CH ₃	1375 cm ⁻¹	

Intenses : 875 cm⁻¹, 808 cm⁻¹, 790 cm⁻¹

Moyennes : 1310 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1227 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹,
1130 cm⁻¹, 1061 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 980 cm⁻¹,
962 cm⁻¹, 925 cm⁻¹, 901 cm⁻¹.

2) Mélange B

La séparation est faite directement par chromatographie préparative.

Conditions

Colonne	Réoplex
Température	125°C
Débit H ₂	130 cm ³ /mn
Injections	0,150 cm ³ , automatiques
Quantité injectée	21,5 g

On recueille 5 fractions :

3,02 g	contenant 87,5 % de (7)
2,91 g	contenant 82 % de (3)
4,0 g	contenant 27,4 % de (8) et 47,7 % de (9)
1,41 g	contenant 97 % de (10)
1,11 g	contenant 93,3 % de (11).

Infra-rouge de (10)Dans CCl_4 C = C 1655 cm^{-1} moyenneIntenses : 1000 cm^{-1} , 918 cm^{-1} , 887 cm^{-1} ,Moyennes : 1395 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 958 cm^{-1} ,
843 cm^{-1} .Infra-rouge de (11)Dans CCl_4 C = C 1655 cm^{-1} Intenses : 881 cm^{-1} , 855 cm^{-1} ,Moyennes : 1334 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} ,
930 cm^{-1} .Hydrogénation de (10) et (11).

- 305 mg de (10) dissous dans 1 cm^3 d'acide acétique sont hydrogénés sur 87 mg de Platine d'Adams. On fixe 63 cm^3 d'hydrogène (au lieu de 60 théoriques). On reprend par l'éther, lave avec une solution saturée de NaHCO_3 , puis à l'eau. On sèche sur MgSO_4 et on évapore l'éther.

- 349 mg de (11) sont hydrogénés de la même façon sur 70 mg de Platine. On fixe 71 cm^3 d'hydrogène (au lieu de 69 prévus). Les deux hydrocarbures saturés obtenus ont des temps de rétention différents en chromatographie.

Ozonolyse de (10)
sont

1,29 g de (10) dissous dans 40 cm^3 de méthanol. On refroidit à -70°C et on traite par un courant d'oxygène de 2 l/mn, la production d'ozone étant de 19,8 mg d'ozone/mn. On laisse réagir le temps théorique.

Le méthanol est évaporé sous vide. L'ozonide est traité par un mélange de 5 cm^3 d' H_2O_2 à 30 % et de 8,7 cm^3 d'acide formique

à 90 %. On chauffe doucement jusqu'à ce que l'oxydation démarre et on la laisse se poursuivre d'elle-même.

Après évaporation sous vide, il reste 1,85 g d'une pâte blanche. Trois recristallisations dans le benzène donnent 500 mg de diacide fondant à 151.152°C.

Ozonolyse de (11)

650 mg de (11) sont traités de la même façon que précédemment. On obtient un produit visqueux qu'il est impossible de faire cristalliser.

Synthèse du Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 ^{(7) (8)}

- 110 g de chlorure d'acide paratoluène sulfonique, préalablement purifié par SOCl_2 sont dissous dans 120 cm^3 de Pyridine anhydre. On additionne à ce mélange une solution de 63 g d'Hydroxyméthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane (préparé par synthèse dionique de l'acroléine avec le cyclopentadiène et hydrogénation de l'aldéhyde obtenue) dans 30 cm^3 de pyridine.

On laisse agiter 24 heures à 20°C, puis on verse le produit sur 300 g de glace pilée additionnée de 250 cm^3 d'éther. On neutralise doucement par HCl concentré jusqu'à $\text{pH} = 2,5$ et on

lave la couche étherée jusqu'à $\text{pH} = 4$. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation de l'éther sous vide, il reste 129 g de Tosylate sous forme d'une huile jaune très visqueuse

$$R^t = 92 \% \text{ en produit brut}$$

- Dans un tricol de 2 l., avec réfrigérant, agitateur et puits thermométrique, on mélange 129 g de Tosylate précédent, 150 cm^3 d'acide acétique, 700 cm^3 d'eau et 1,2 g d'acide paratoluène sulfonique. On porte à reflux 24 heures en agitant. On laisse refroidir et on ajoute avec précaution 330 g de NaOH à 40 %. On remet à reflux 3 heures, puis on entraîne à la vapeur. L'alcool cristallise dans le réfrigérant. La solution aqueuse est saturée NaCl, extraite à l'éther. On sèche sur MgSO_4 et on évapore l'éther.

