

50.376
1967
8

N° d'ordre 69

50376
1967
8

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Geneviève JOACHIMSMANN

Ingénieur E. N. S. C. L.

Licenciée ès Sciences



Isomérisation catalytique de l'Isosantène

Méthylène 2, Méthyl 3, Bicyclo (2.2.1) heptane

Thèse soutenue le 24 Juin 1967

Président

Monsieur Ch. GLACET,

Examineurs

**Monsieur M. BLANCHARD
Monsieur J-P. BEAUFILS**

DOYENS HONORAIRES

MM. P R U V O S T
L E F E B V R E
P A R R E A U

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
CAU	KOURGANOFF	PAUTHENIER
CHAPELON	LAFOTTE	RUIG
CHAUDRON	LELONG	ROSEAU
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUBINE
DE HEUVELS	MM. MAZET	WIEMANN
DEHORNE	MICHEL	ZAJNISKY
DOLLE	NORMANT	KAMPE DE FERIET

D O Y E N

M. TILLIEU, Professeur de PHYSIQUE

ASSESEURS

MM. D U R C H O N	Professeur de ZOOLOGIE
H E U V E L	Professeur de CHIMIE MINERALE

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	ASTRONOMIE, CALCUL NUMERIQUE
BECART	PHYSIQUE
BERKER	MECANIQUE DES FLUIDES
BLUCH	PSYCHOPHYSIOLOGIE
BONNEMAN BENIA	CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE IND.

MM. D O N Y E

BOUGHON

BOUISSET

BOURIQUET

CELET

CORSIN

DECUYLER

DEDEKEN

DEFRETIN

DEPONS

DELATTRE

DELEAU

DELHAYE

DESCOMBES

FOURET

GABILLARD

GLACET

GONTIER

HEIM DE SALZAC

HUCQUETTE

LEDEGUE

Mme LEDEGUE

MM. LEBRUN

Mlle LENOBLE

MM. LICHACET

LINDER

LUCQUIN

MARILIN

Mlle MARQUET

MM. MARTINOT-LAGARDE

MEUNIER

MONTARIOL

MONTREUIL

MORIANEZ

GEOLOGIE APPLIQUEE

MATHEMATIQUES

PHYSIOLOGIE ANIMALE

BOTANIQUE

GEOLOGIE

PALEOBOTANIQUE

MATHEMATIQUES

PROFESSEUR ASSOCIE DE
MATHEMATIQUES

BIOLOGIE MARINE

PHYSIQUE INDUSTRIELLE

GEOLOGIE

GEOLOGIE

CHIMIE MINERALE

CALCUL DIFFERENTIEL & INTEGRAL

PHYSIQUE

RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE

CHIMIE

MECANIQUE DES FLUIDES

ZOOLOGIE

BOTANIQUE GENERALE & APPLIQUEE

BOTANIQUE

PHYSIQUE

RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE

PHYSIQUE

RADIOELECTRICITE

BOTANIQUE

CHIMIE MINERALE

CHIMIE

MATHEMATIQUES

MECANIQUE DES FLUIDES

GEOLOGIE

CHIMIE MINERALE APPLIQUEE

CHIMIE BIOLOGIQUE

PHYSIQUE

MM. PARREAU
 PEREZ
 PHAM MAU QUAN
 POUZET
 PROUVOST
 SAVARD
 SCHALLER
 SCHILTZ
 Mmc SCHWARTZ
 MM. TRIDUT
 VIVIER
 WATERLOT
 WERTHEIMER

MATHEMATIQUES
 PHYSIQUE EXPERIMENTALE
 MECANIQUE RATIONNELLE & EXP.
 CALCUL NUMERIQUE
 GEOLOGIE
 CHIMIE GENERALE
 ZOOLOGIE
 PHYSIQUE
 ANALYSE SUPERIEURE
 CHIMIE
 BIOLOGIE ANIMALE
 GEOLOGIE ET MINERALOGIE
 PHYSIQUE

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. ATTEIA
 BEAUFILS
 BELLET
 BLANCHARD
 BUILLET
 BUI TRONG LIEU
 CHASTRETTE
 CHERROULT
 CORBET
 CONSTANT
 DELCOURT
 DEVRAINNE
 Mmc DRAN
 MM. GUDMUND
 GUILLAUME
 HENRY
 HERZ
 HUARD DE LA HARRE

MATHEMATIQUES
 CHIMIE GENERALE
 PHYSIQUE
 CHIMIE ORGANIQUE
 PHYSIQUE
 MATHEMATIQUES
 CHIMIE GENERALE AMIENS
 MATHEMATIQUES
 MATHEMATIQUES
 RADIOELECTRICITE ET ELECTRONIQUE
 GEOLOGIE ET MINERALOGIE
 CHIMIE MINERALE
 CHIMIE APPLIQUEE
 CHIMIE PHYSIQUE
 BOTANIQUE
 PHYSIQUE AMIENS
 CALCUL NUMERIQUE
 CALCUL NUMERIQUE

MM. JOLY	ZOOLOGIE AMIENS
LACOSTE	BOTANIQUE
LAMBERT	PHYSIQUE SAINT QUENTIN
LES	PHYSIQUE
LETTETAL	ZOOLOGIE AMIENS
MOUVIER	CHIMIE SAINT QUENTIN
NGUYEN PHUNG CHAU	MATHEMATIQUES SAINT QUENTIN
PANCY	ELECTROMECHANIQUE
PARSY	MATHEMATIQUES AMIENS
RAUZY	MATHEMATIQUES
SAADA	PHYSIQUE
SEGARD	CHIMIE BIOLOGIQUE
TUDO	CHIMIE AMIENS
VAILLANT	MATHEMATIQUES
VAZART	BOTANIQUE AMIENS
VIDAL	PHYSIQUE INDUSTRIELLE

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

ooooo0ooooo

En hommage

à Monsieur J.E. GERMAIN

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

et

à Monsieur M . BLANCHARD

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A mes Parents

Toute mon affection.

A ma Fille

Toute ma tendresse

à mon Mari

Tous mes remerciements pour
l'aide qu'il m'a apportée
dans ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie de la houille appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur Blanchard qui a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention. Pour les nombreux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

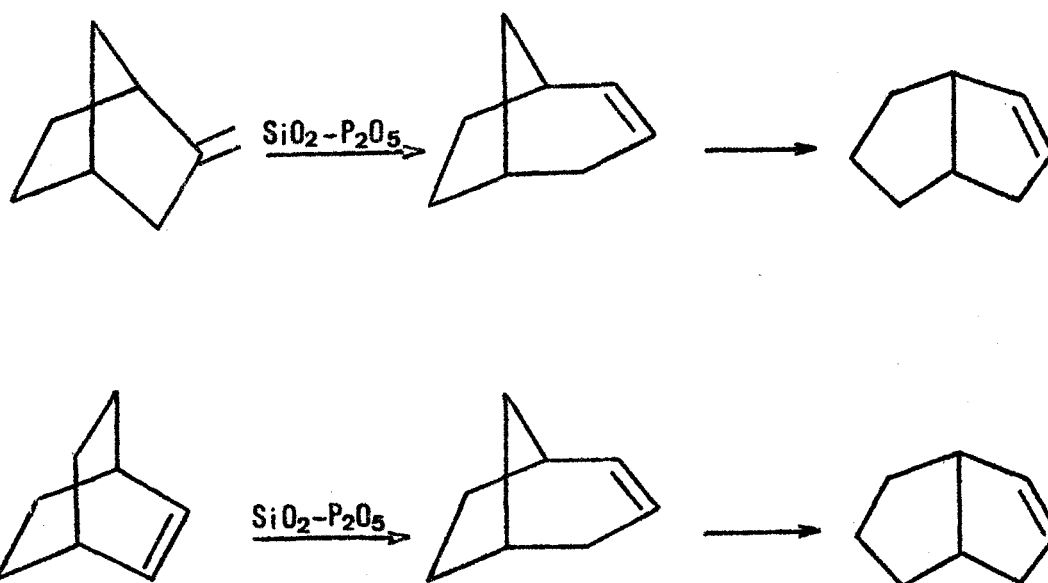
Je remercie également Monsieur le Professeur Glacet et Monsieur le Professeur Beaufiles d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Thuillier, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen d'avoir eu l'amabilité d'enregistrer certains spectres de R.M.N. dont j'avais besoin.

Que tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma sincère amitié.

INTRODUCTION

L'étude de l'isomérisation catalytique d'oléfines bicycliques en C_8H_{12} a mis en évidence la formation de bicyclo (3.3.0) octènes 2 par l'intermédiaire du bicyclo (3.2.1) octène 2 (5).



Avant d'entreprendre une telle étude dans la série des terpènes, en particulier sur le camphène, il était préférable d'étudier l'isomérisation d'une oléfine ayant un squelette plus simple. Nous avons choisi le méthylène 2, méthyl 3, bicyclo (2.2.1) heptane; il a le même squelette que le camphène mais comporte un seul méthyl en α du méthylène.

Le sujet de cette recherche était donc de savoir si les produits finaux de la réaction étaient bien des méthyl x bicyclo (3.3.0) octènes qui se formaient par agrandissement de cycle par l'intermédiaire de méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes.

Dans une première partie, nous décrirons la synthèse de l'oléfine initiale et nous étudierons les produits finaux de l'isomérisation.

Une seconde partie sera consacrée à l'étude des intermédiaires. Enfin, nous indiquerons les mécanismes rendant compte de cette isomérisation.

Cette étude a été réalisée en parallèle avec celle du système bicyclo (2.2.2) octanique (4).

Chaque hydrocarbure rencontré a été affecté d'un numéro. La figure 16 hors texte récapitule tous les produits avec les numéros correspondants.

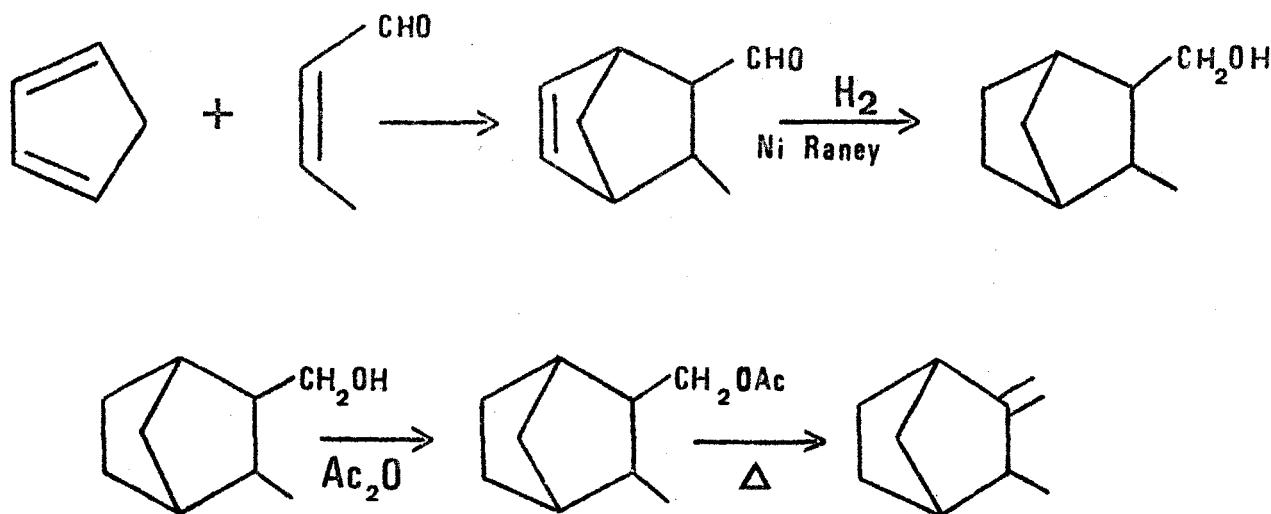
PREMIERE PARTIE

Dans une première partie, nous avons préparé le méthylène 2, méthyl 3, bicyclo (2.2.1)heptane (I).

Nous avons ensuite cherché les conditions d'isomérisation de (I) sur le catalyseur $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ et étudié l'évolution de cette isomérisation en fonction du temps de contact à différentes températures en analysant les isomérissats par chromatographie capillaire.

Enfin, nous avons préparé des mélanges d'isomérisation d'où nous avons isolé les différents constituants. Nous étudierons d'abord les constituants apparaissant à température élevée et ensuite ceux qui apparaissent à température plus basse.

I.- Préparation du méthylène 2, méthyl 3, bicyclo (2.2.1) heptane (Mélange endo . exo) (Part.Exp. I, II et III).



La synthèse diénique cyclopentadiène, aldéhyde crotonique fournit le formyl 5, méthyl 6, bicyclo (2.2.1) heptène 2.

L'hydrogénation de cette aldéhyde sur nickel de Raney conduit à l'hydroxyméthylène 2, méthyl 3, bicyclo (2.2.1) heptane. La pyrolyse de l'acétate de cet alcool donne le mélange de deux épimères (Ia) et (Ib) (61 % et 39 %).

L'aldéhyde crotonique utilisée étant sous la forme trans, la synthèse diénique aldéhyde crotonique, cyclopentadiène fournira les deux aldéhydes suivantes :



Celle qui a le groupement fonctionnel en endo étant la plus favorisée d'après la règle d'addition "endo" de Diels et Alder. Dans ces conditions le mélange final des deux oléfines doit être plus riche en épimère exo.