Il reste 51 g d'un solide blanc :

Hydroxy-2 bicyclo (3.2.1) octane

R^t 88 %

- Dans un tricol de 1 litre, on dissout 50 g de l'alcool précédent dans 130 cm³ d'acide acétique. On ajoute doucement en maintenant la température à 25°C une solution de 32 g de CrO₃ dans 20 cm³ d'eau et 150 cm³ d'acide acétique. On laisse agiter 24 heures à température ordinaire, puis on porte au bain-marie bouillant pendant 1 heure. On ajoute 1 litre d'eau et on extrait au benzène. La couche benzénique est neutralisée en carbonate de sodium, séchée sur MgSO₄ et distillée.

On obtient 39 g de cétone solide . Rendement 79 %

Eb₁₅ : 109°C

Semi-carbozone : F = 170°C

- Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome parfaitement secs, on place 15 g de Magnésium dans 70 cm³ d'éther anhydre. On ajoute doucement de manière à entretenir un léger reflux, 90 g de ICH₃ en solution dans 100 cm³ d'éther. Après dissolution complète du Magnésium, on porte 1 heure à reflux, puis on ajoute 38 g de Bicyclo (3.2.1) octanone-2 précédente dissoute dans 100 cm³ d'éther. On porte à reflux 3 heures, puis on verse avec précaution la solution sur un mélange eau-glace-NH₄Cl. Il se forme des émulsions qu'on détruit par quelques gouttes de H₂SO₄ dilué.

On extrait à l'éther, sèche sur MgSO₄. L'éther est évaporé sous vide. Il reste 36 g d'un produit légèrement jaune qui prend en masse.

Par distillation, on obtient 25 g d'Hydroxy-2 méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octane

Eb₆ = 76°C

R^t = 60 %

- Dans un petit ballon surmonté d'une courte colonne, on chauffe 8 g de l'alcool précédent avec 0,8 g de KHSO_4 . Il distille un mélange d'eau et d'hydrocarbure qu'on lave avec une solution diluée de NaOH, puis à l'eau. Après séchage, il reste 5,5 g d'oléfine, soit un rendement de 80 %.

L'analyse chromatographique montre que l'on a un mélange contenant :

- 81 % de Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2
- 15 % de Méthyl-2 bicyclo (2.2.2) octène-2
- 5 % d'une Oléfine non identifiée

La purification par chromatographie préparative dans les conditions suivantes :

- Colonne Réoplex
- Température 120°C
- Débit H_2 120 cm^3/mn
- Injections 0,2 cm^3

donne 2,7 g de Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 pur, soit un rendement de récupération de 62 %.

Dégradation du Méthyl-2, bicyclo (3.2.1) octène-2

- Ozonolyse

2 g de Méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 sont mis en solution dans 25 cm^3 d'Acétate d'Ethyle. On fait passer à -70°C un courant d'Oxygène contenant environ 20 mg/l d'Ozone. La fin de la réaction est indiquée par la formation d'iode dans une solution de KI. L'acétate d'éthyle est évaporé et l'ozonide est additionné de 13,5 cm^3 d'acide formique à 90 % et de 7,7 cm^3 d'eau oxygénée à 30 %. On chauffe doucement jusqu'à environ 50°C. La réaction démarre et continue d'elle-même.

On évapore l'eau et l'acide formique. Il reste 2,3 g d'un produit visqueux.

Réaction de l'Iodoforme (16)

1 g d'acide cétone précédent est dissous dans 20 cm³ d'eau et 30 cm³ de NaOH à 5 %. On partage en 8 fractions que l'on traite séparément par un mélange Iode . Iodure (10 g d'Iode + 20 g de KI dans 100 cm³ d'eau). L'addition est faite goutte à goutte en agitant constamment. Quand la solution devient brune, on porte au bain-marie. Lorsque la coloration de l'Iode persiste après chauffage, on détruit l'excès d'Iode par quelques gouttes de NaOH et on filtre l'Iodoforme.

Après séchage, on obtient 200 mg d'Iodoforme F : 122°C.