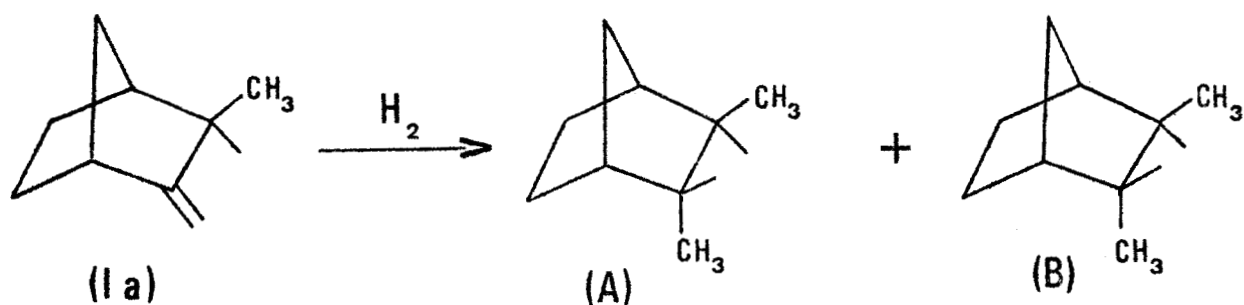
L'expérience montrant que, sur colonne capillaire de squalane, les hydrocarbures d'une série homologue passent dans l'ordre de leur points d'ébullition, nous pouvons attribuer la structure exo à l'isomère (Ia) et la structure endo à l'isomère (Ib) (1)

Eb exo = 139-141°

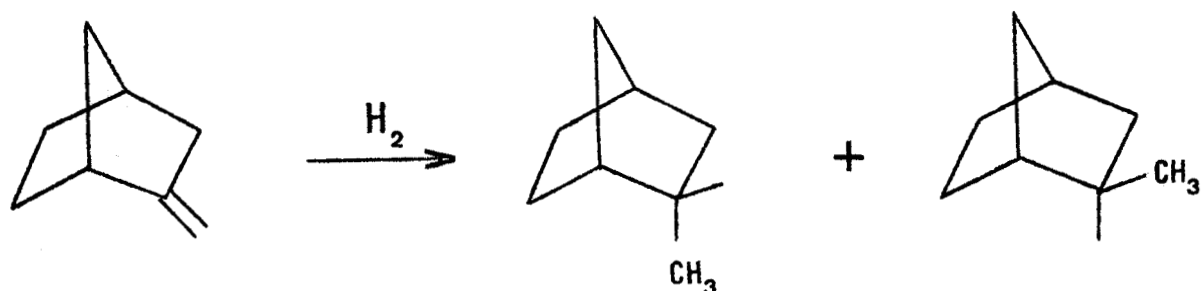
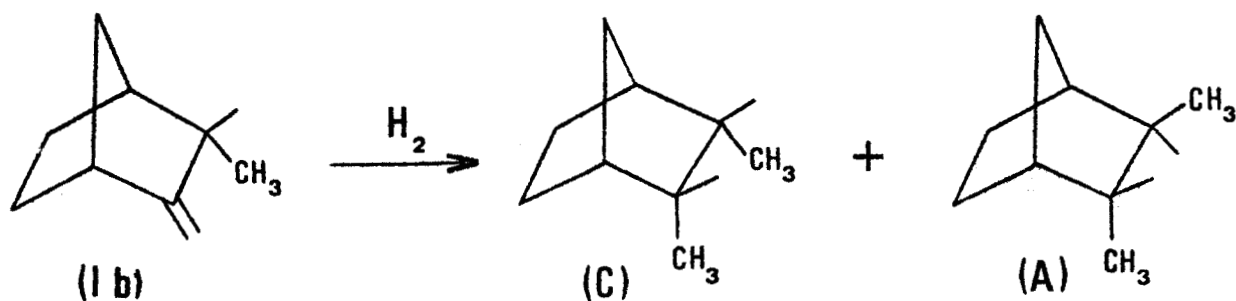
Eb endo = 141-143°

D'autre part, l'hydrogénation de (Ia) et de (Ib) purs confirme ces structures (part.exp. III).

En effet, en supposant que l'hydrogénation se fasse sans épimérisation, l'exo donnera par hydrogénation les saturés trans (A) et exo cis (B); étant donné l'encombrement stérique de la molécule, on peut prévoir que les proportions relatives de (A) et (B) seront de l'ordre de 50 - 50.



L'endo, donnera par hydrogénation les hydrocarbures saturés trans (A) et endo cis (C); l'endo cis étant le plus abondant par analogie avec le norcamphène qui donne par hydrogénation 79 % de norcamphane endo et 21 % d'exo (2).

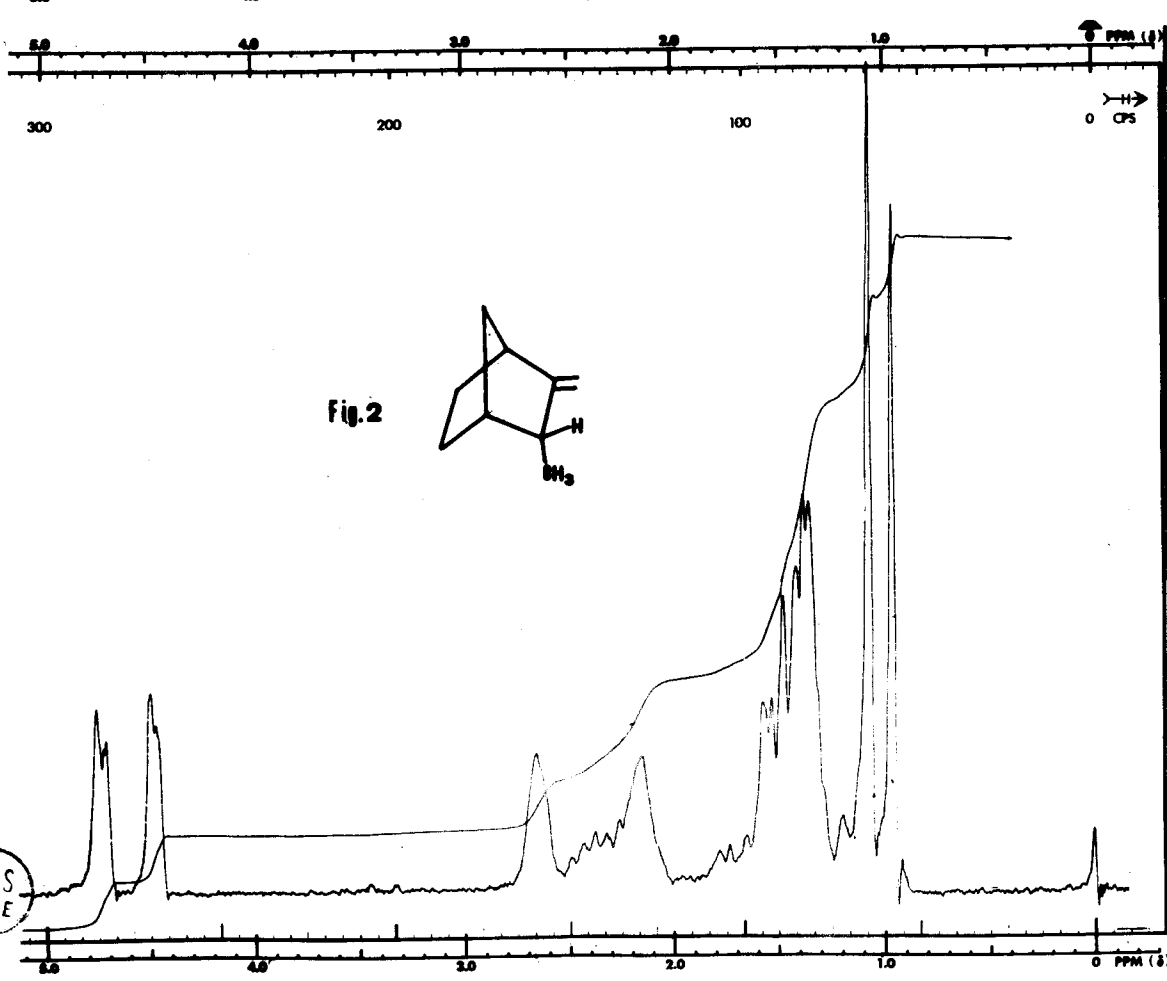
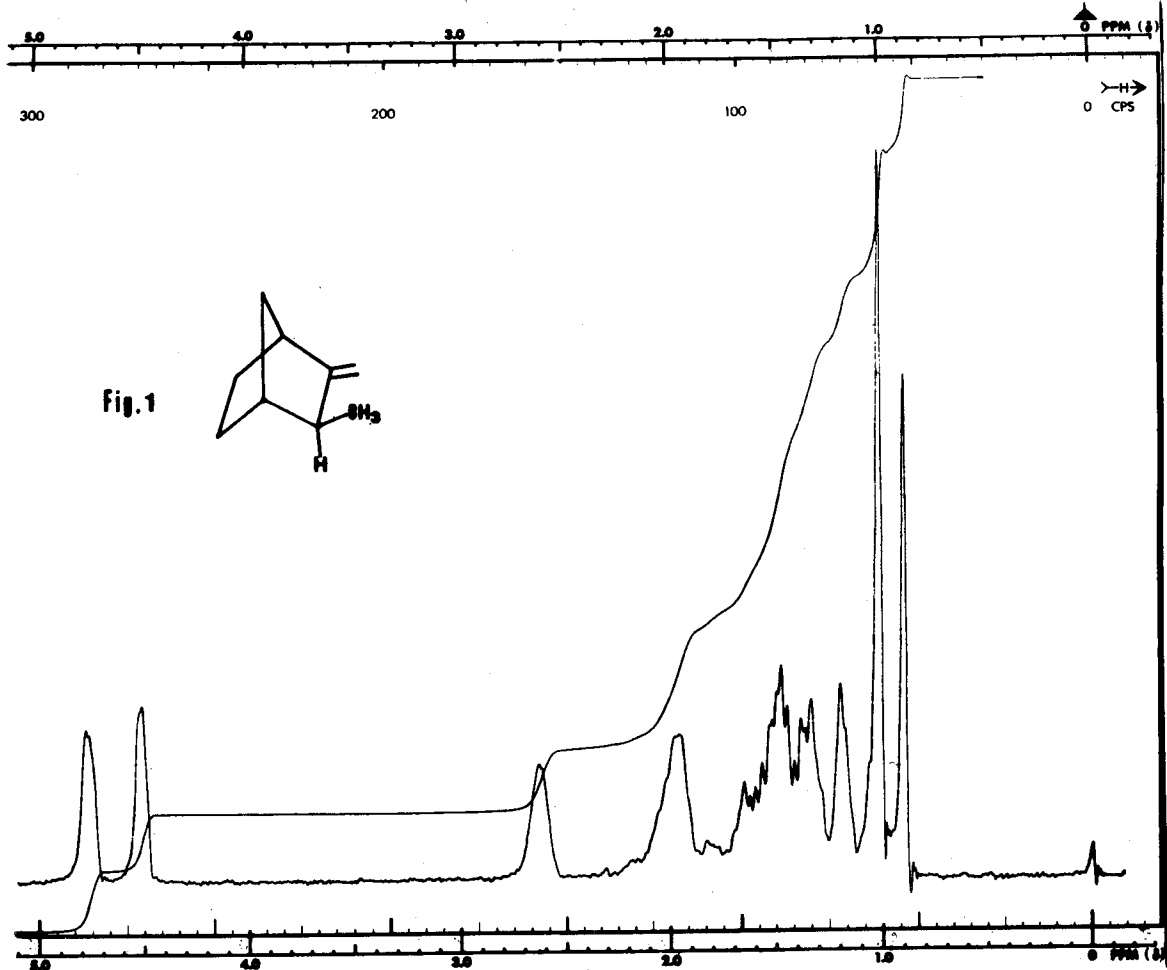


(Ia) saturé présente 3 pics dans les proportions de 53 - 43,2 et 3,8 %.

(Ib) saturé présente les mêmes pics dans les proportions de 17,45 - 0,73 et 82 %

D'après ces résultats, (Ia) serait bien l'exo et (Ib) l'endo.

Nous pouvons aussi, compte tenu de la composition de (I)



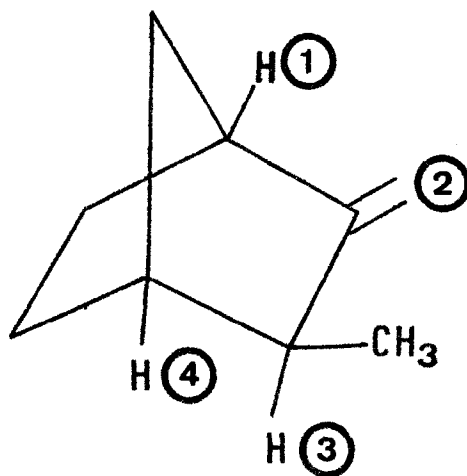
BUS
VILLE

et de (I) saturé, déterminée en supposant toujours l'ordre de passage à la chromatographie identique à celui des points d'ébullition (3), prévoir les quantités théoriques de (A) et (B) contenues dans l'exo saturé et les quantités théoriques de (A) et (C) contenues dans l'endo saturé. La comparaison de ces valeurs avec les valeurs expérimentales confirme l'attribution des structures précédentes.

Valeurs prévues		Valeurs expérimentales	
Exo à 94 %	$\xrightarrow{H_2}$	(Ia) à 94 %	$\xrightarrow{H_2}$
	$\left\{ \begin{array}{l} (A) \quad 52,6 \% \\ (B) \quad 41,5 \% \\ (C) \quad - \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} (A) \quad 53 \% \\ (B) \quad 43,2 \% \\ (C) \quad 3,8 \% \end{array} \right.$
Endo à 98 %	$\xrightarrow{H_2}$	(Ib) à 98 %	$\xrightarrow{H_2}$
	$\left\{ \begin{array}{l} (A) \quad 25,5 \% \\ (B) \quad - \\ (C) \quad 72,5 \% \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} (A) \quad 17,45 \% \\ (B) \quad 0,73 \% \\ (C) \quad 82 \% \end{array} \right.$

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de (Ia) et (Ib) ont été enregistrés (fig.n° 1 et n° 2).

Le tableau ci-dessous indique les glissements chimiques des différents protons pour (Ia) et (Ib). Nous numérotons les hydrogènes de la façon suivante :



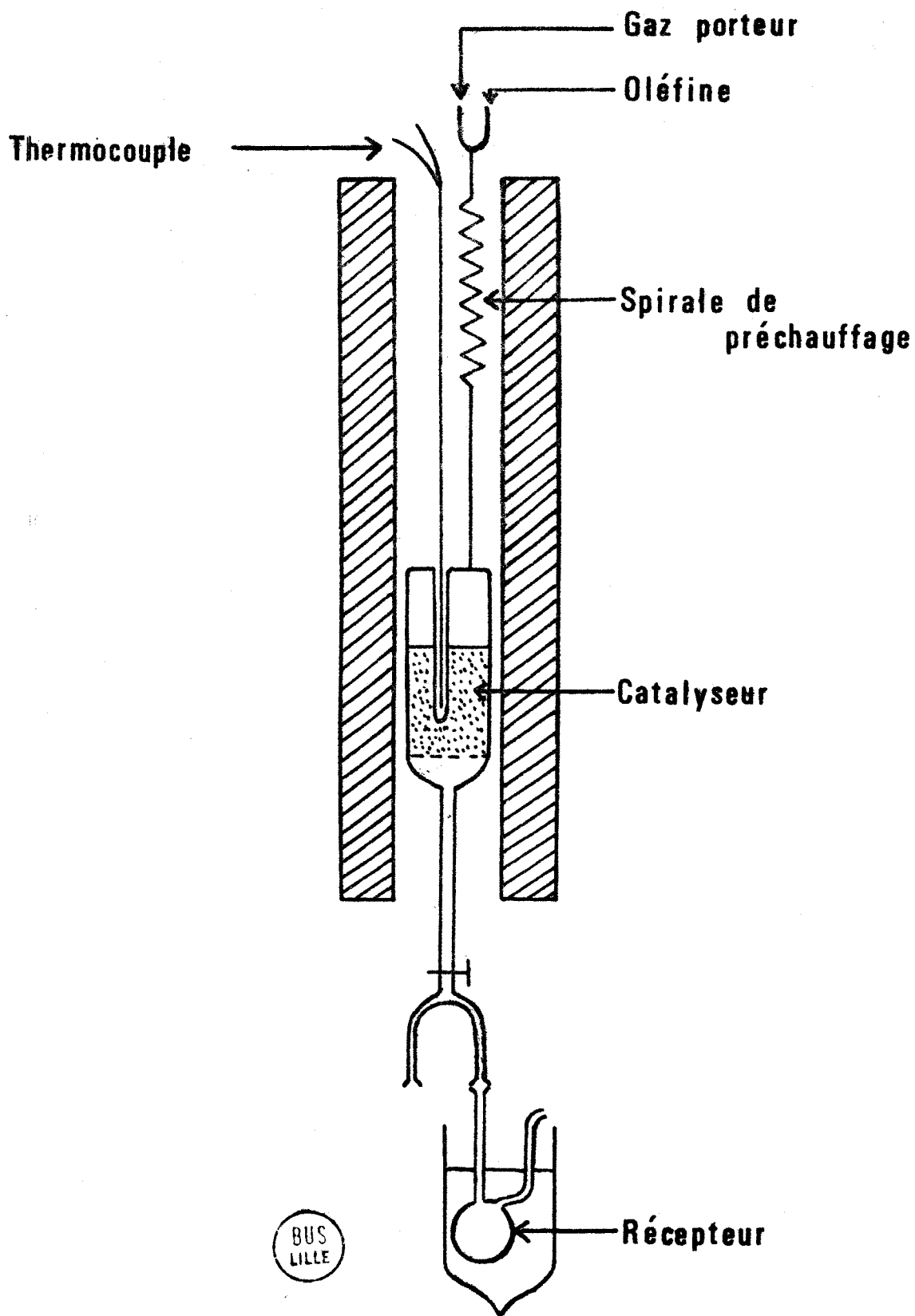


Fig. 3

	(Ia)		(Ib)	
	ζ	J en cps	ζ	J en cps
CH ₃	9,05	7	8,98	7
H ₁	7,36		7,33	
H ₄	8,05		7,83	
H ₃	8,05		7,62	

II.- Catalyseur et Schéma du réacteur (Part.exp. IV).

L'isomérisation de (I) est réalisée en phase vapeur sur catalyseur silico phosphorique obtenu par imprégnation d'acide orthophosphorique sur du Kieselguhr dans un réacteur schématisé sur la figure n° 3.

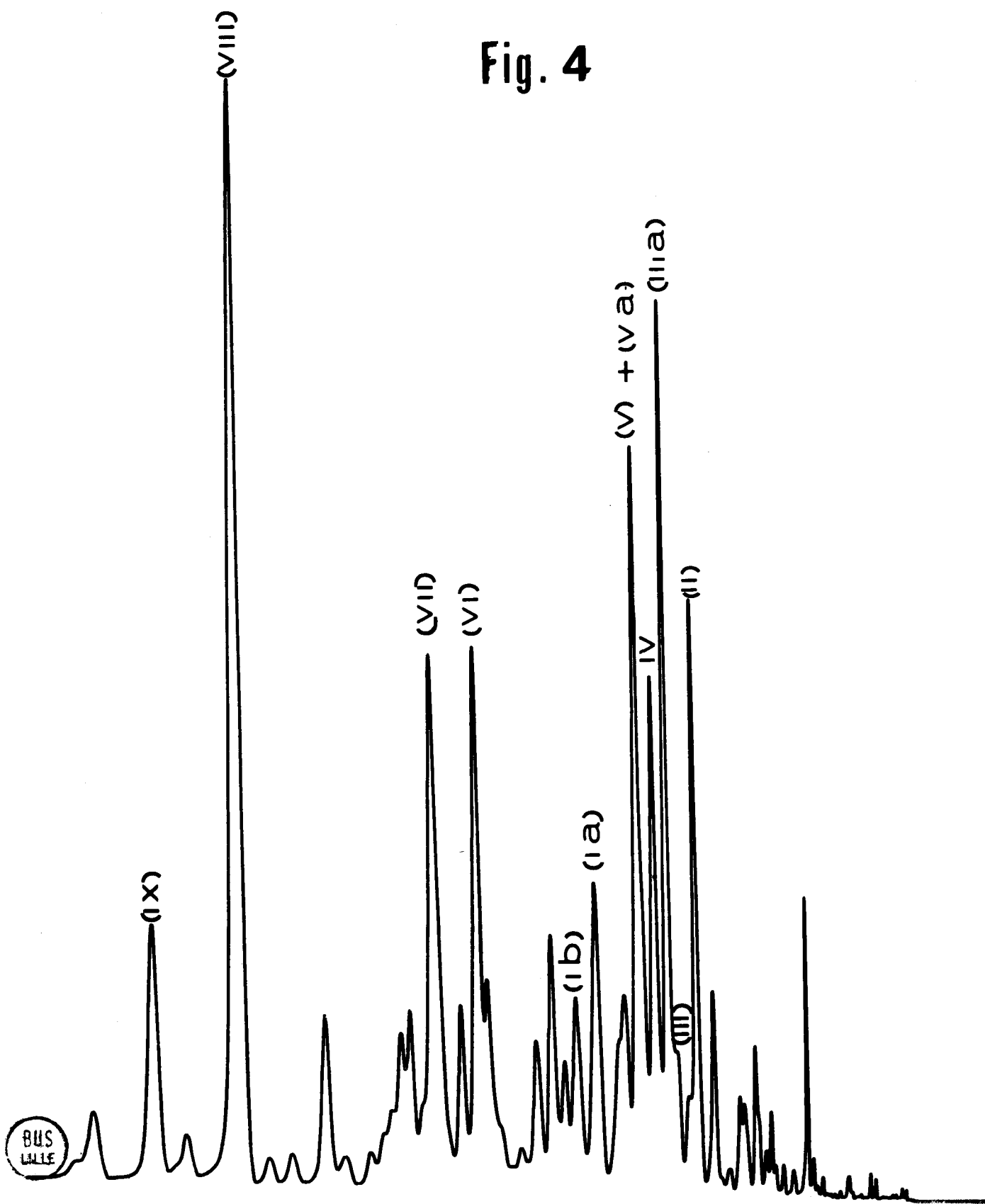
Il comprend :

- une spirale de préchauffage dans laquelle est vaporisé l'hydrocarbure,
- le réacteur proprement dit fermé par un verre fritté qui maintient le catalyseur,
- un puits thermométrique plongeant dans le lit catalytique permettant la lecture de la température au moyen d'un thermocouple.

Les produits de la réaction sont condensés dans une fiole immergée dans la glace.

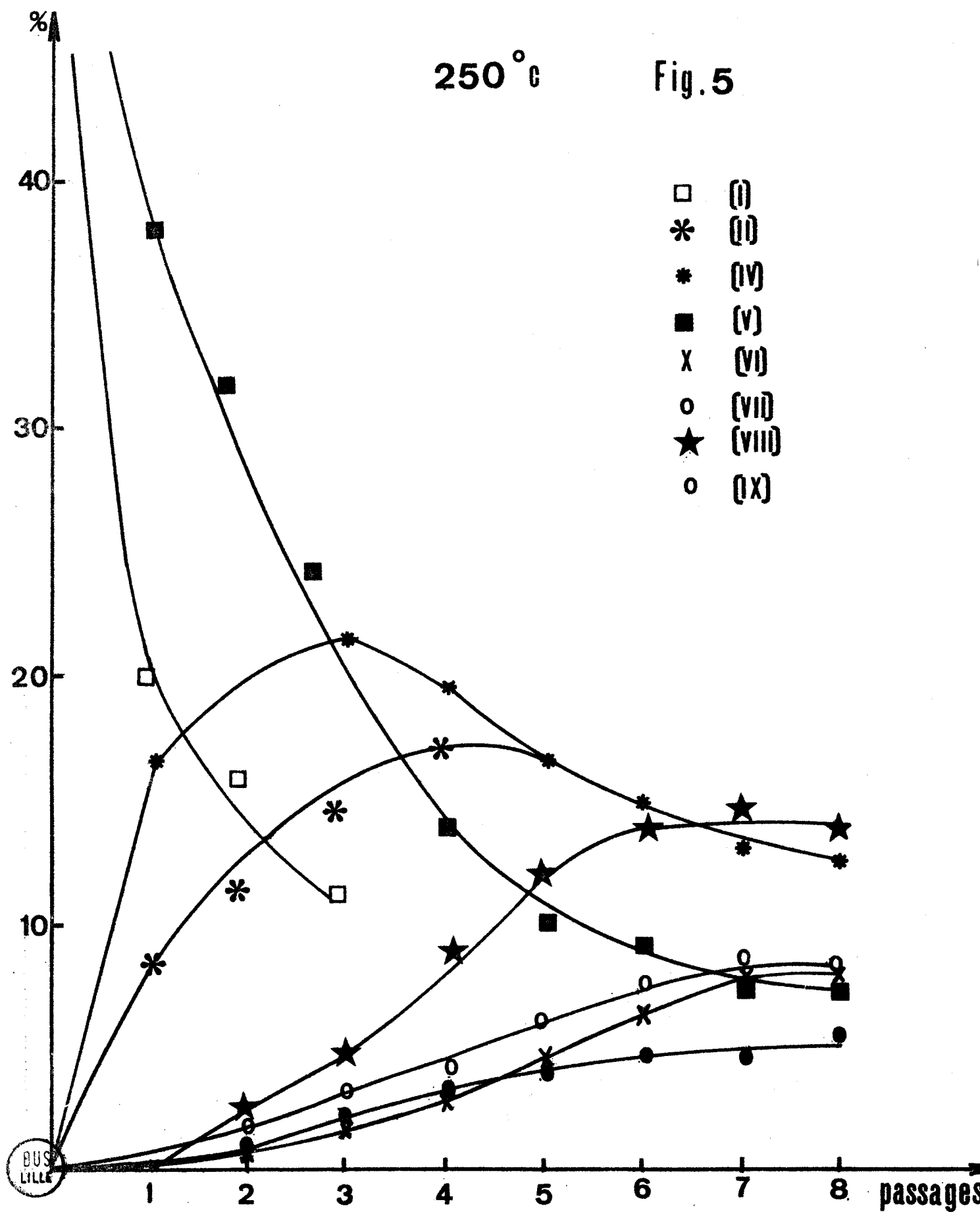
La température du four est maintenue constante à l'aide d'un caloristat.

Fig. 4



250 °C

Fig. 5

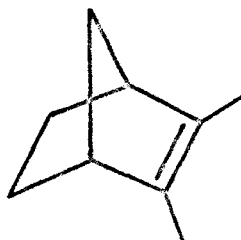


III.- Etude cinétique de l'isomérisation (Part.Exp. V et VI).

La première partie de cette étude a été réalisée à 250°C, température à laquelle le catalyseur $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ est le plus actif. La pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue égale à 0,5 à l'aide d'un gaz porteur (CO_2). L'isomérisat recueilli est distillé pour éliminer les polymères puis recyclé sur le catalyseur à la même vitesse d'injection, ce qui permet de faire varier le temps de contact. La composition de chaque isomérisat est déterminée par analyse chromatographique sur colonne capillaire de squalane. Nous obtenons des mélanges extrêmement complexes (fig.n° 4). La figure n° 5 sur laquelle ne sont portés que les constituants principaux montre l'évolution de ces mélanges.

(V) diminue rapidement ainsi que (I). Cependant la courbe d'évolution de (I) est volontairement interrompue pour les raisons suivantes :

- l'étude ultérieure nous montre que (V) est du santène



il est connu qu'à l'équilibre à 250°C le rapport $\frac{(V)}{(I)}$ est égal à $\frac{60}{32}$ (6), ici il devient inférieur à cette valeur.

- nous constatons aussi que le rapport $\frac{\text{exo}}{\text{endo}}$ augmente avec le temps de contact, il apparaît donc un hydrocarbure qui aurait le même temps de rétention que (Ia).