Récupération de l'acide

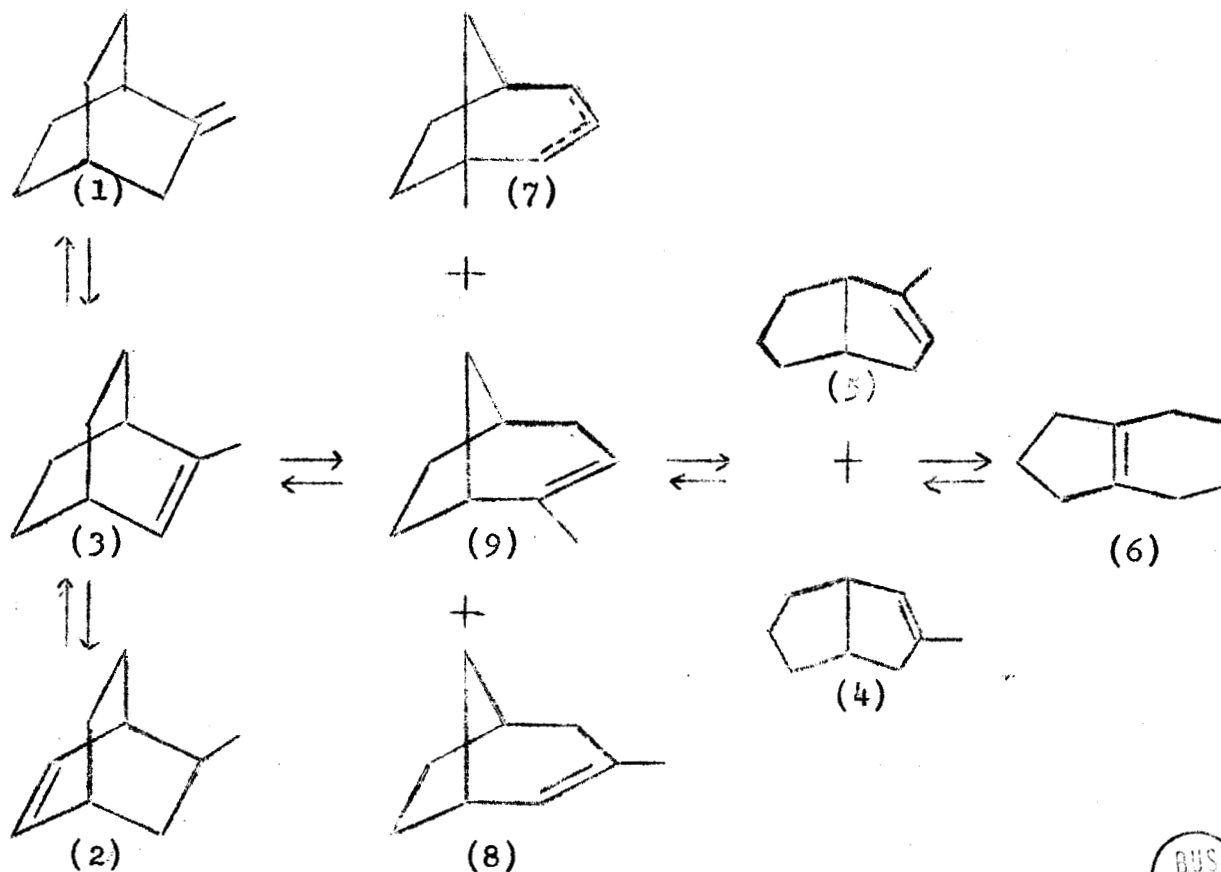
La solution est acidifiée par H₂SO₄ dilué. L'Iode libérée est éliminée par addition d'hyposulfite. On extrait à l'éther, sèche sur MgSO₄ et évapore le solvant. Il reste 500 mg de produit visqueux.

Le produit obtenu dans deux manipulations identiques est recristallisé dans le mélange benzène éther de pétrole.

On obtient 150 mg de cristaux F : 140°C, ce qui correspond au point de fusion du Cyclopentane carboxylique-1 éthanofique-3 cis (vérifié par le test du mélange).