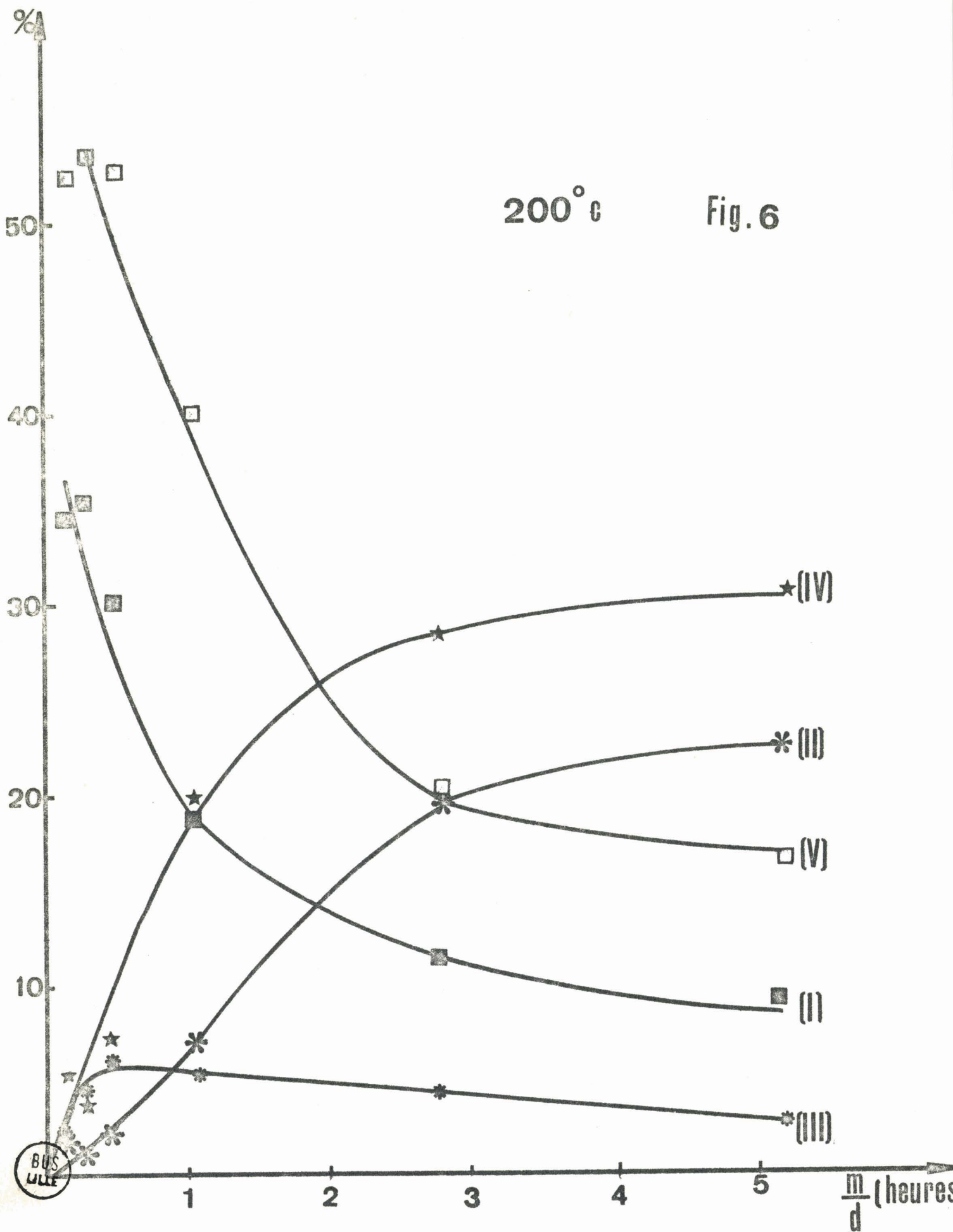
(II) et (IV) passent par un maximum.

La teneur en (VI), (VII), (VIII) et (IX) semble ne plus évoluer car le catalyseur s'encrasse. En effet d'autres isomérisations où apparaissent ces structures (4) montrent que dans des conditions de température et de pression analogues, le rapport

$$\frac{(VI) + (VII)}{(IX)}$$

200°c

Fig. 6

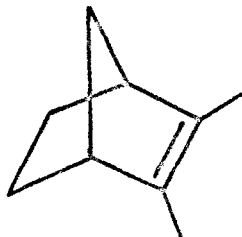


III.- Etude cinétique de l'isomérisation (Part. Exp. V et VI).

La première partie de cette étude a été réalisée à 250°C, température à laquelle le catalyseur $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ est le plus actif. La pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue égale à 0,5 à l'aide d'un gaz porteur (CO_2). L'isomérisat recueilli est distillé pour éliminer les polymères puis recyclé sur le catalyseur à la même vitesse d'injection, ce qui permet de faire varier le temps de contact. La composition de chaque isomérisat est déterminée par analyse chromatographique sur colonne capillaire de squalane. Nous obtenons des mélanges extrêmement complexes (fig.n° 4). La figure n° 5 sur laquelle ne sont portés que les constituants principaux montre l'évolution de ces mélanges.

(V) diminue rapidement ainsi que (I). Cependant la courbe d'évolution de (I) est volontairement interrompue pour les raisons suivantes :

- l'étude ultérieure nous montre que (V) est du santène



il est connu qu'à l'équilibre à 250°C le rapport $\frac{(V)}{(I)}$ est égal à $\frac{60}{32}$ (6), ici il devient inférieur à cette valeur.

- nous constatons aussi que le rapport $\frac{\text{exo}}{\text{endo}}$ augmente avec le temps de contact, il apparaît donc un hydrocarbure qui aurait le même temps de rétention que (Ia).

(II) et (IV) passent par un maximum.

La teneur en (VI), (VII), (VIII) et (IX) semble ne plus évoluer car le catalyseur s'encrasse. En effet d'autres isomérisations où apparaissent ces structures (4) montrent que dans des conditions de température et de pression analogues, le rapport

$$\frac{(VI) + (VII)}{(IX)}$$

est inférieur à celui que nous avons ici.

Etant donné la complexité des mélanges obtenus, il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude à 200°C dans l'espoir d'obtenir des mélanges plus simples et de saisir les intermédiaires éventuels. Dans ces conditions nous ne voyons que les constituants (II), (III), (IV) et (V) dont l'évolution est représentée par la figure n° 6. Nous observons une diminution rapide de (V) et de (I) au profit de (II) et (IV).

L'observation des chromatogrammes montre qu'à 250°C (III) et (V) évoluent pour donner deux nouveaux produits (III a et V a) de temps de rétention extrêmement voisins de (III) et (V). En fait, on ne remarque que des épaulements et il est impossible de chiffrer leurs proportions c'est pourquoi ils ne sont pas représentés sur la figure n° 5.

IV.- Isomérisation préparative et identification des différents constituants.

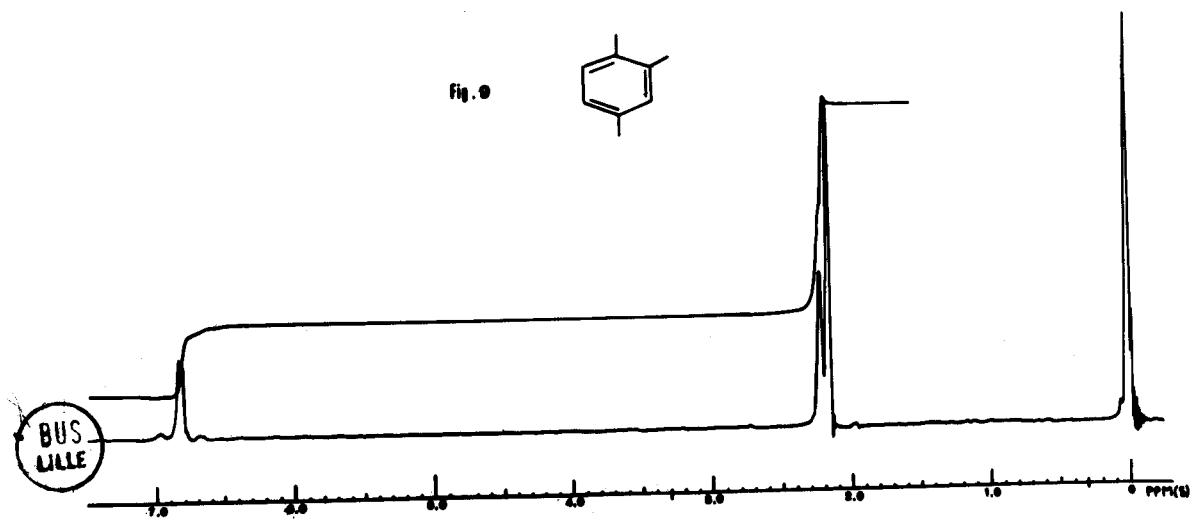
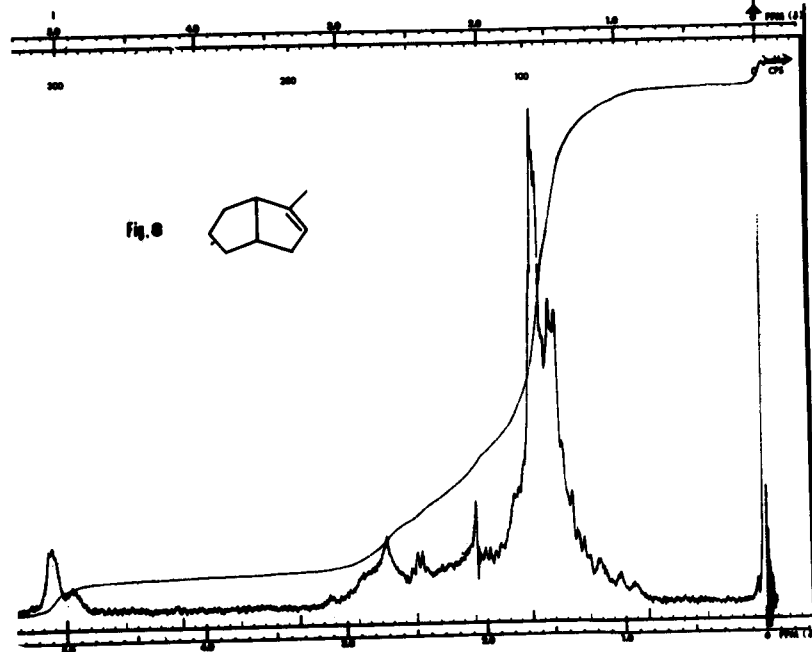
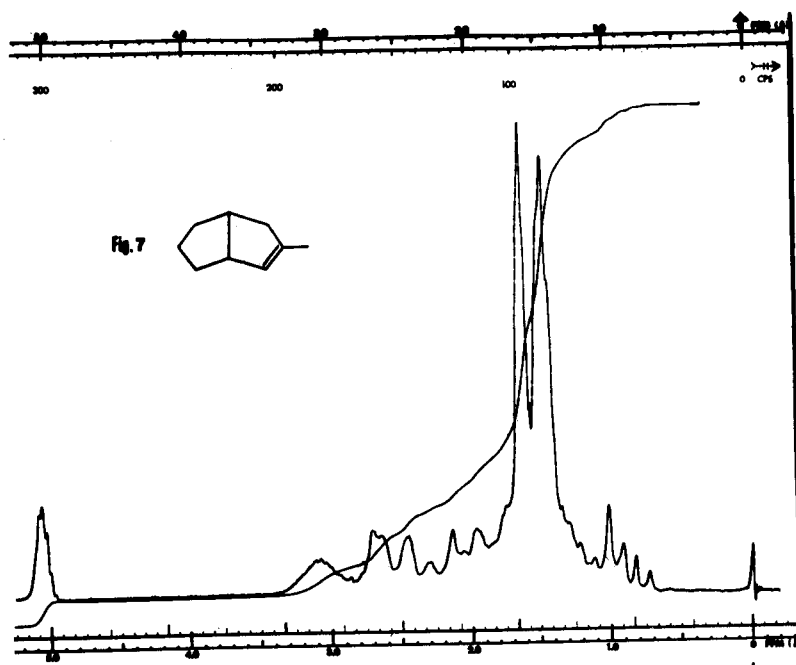
I) Etude des constituants n'apparaissant qu'à 250°C soient (VI), (VII), (VIII), (IX), (III a) et (Va).

Nous avons d'abord isomérisé de façon préparative à 250°C sur 10 g de catalyseur et à une vitesse permettant d'obtenir le maximum des produits (VI), (VII), (VIII) et (IX).

Le tableau ci-dessous donne un exemple de composition d'isomérisat.

(I)	(II)	(III) +t (IIIa)	(IV)	(V)+(Va)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	
8,2	9,8	8	10	8,5	8,2	9,25	15,6	2,75	80,3

Le total ne correspond pas à 100 % parce que nous n'indiquons pas les proportions de certains constituants existant en petites quantités.

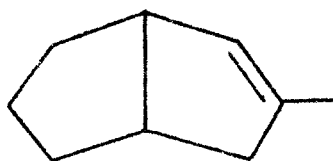


L'isomérisation est réalisée avec un rendement de 50 % en monomères.

Les constituants sont isolés de ces mélanges par plusieurs tours de chromatographie préparative sur différentes colonnes.

a) Identification de (VI)

Son temps de rétention à la chromatographie ainsi que ses spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire (fig.n°7) sont analogues à ceux du méthyl 3 bicyclo(3.3.0)octène 2 (4)

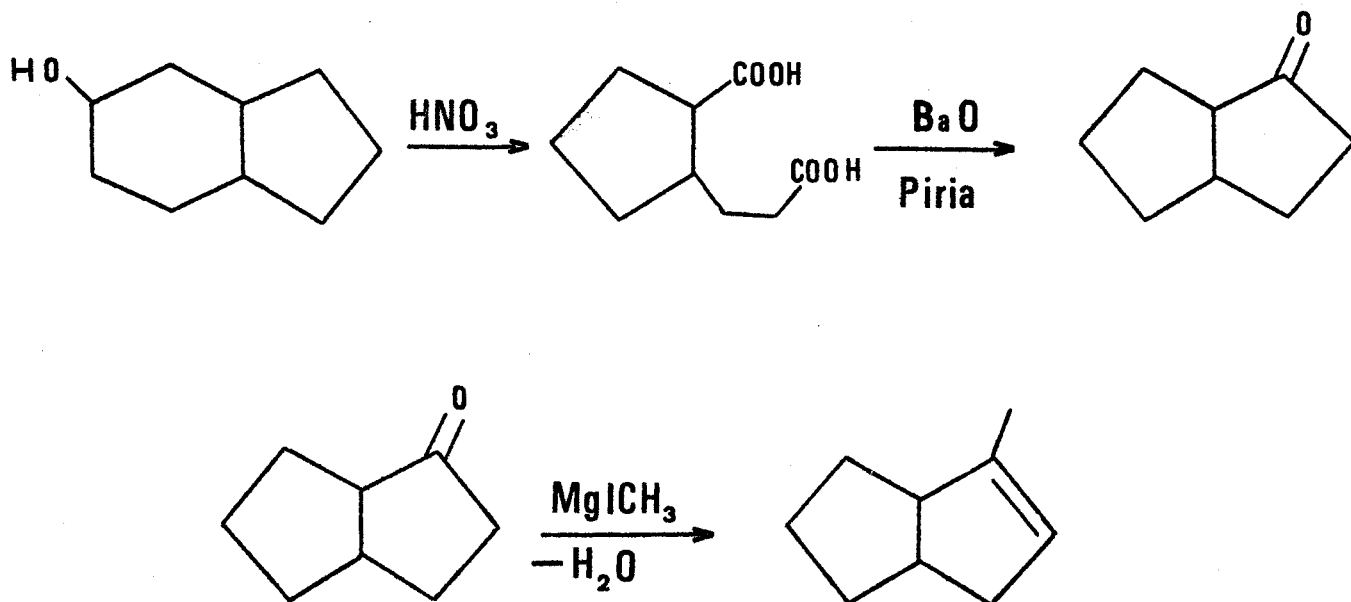


b) Identification de (VII)

Son temps de rétention à la chromatographie et ses spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire (fig.n° 8) sont identiques à ceux d'une oléfine isolée lors de l'isomérisation du système (2.2.2) octanique (4).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire indique la présence d'un seul proton vinylique à $\tau = 4,90$. A $\tau = 8,4$ le spectre est trop touffu pour affirmer la position d'un groupe méthyle en position allylique.