MECANISMES

Le schéma de l'isomérisation peut se représenter ainsi

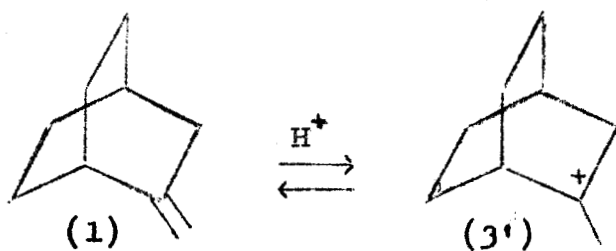


BUS
LILLE

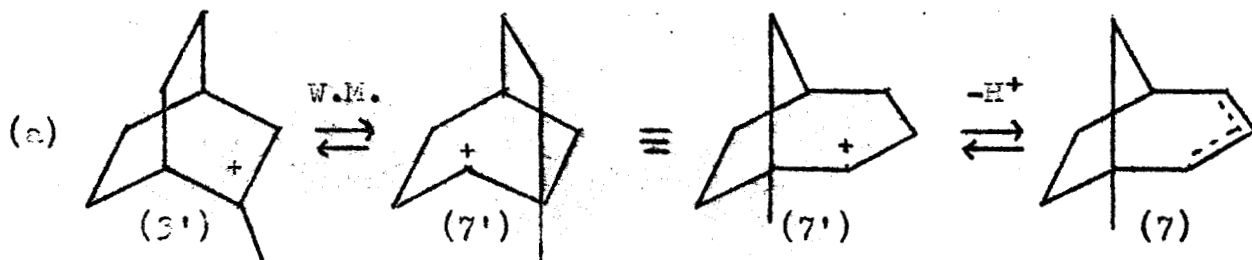
Les schémas que nous proposons rendent compte de l'isomérisation qui se fait par l'intermédiaire de carbocations. Ainsi :

Isomérisation du Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane : (1)

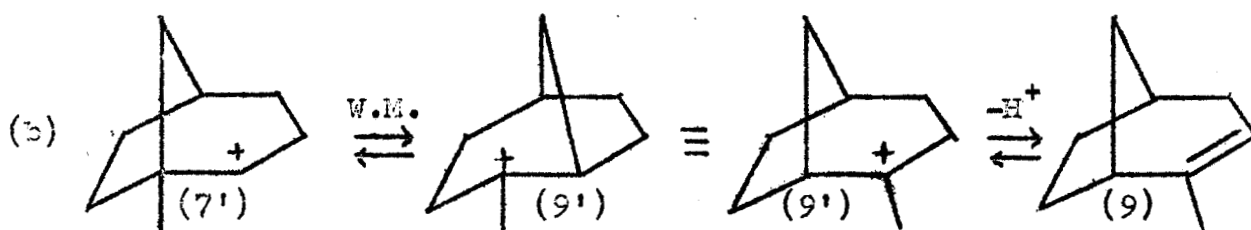
Les carboniums tertiaires étant les plus stables, à partir de (1) on fait d'abord le carbocation (3')



Un réarrangement du type Wagner-Meerwein permet de passer de 3' à 7'