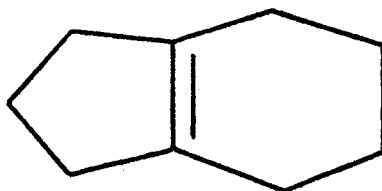
La comparaison de (VII) avec un échantillon préparé par synthèse permet de lui attribuer la structure du méthyl 2 bicyclo(3.3.0) octène 2. La synthèse de ce dernier a été réalisée suivant le schéma (Part.exp. VIII).



c) Identification de (IX)

Par hydrogénation, ce constituant donne un produit présentant deux pics à la chromatographie dans les proportions de 22 à 78 % ayant les mêmes temps de rétention que ceux du perhydrindane cis et trans; le spectre infra rouge de ce saturé est identique à celui du perhydrindane.

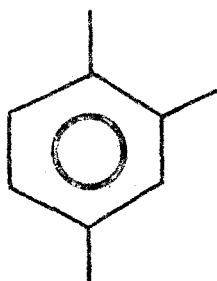
Le spectre infra rouge de (IX) est identique à celui de 1'hexahydro 2, 3, 4, 5, 6, 7 indène (4).



d) Identification de (VIII) - (Part.exp.VII)

L'hydrogénation de (VIII) ne s'effectue que dans des conditions assez sévères et la quantité d'hydrogène fixée est trois fois supérieure à celle que fixerait une oléfine en C_9H_{14} ; nous avons donc

pensé que (IX) avait une structure aromatique. En effet, le spectre de résonance magnétique nucléaire de (VIII) (fig.n° 9) montre la présence de protons aromatiques. Le rapport entre les protons non aromatiques et les protons aromatiques est égal à 3, il ne peut donc s'agir que d'un noyau benzénique trisubstitué par des groupements méthyl. Le spectre infra rouge de (VIII) est analogue à celui du 1 - 2 - 4 triméthyl benzène.



e) Etude de (IIIa) (Part.exp. VII)

Il nous a été impossible d'isoler (IIIa) par chromatographie préparative. Toutefois, nous avons hydrogéné une fraction enrichie en (IIIa). La quantité d'hydrogène fixée est bien inférieure à la quantité théorique. L'analyse chromatographique du mélange hydrogéné montre qu'il reste dans ce mélange un composé ayant le même temps de rétention que (IIIa). Ceci nous fait supposer que (IIIa) est un saturé; dans ces conditions, la quantité d'hydrogène fixée par le mélange est sensiblement égale à la quantité calculée théoriquement. (IIIa) est donc un hydrocarbure saturé.

f) Etude de (Va) (Part.exp. VII)

Comme précédemment, nous avons hydrogéné une fraction enrichie en (Va). L'analyse chromatographique du mélange hydrogène montre que (Va) semble peu affecté par l'hydrogénation; l'hydrogénation se fait avec un déficit important en hydrogène. (Va) est donc aussi un hydrocarbure saturé.

Les calculs montrent que le pic correspondant à (Va) contient sûrement une oléfine car sa teneur a diminué de 9 % dans

le mélange hydrogène et ceci est vérifié puisque l'hydrogénation du mélange se fait avec un excès de 9 % par rapport à la quantité théorique calculée en supposant que (Va) est unique et saturé.

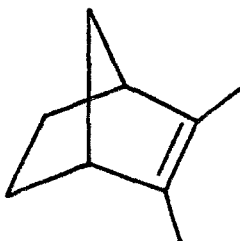
Nous n'avons pas pu déterminer les squelettes de (IIIa) et (Va). Nous avons seulement remarqué que (Va) avait le même temps de rétention à la chromatographie que l'un des pics du méthyl 1, méthyl 2, bicyclo (2.2.1) heptane.

2) Etude des constituants apparaissant à 200°C

a) Identification de (V) (Part.exp. IX)

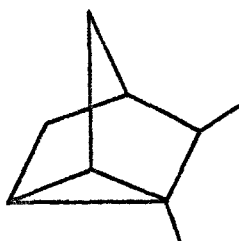
Nous avons isomérisé à 200°C sur 5 g de catalyseur avec une pression partielle de 0,5. La vitesse d'injection est choisie de façon à obtenir une grande proportion de (V). L'isomérisat obtenu contient 49,5 % de (V) qu'on isole du mélange par chromatographie préparative.

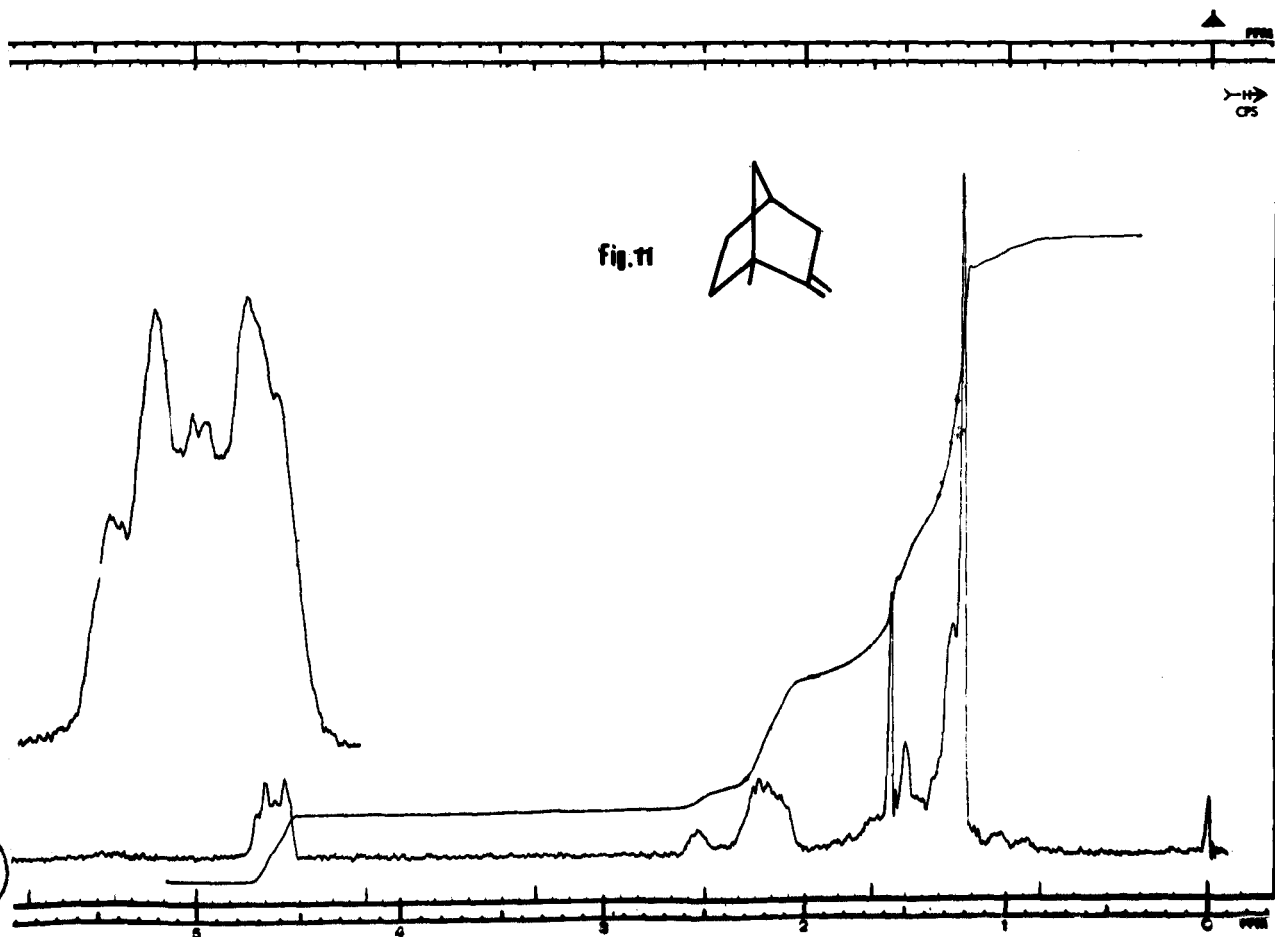
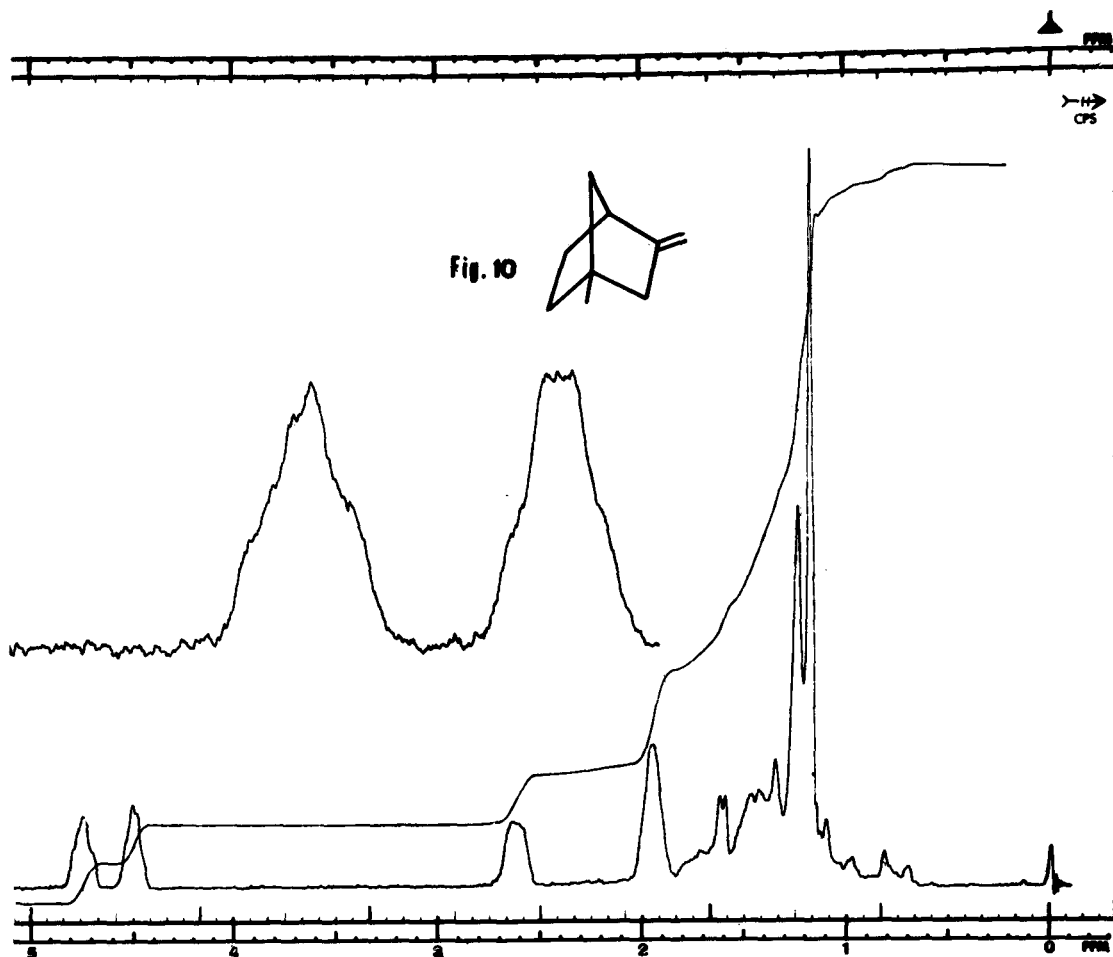
Le temps de rétention à la chromatographie et son spectre infra rouge sont identiques à ceux du santène.



b) Etude de (III)

Nous n'avons pas isolé (III) étant donné sa faible proportion et son temps de rétention voisin de (II) et (IV). Nous avons remarqué qu'il a le même temps de rétention à la chromatographie que le diméthyl 2-3, tricyclo (2.2.1.0^{2.6}) heptane.





c) Identification de (II) et (IV) (Part.exp. X et XI)

Pour obtenir (II) et (IV) dans des proportions intéressantes nous avons isomérisé à 220°C sur 5 g de catalyseur à pression partielle de 0,5 en recyclant l'isomérisat. Une distillation sur colonne Podbielnak, puis une purification par chromatographie préparative nous ont permis d'isoler (II) et (IV).

(A) Le spectre infra rouge de (II) présente :

- une raie de double liaison à 1650 cm^{-1}
- une raie de méthyl à 1375 cm^{-1}
- une raie correspondant à un groupe méthylénique à 870 cm^{-1} .

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de (II) (fig.n° 10) présente :

- un massif centré à $\tau = 5,39$ correspondant à deux protons méthyléniques,
- un massif d'aire 1 centré à $\tau = 7,35$ correspondant à un hydrogène situé en tête de pont en α d'une double liaison par comparaison avec les spectres de résonance magnétique nucléaire de (I), du norcamphène, et du camphène.
- un massif d'aire 2 centré à $\tau = 8,05$ correspondant à 2 hydrogènes en α du groupe méthylénique toujours par comparaison avec les spectres précédents.
- un pic très fin non couplé d'aire 3 centré à $\tau = 8,8$ caractérisant un méthyl situé en tête de pont.