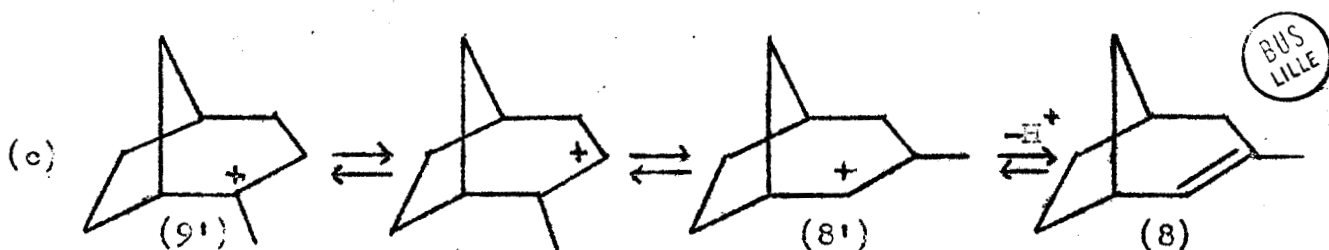


puis le passage de (7') à (9') se fait par rotation du pont

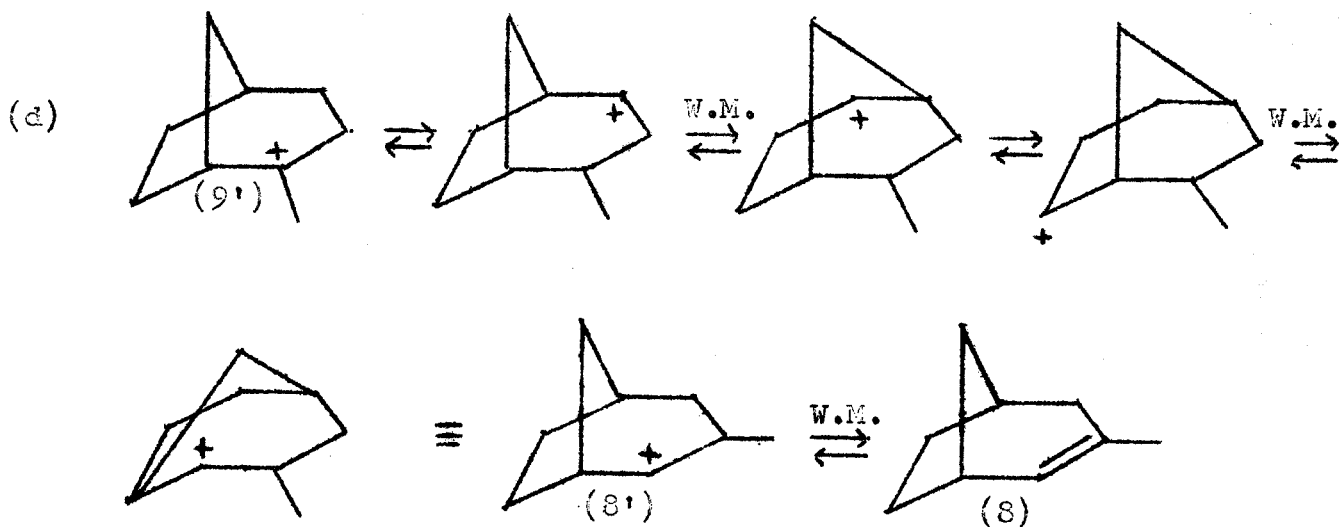


pour passer de (9') à (8'), on peut imaginer deux mécanismes :

- soit un réarrangement du type Nametkin (déplacement de $-CH_3$) à partir de (9')



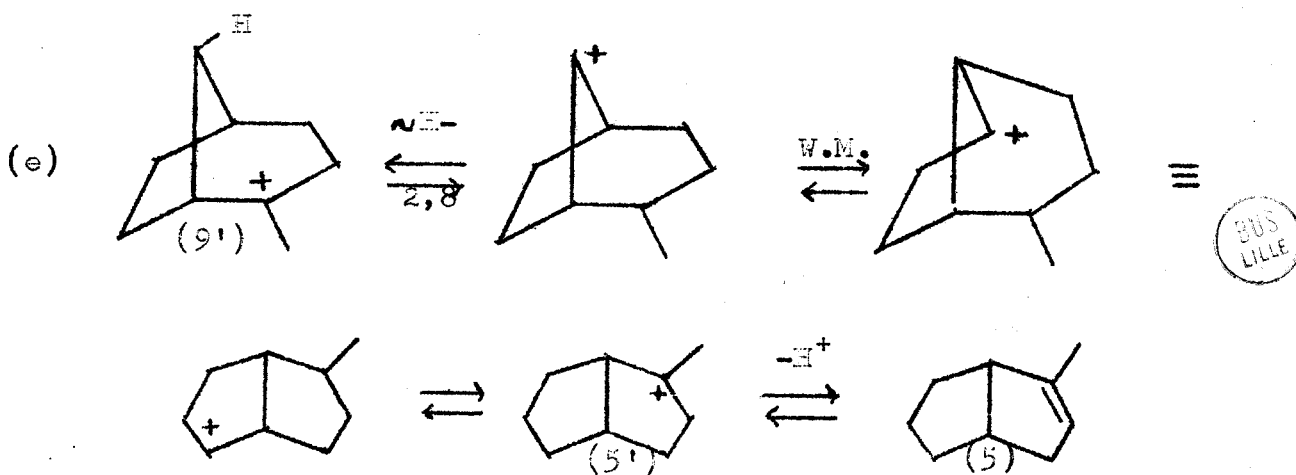
- soit une série de sauts d'ions hydrures suivis de rotation du pont