(B) Le spectre infra rouge de (IV) présente :

- une raie de double liaison à 1655 cm^{-1}
- une raie de méthyl à 1380 cm^{-1}
- une raie de méthylène à 870 cm^{-1}

Son spectre de résonance magnétique nucléaire (fig.n°11) présente :

- un massif centré à $\tau = 5,38$ correspondant à deux protons méthyléniques.
- un massif centré à $\tau = 7,8$ représentant 3 protons

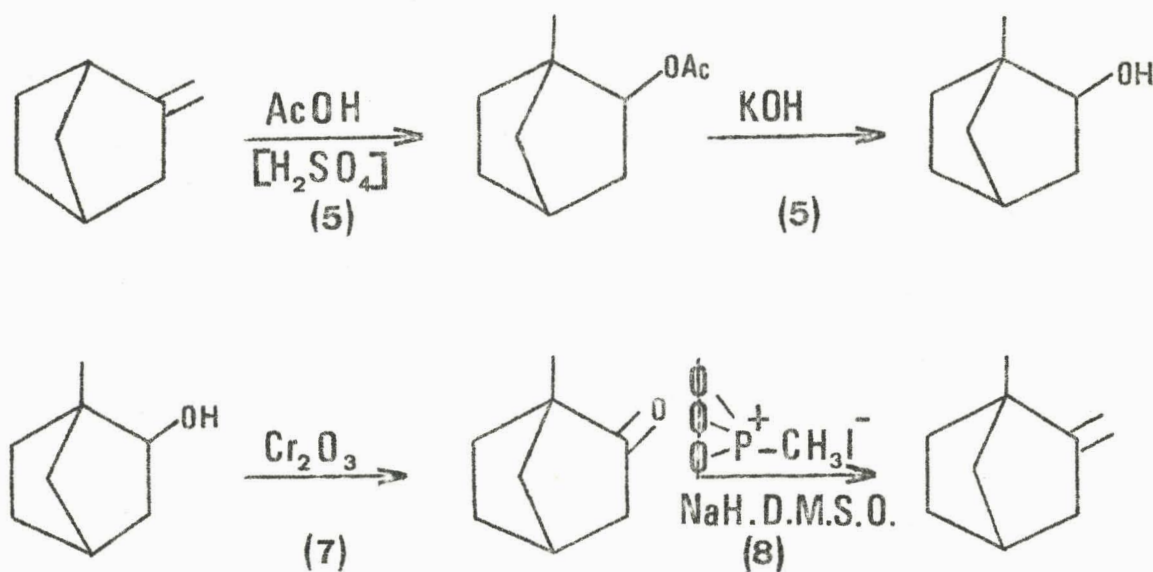
Ces trois protons correspondent à un hydrogène en tête de pont qui n'est pas en α d'un méthylène et à deux protons en α du méthylène par comparaison avec les spectres de (I) du norcamphène et du camphène.

- un pic très fin non couplé d'aire 3 centré à $\tau = 8,8$ correspondant à un méthyl en tête de pont.

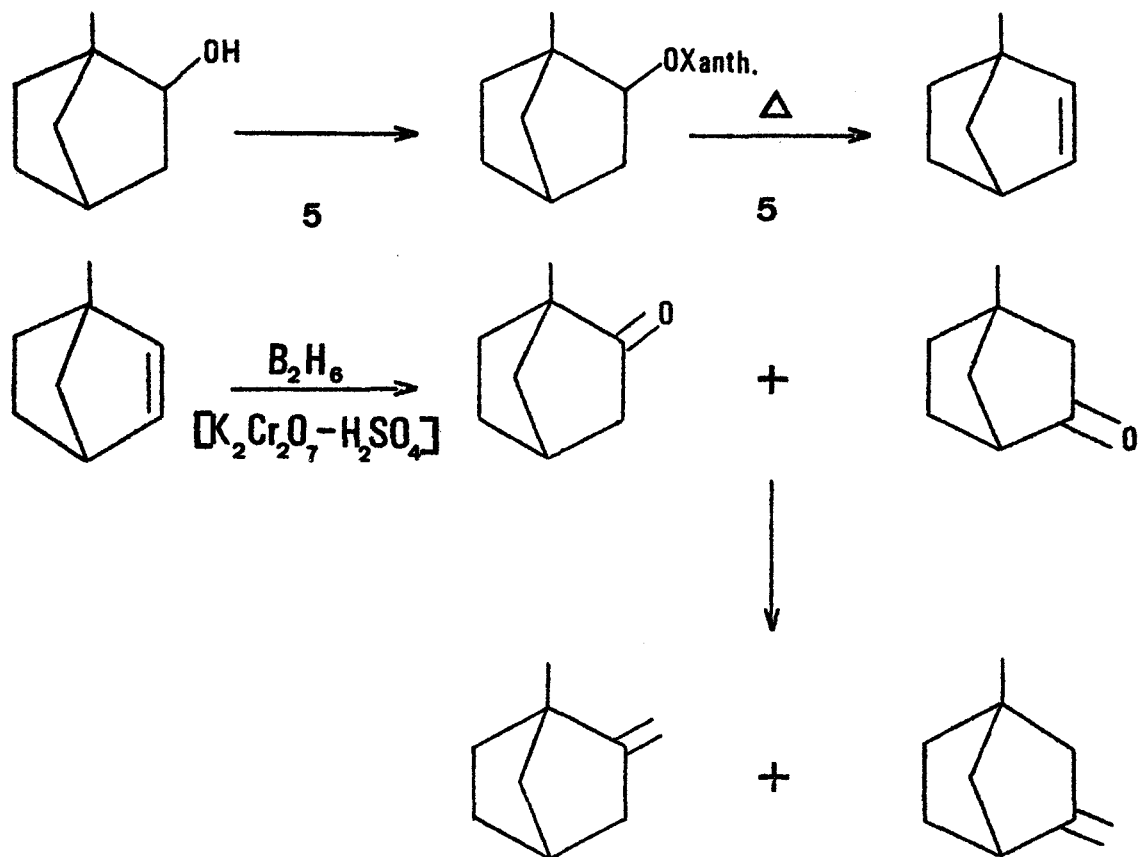
L'ozonolyse réductrice de (IV) met en évidence la présence d'un méthylène, il y a formation de formol caractérisé par sa dimédone $F = 189-190^\circ\text{C}$, d'après la littérature $F = 189^\circ\text{C}$.

Toutes ces observations tendent à attribuer à (II) la structure du méthylène 3, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane et à (IV) celle du méthylène 2, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane.

Les comparaisons de (II) et (IV) avec des échantillons préparés par synthèse confirment ces hypothèses. La synthèse du méthylène 2, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane est réalisée suivant le schéma suivant :



Le méthylène 3, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane est également préparé à partir du méthyl 1 norbornanol 2



La pyrolyse du xanthogénate de l'alcool donne du méthyl 1 norbornène (5). Une hydroboration de cette oléfine suivie d'une oxydation sulfochromique (9 et 11) conduit directement au mélange des 2 cétones méthyl 1 norbornanone 2 et méthyl 1 norbornanone 3 dans les proportions de 28 et 72 % (10).

Le mélange des deux cétones obtenus après réaction de Wittig est purifié par chromatographie préparative.

Dans cette première partie nous n'avons mis en évidence que les produits finaux de la réaction, l'étude des intermédiaires sera réalisée dans la seconde partie.

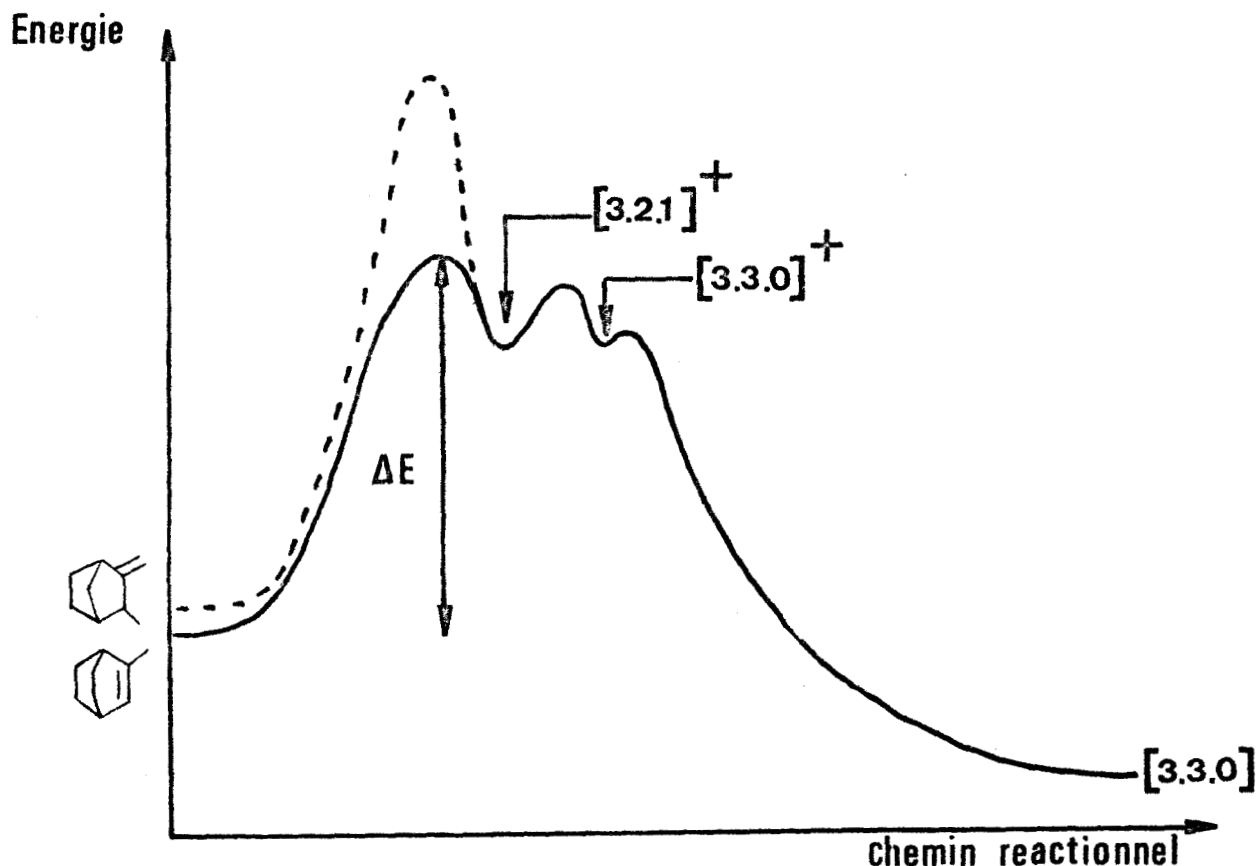
DEUXIEME PARTIE

Dans la partie précédente nous avons vu que l'isomérisation de (I) conduit à des produits d'agrandissement de cycle (VI) et (VII). On peut penser, par analogie avec les mécanismes d'isomérisation du norcamphène (5) et des oléfines bicyclo (2.2.2) octaniques (4), que (VI) et (VII) se formeraient par l'intermédiaire de méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes.

L'étude cinétique de l'isomérisation de (I) n'a pas mis de composés intermédiaires en évidence. Nous n'avons décelé que des traces de produits dont nous ne pouvons pas déterminer les proportions étant donné leurs faibles quantités et leurs temps de rétention très proches de (VI) et (VII). Il semble, en observant les chromatogrammes que les épaulements formés par ces constituants diminuent au fur et à mesure que le temps de contact augmente.

Il a été montré que les méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes formés dans l'isomérisation du système bicyclo (2.2.2) octanique s'isomérisent très vite en méthyl x bicyclo (3.3.0) octènes ⁴⁾,^{1a} barrière énergétique à franchir pour passer du système (2.2.2) au système (3.2.1) octanique étant égale à ΔE comme l'indique la figure ci-après.

La barrière énergétique à franchir pour passer de (I) aux (3.2.1) octènes étant supérieure à ΔE , le passage du système bicyclo (3.2.1) octanique au système (3.3.0) octanique se fera beaucoup plus rapidement dans l'isomérisation de (I).



Ceci expliquerait pourquoi lors de l'isomérisation de (I) nous avons vu apparaître des méthyl x bicyclo (3.3.0) octènes sans saisir la formation d'intermédiaires.

Si le passage des méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes aux méthyl x bicyclo (3.3.0) octènes est très rapide, leur passage en phase vapeur sur catalyseur ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) doit redonner les produits finaux (VI), (VII) et (IX) de l'isomérisation.

La déshydratation de l'hydroxyméthylène 2 bicyclo (2.2.2) conduit aux méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes intermédiaires de l'isomérisation des oléfines bicyclo (2.2.2) octaniques (4). De la même façon, la déshydratation de l'hydroxyméthylène 2, méthyl 3 bicyclo (2.2.1) heptane doit donner les intermédiaires de l'isomérisation de (I).

I.- Déshydratation de 1'hydroxyméthylène 2, méthyl 3 bicyclo (2.2.1) heptane (Part.exp.I)

La synthèse de cet alcool est décrite dans la première partie.

La déshydratation est réalisée en phase liquide sur sulfate acide de potassium.

Les hydrocarbures obtenus sont entraînés à la vapeur, l'alcool résiduel est recyclé.

Nous indiquons ci-dessous un exemple de composition de mélanges obtenus. Nous formons lors de cette déshydratation (I) et (V) et voyons apparaître quatre nouveaux produits : (X), (XI), (XII) et (XIII).

I	V	X	XI	XII	XIII	Σ
8,8	17,9	22,4	26,4	9,25	13	97,75

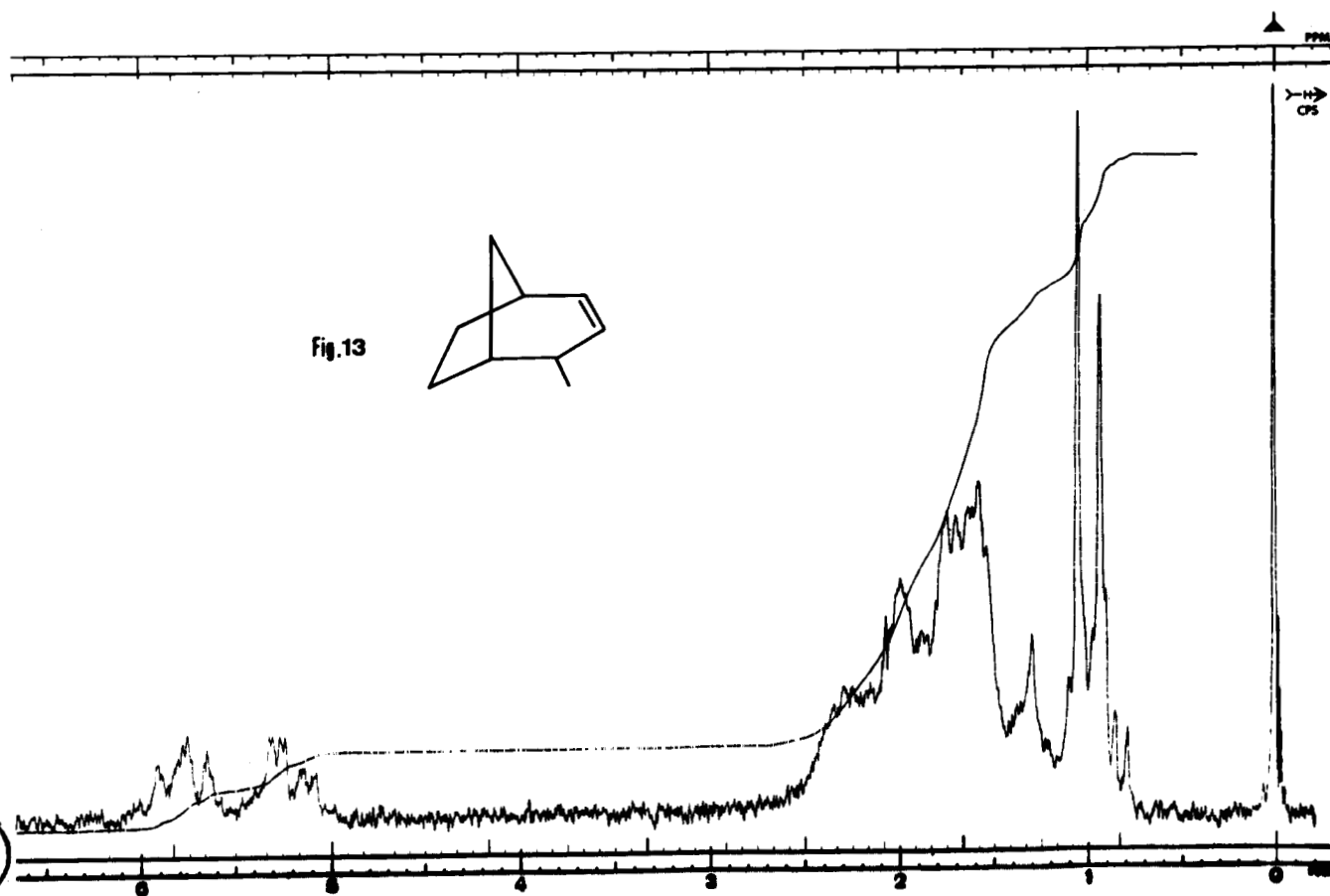
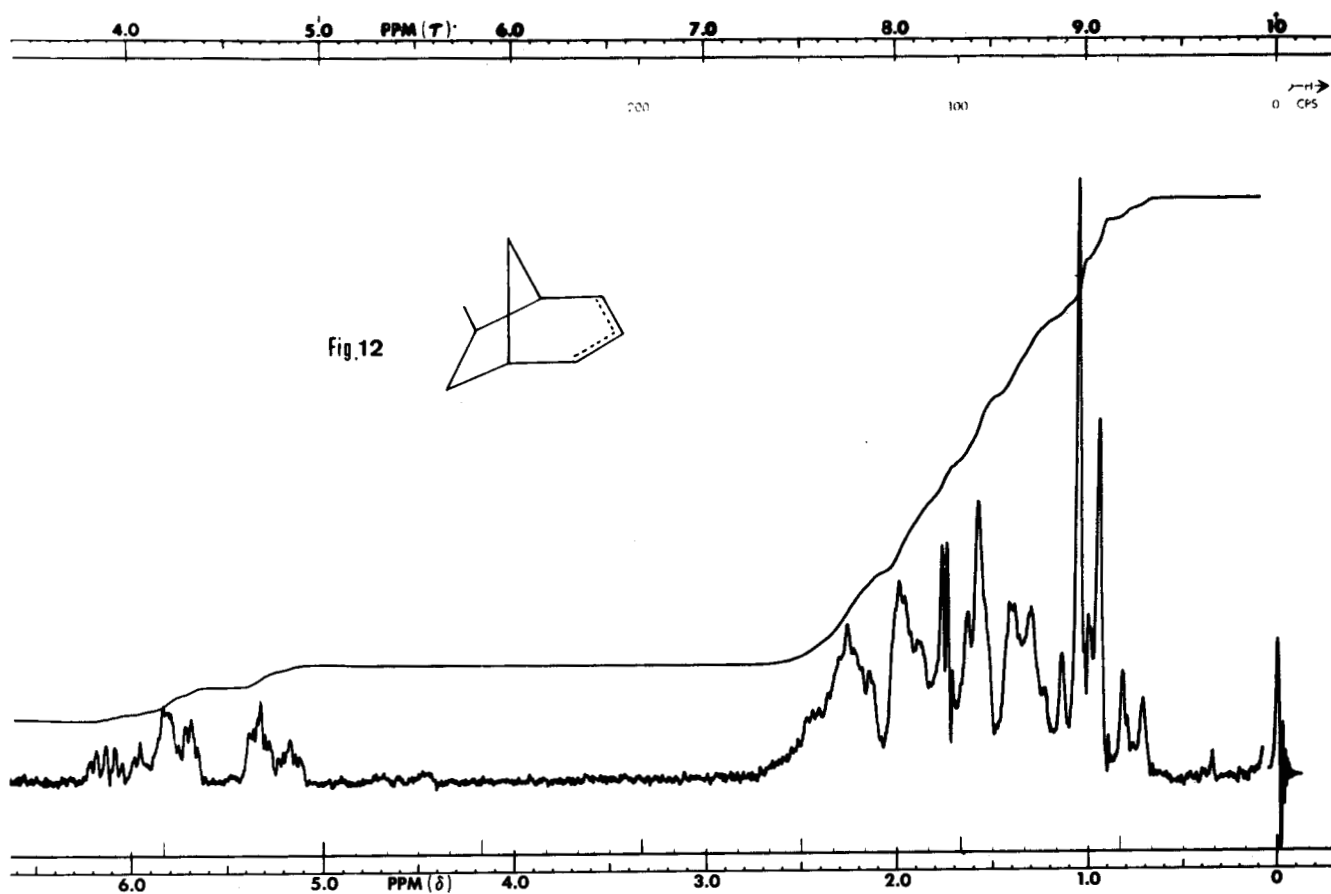
Le total ne correspond pas à 100 % car nous négligeons quelques constituants existant à l'état de traces.

II.- Détermination des structures de (X), (XI), (XII) et (XIII)

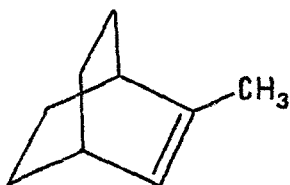
Les différents constituants sont séparés par chromatographie préparative (Part.exp.I).

a) Etude de (X) (Part.exp.II)

(X) a le même temps de rétention que le méthyl 2 bicyclo (2.2.2) octène 2; cependant, le temps de rétention à la chromatographie de (X) hydrogéné ainsi que son spectre infra rouge sont différents de ceux du méthyl 2 bicyclo (2.2.2) octane.



Notons que le mélange de déshydratation contient un peu de méthyl 2 bicyclo (2.2.2) octène 2



L'hydrogénation de (X) met cette oléfine en évidence; après hydrogénation nous obtenons 2 pics dans les proportions de 85 et 15 %, le deuxième pic ayant le même temps de rétention que le méthyl 2 bicyclo (2.2.2) octane.

Le spectre infra rouge de (X) présente :

- une raie de méthyl à 1375 cm^{-1}
- une raie de double liaison à 1655 cm^{-1}

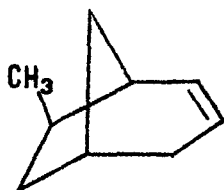
Son spectre de résonance magnétique nucléaire (fig.12) présente :

- 2 protons vinyliques centrés sur $\tau = 4,25$ et $\tau = 4,78$
- un doublet d'aire 3 centré sur $\tau = 9$

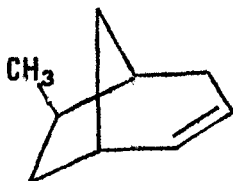
correspondant à un méthyl non allylique

- un massif centré à $\tau = 6,78$ correspondant à 3 protons allyliques.

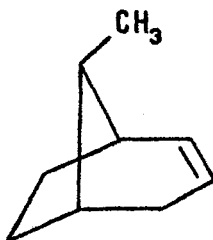
Les structures possibles pour (X) sont donc les suivantes :



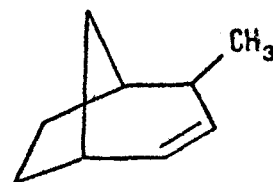
ou



(Xa)



(Xb)

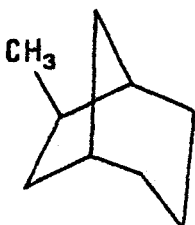


(Xc)

(Xc) est à éliminer car il est différent de (X) hydrogéné (chromatographie et infra rouge).

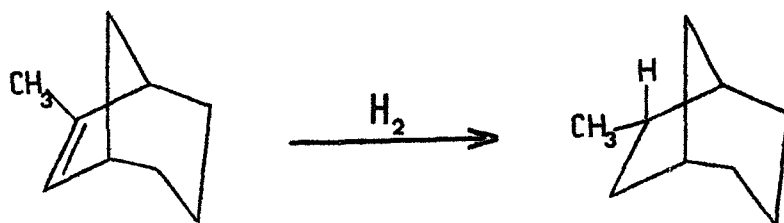
(Xb) est peu vraisemblable, en effet, il est peu probable que le méthyl vienne se placer sur le pont en 8 lors de l'agrandissement de cycle.

(Xa) est la seule structure possible; en effet, le spectre infra rouge de (X) hydrogéné ne présente que quelques différences avec celui du méthyl 6 bicyclo (3.2.1) octane obtenu par Germain et Ipatieff (12).

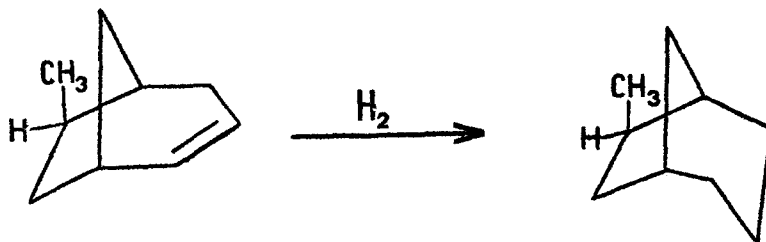


On peut attribuer ces différences aux proportions variables d'isomères endo et exo contenus dans les saturés correspondants.

Le méthyl 6 bicyclo (3.2.1)octane obtenu par hydrogénation du méthyl 6 bicyclo (3.2.1) octène 6 référence ci-dessous doit être essentiellement de l'endo



alors que (Xa) peut être l'oléfine exo pure et donner par conséquent après hydrogénation le saturé exo.