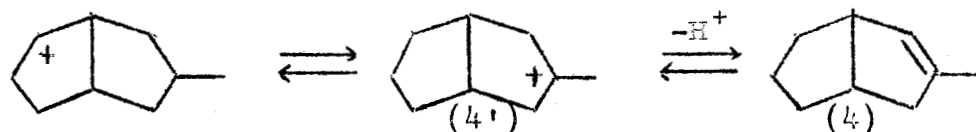
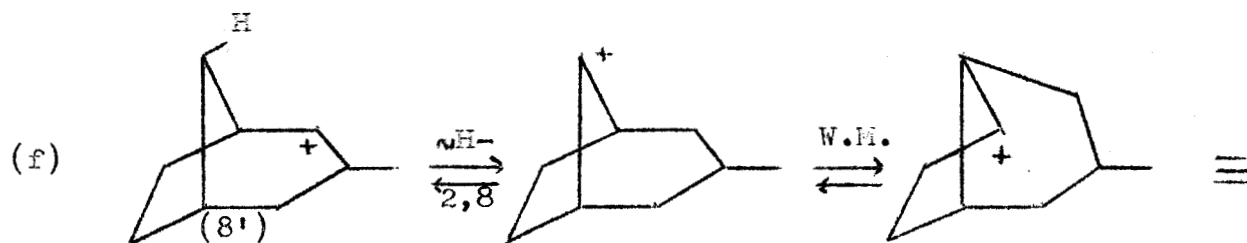
Il est probable que les mécanismes (c) et (d) contribuent simultanément à la formation de (8).

Les étapes (b) (c) (d) doivent être très rapides pour expliquer l'apparition simultanée de (7), (8), et (9).

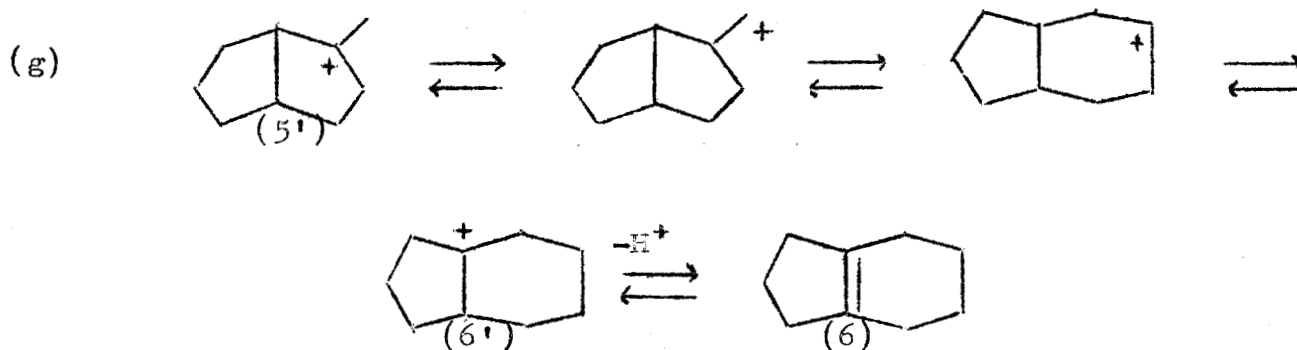
A partir de (8') et de (9') un saut d'ions hydrures suivi d'un réarrangement du type Wagner-Meerwein permet de passer au système Bicyclo (3.3.0) octanique.



BUS
LILLE



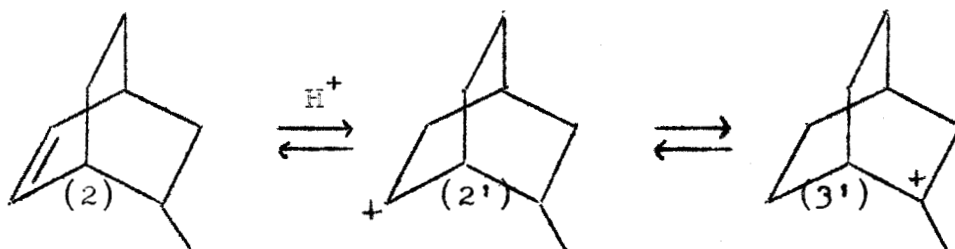
Par agrandissement de cycle, on passe au système de l'indane



Isomerisation du Méthyl-5 bicyclo (2.2.2)octène-2

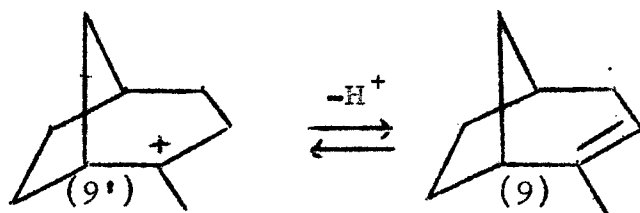
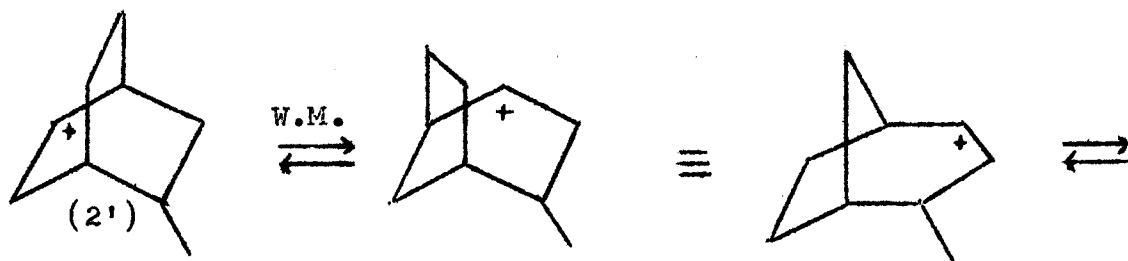
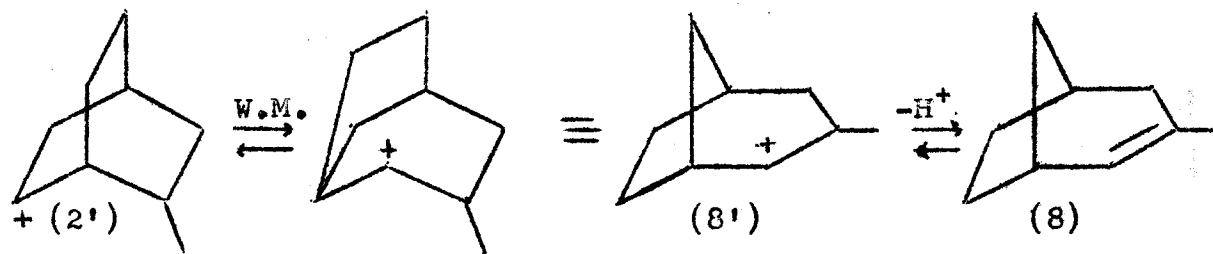
Un saut d'ion hydrure permet de passer de (2') à (3')

BUS
LILLE



On est alors amené au cas précédent

Mais on peut également imaginer un passage direct de (2') à (8') et (9').

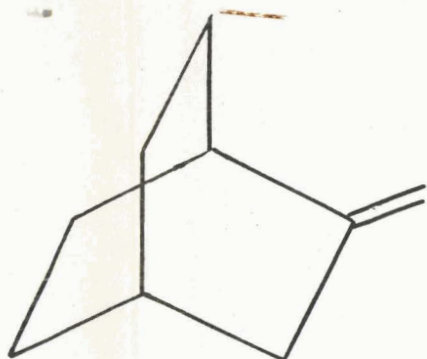


BUS
LILLE

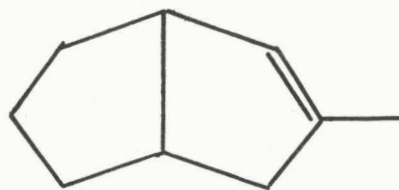
Toutefois, ce mécanisme ne peut convenir pour l'isomérisation de (1); en effet il faut supposer un passage du cation (3') au cation (2'), ce qui entraînerait la présence de (2) dans les mélanges d'isomérisation de (1); ceci n'a pas été constaté.