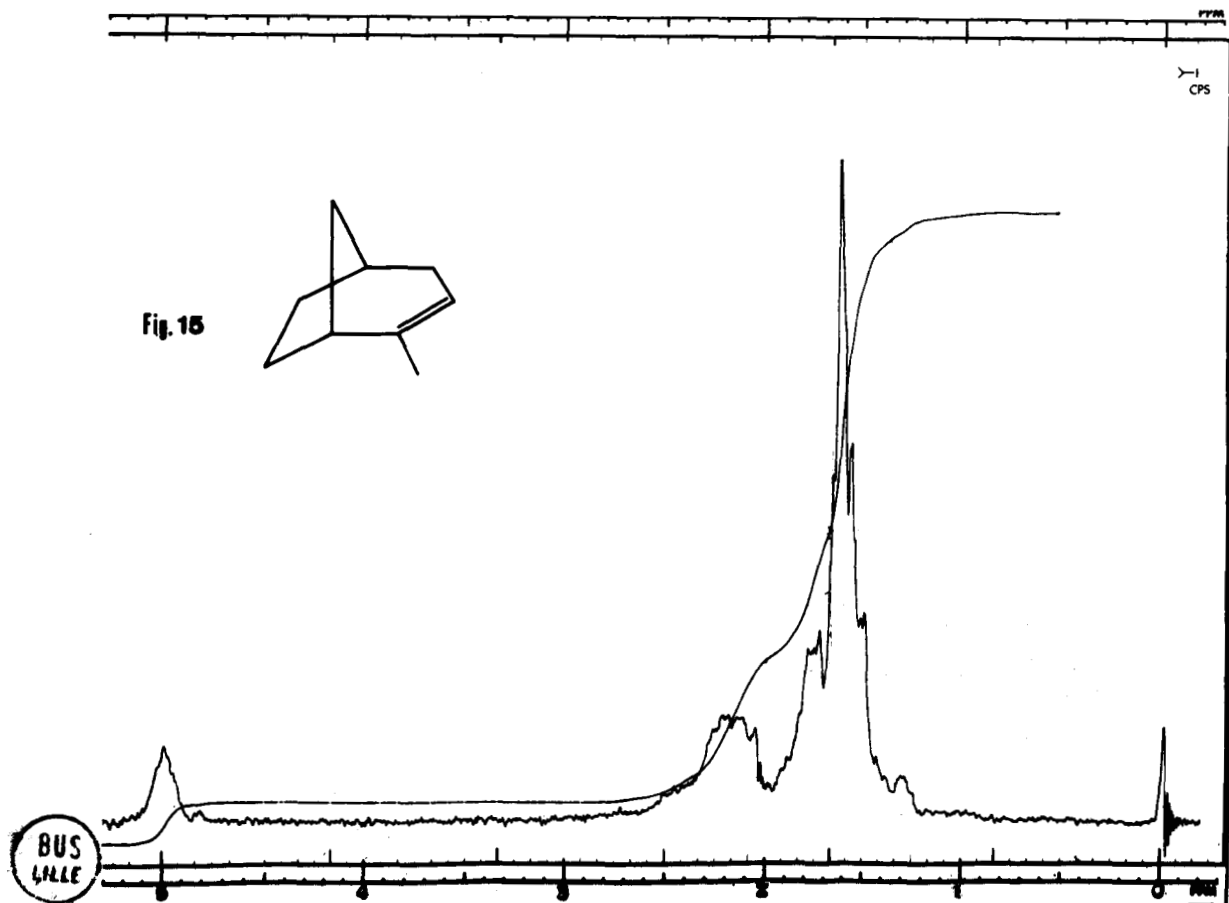
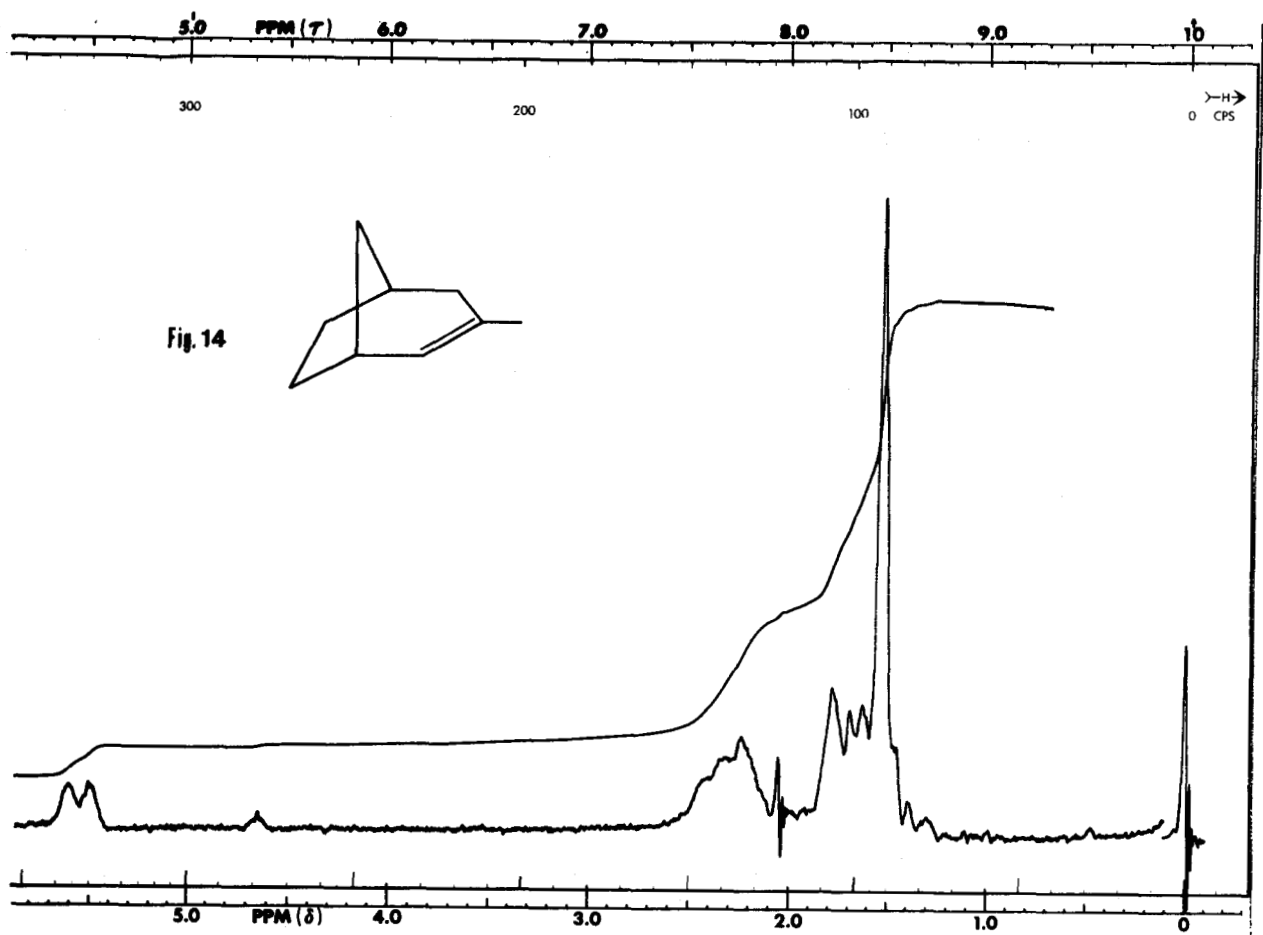
Rappelons d'ailleurs que (X) saturé présente un seul pic à la chromatographie.

La comparaison du temps de rétention à la chromatographie de (X) saturé avec ceux des autres méthyl x (3.2.1) octanes (13) confirme l'attribution à (X) de la structure du méthyl 6 bicyclo (3.2.1) octène 2 ou du méthyl 7 bicyclo (3.2.1) octène 2



b) Etude de (XI)

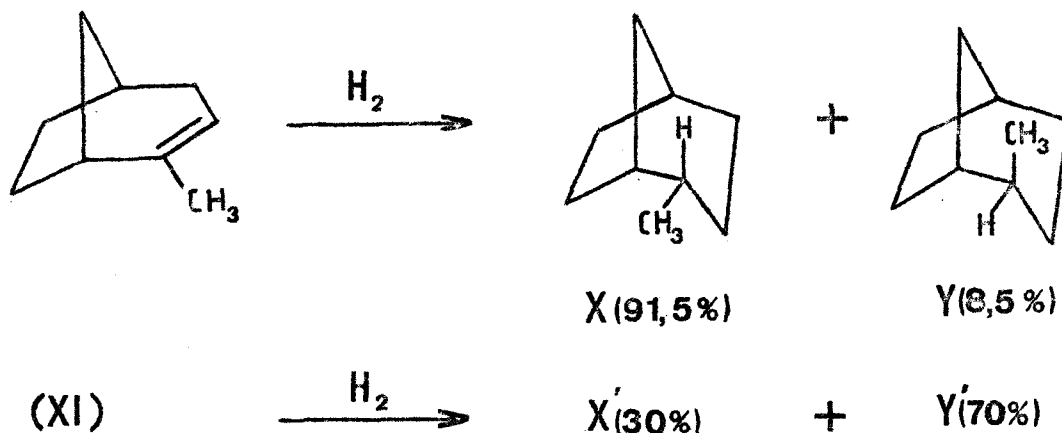
(XI) hydrogéné est chromatographié, il présente 2 pics X et Y dans les proportions de 30 et 70 %.



Le méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane présente également 2 pics à la chromatographie dans les proportions de 91,5 et 8,5 % soient X' et Y'.

X' est le méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane endo et Y' est l'exo (13) et (14).

X et X' ainsi que Y et Y' ont les mêmes temps de rétention.

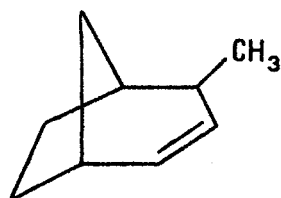


Les spectres infra rouge de (XI) hydrogéné et du méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane sont légèrement différents. Par contre, nous avons isolé X par chromatographie préparative, son spectre infra rouge est analogue à celui de X'. (XI) a donc le squelette du méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane.

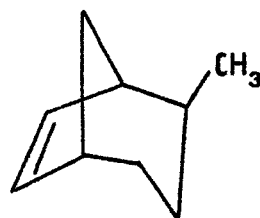
Le spectre de résonance magnétique nucléaire de (XI) (fig.14) présente :

- 2 protons vinyliques centrés sur $\tau = 4,25$ et $\tau = 4,78$
- un doublet d'aire 3 à $\tau = 9$ correspondant à un méthyl non allylique
- un massif centré à $\tau = 7,8$ correspondant à 2 protons allyliques.

Les deux structures possibles pour (XI) sont donc celles du méthyl 3 bicyclo (3.2.1)octène 2 et celle du méthyl 2 bicyclo (3.2.1)octène 6.



(XIa)



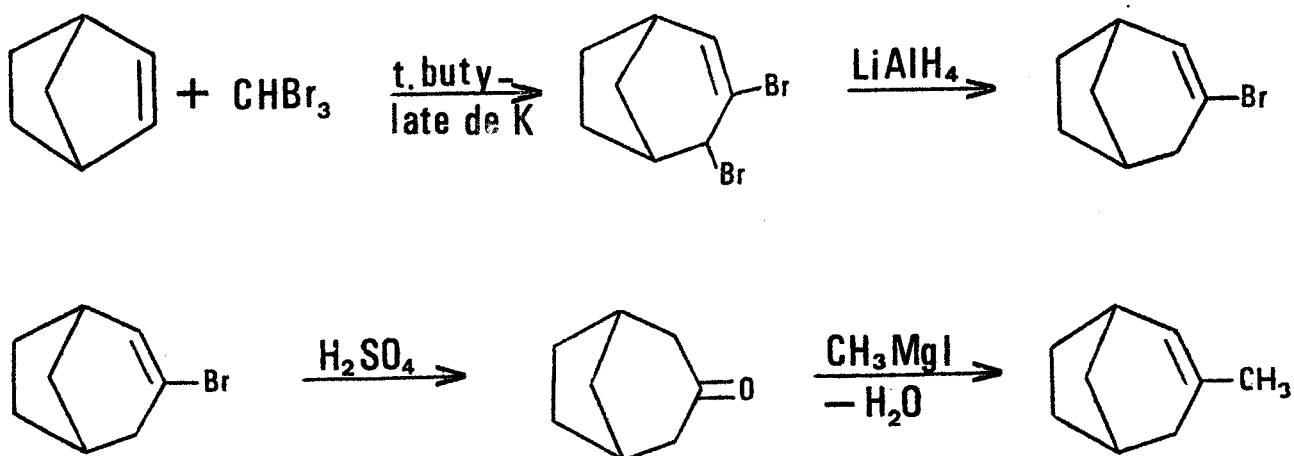
(XIb)

Il est vraisemblable que (XIa) soit la structure réelle de (XI) car dans les structures trouvées jusqu'à présent la double liaison n'était jamais située dans le cycle en C 5, de plus les protons vinyliques se présentent exactement comme ceux du bicyclo (3.2.1) octène 2.

c) Etude de (XII) (Part.exp.IV)

(XII) ayant un temps de rétention à la chromatographie très voisin de ceux de (XI) et (XIII), il nous a été impossible de l'isoler par chromatographie préparative.

Nous l'avons identifié uniquement par son temps de rétention à la chromatographie au méthyl 3 bicyclo (3.2.1) octène 2 dont nous avons réalisé la synthèse (15).



Le spectre de résonance magnétique nucléaire de cette oléfine a été enregistré (fig.14).

a) Etude de (XIII)

Son temps de rétention à la chromatographie et son spectre infra rouge et de résonance magnétique nucléaire (fig.15) sont identiques à ceux du méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octène 2 (4).

III.- Isomérisation sur ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) d'un mélange de méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes et déshydratation de l'hydroxyméthylène 2, méthyl 3 bicyclo (2.2.1) heptane sur ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)

En injectant un mélange de méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes sur catalyseur ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) en phase vapeur on recueille une fraction contenant (VI), (VII) et (IX). De même en injectant l'hydroxyméthylène 2 méthyl 3 (sur $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) en phase vapeur on recueille (VI), (VII) et (IX).

Ceci montre bien que le passage du système méthyl x bicyclo (3.2.1) octanique au système méthyl x (3.3.0) octanique est très rapide.

PARTIE EXPERIMENTALE

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, de 0,5 mm de diamètre garnie de squalane.

Les conditions de travail sont en général :

- température de la colonne : 90°C
- pression d'azote : 0,7 kg/cm²
- rapport de division : 100
- débit d'azote dans la colonne : 3,5 cm³/mn
- injections : 0,3 μ l

La composition des produits est calculée en faisant le produit des hauteurs de pics par leurs temps de rétention.

Les chromatographies préparatives ont été faites sur l'Autoprep modèle A 700 (Aérogaph) muni de colonnes de 20 pieds, 3/8 de pouce.

Les fractionnements par distillation ont été faits sur colonne Mini.Cal.Podbielnak.

Les points de fusion ont été pris au banc de Kofler.

Les spectres infra rouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 21, sous une épaisseur de $\frac{5}{100}$ mm.

Une partie des spectres de résonnance magnétique nucléaire a été enregistrée sur un appareil Varian A.60.A.

PREMIERE PARTIE

I.- PREPARATION DU METHYLENE 2, METHYL 3, BICYCLO (2.2.1)HEPTANE1) Synthèse du formyl 5, méthyl 6 bicyclo (2.2.1)heptène 2

On introduit dans un autoclave d'un litre 330 g de cyclopentadiène et 307 g d'aldéhyde crotonique fraîchement distillés. L'autoclave est purgé trois fois à l'azote sous pression de 10 kg. On maintient le mélange sous agitation à 90°C pendant 5 heures. L'autoclave est rincé à l'alcool. Après élimination du solvant et des produits de tête on recueille l'aldéhyde.

$$Eb_{20} = 70-76^{\circ}$$

$$Rdt = 429 \text{ g} = 72 \%$$

$$n_D^{20} = 1,4945$$

2) Synthèse de l'hydroxyméthylène 2, méthyl 3, bicyclo (2.2.1) heptane.

On introduit 200 g de l'aldéhyde précédente dans un autoclave de 1 litre et 3 spatules de nickel de Raney. On charge l'autoclave à 1400 P.S.I. après l'avoir purgé trois fois. L'hydrogénation de la double liaison se produit immédiatement avec échauffement. L'hydrogénation du groupement aldéhydique a lieu vers 110°C. On rince l'autoclave à l'alcool. Après filtration du nickel et élimination du solvant on recueille l'alcool

$$Eb_{16} = 102^{\circ}C$$

$$Rdt = 176 \text{ g} = 85 \%$$

$$n_D^{20} = 1,4869$$

3) Préparation de l'acétate

Dans un ballon de 2 litres muni d'un puits thermométrique et d'un réfrigérant à boules surmonté d'un tube à chlorure de calcium on introduit 499 g d'alcool et 447 g d'anhydride acétique soit un excès de 25 %. On chauffe progressivement à 115°C, la réaction démarre

brusquement; il faut refroidir dans la glace. On laisse à reflux pendant 2^h30. On chasse l'acide acétique formé d'abord à pression atmosphérique puis sous vide. On recueille une fraction :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{12} &= 100-102^{\circ}\text{C} \