BIBLIOGRAPHIE

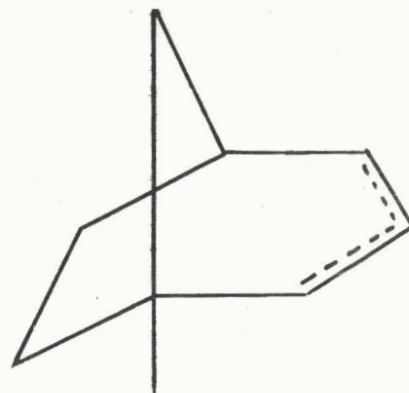
- (1) J. KNOTNERUS, H. SCHILLING - Rec.Trav.Chim. 1964, 83, p.414
- (2) R. CRIEGER, H. ZOGEL - Ber. 1951, 84, p.215
- (3) G.A. JOACHIMSMANN - Travail en cours.
- (4) M. BLANCHARD - Thèse Lille 1961
- (5) K. ALDER, H. KRIEGER, H. WEISS - Ber. 1955, 88, p.144
- (6) A.F. PLATE, N.A. BELIKOVA, A.A. BOBILEVA, N. IGUSAR,
S.V. VITT - Dokl. Akad.Nauk.SSSR , 1965, 163, p.902
- (7) P. NEDENSKOV, H. HEIDE, N.C. KASS - Acta Chem.Scand. 1962,
16, p.246
- (8) A.A. YOUSSEF, M.E. BAUM, H.M. WALBORSKY - J. Am.Chem.Soc.
1959, 81, p. 4709
- (9) G. KOMPA, HIRN - Ber. 1903, 36, p.3611
- (10) W. BAILEY, W. LAWSON - J. Am.Chem.Soc. 1957, 79, p.1444.
- (11) L. PALFRAY - Bull.Soc.Chim. 1940, p.123
- (12) H. KRIEGER, - Suomen Kemistil, 1962, 35 B, p.180
- (13) R. GRANGER, P. NAU, J. NAU - Bull.Soc.Chim. 1958, p.531
- (14) R. CHRISTOL, R. JACQUIER, M. MOUSSERON - Bull.Soc.Chim.
1957, p.1034.
- (15) J. KNOTNERUS, A.F. BICKEL - Rec. Trav.Chim. 1964, 83,p.400
- (16) A.I. VOGEL - Practical Organic.Chemistry, Edigmans Londres
p.1069.



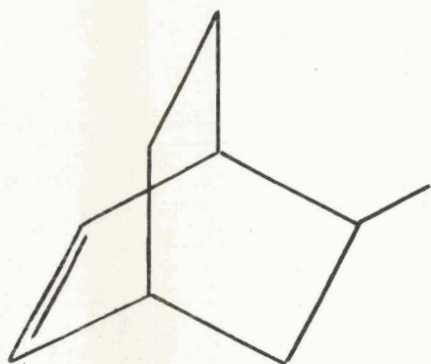
1



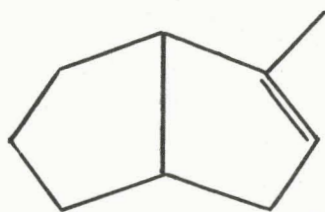
4



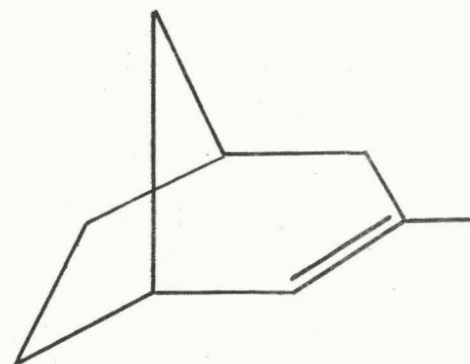
7



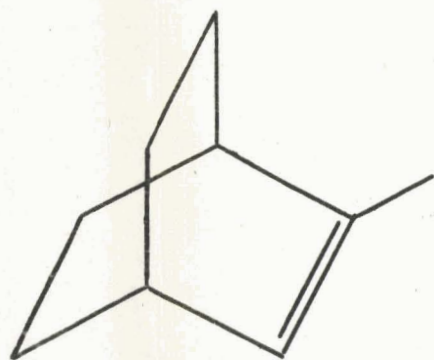
2



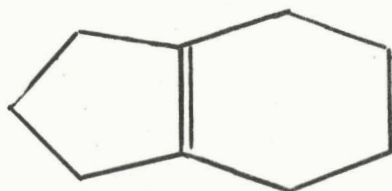
5



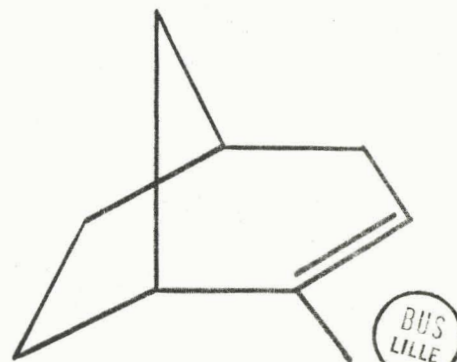
8



3



6



9

BUS
LILLE

Figure XIII

DEUXIEME T H E S E

propositions données par la Faculté

FACTEUR D'EFFICACITE D'UN CATALYSEUR EN GRAINS POREUX.

Lille, le 6 Juin 1966

Pour le Doyen de la Faculté
des Sciences.

J. HEUBEL :

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE :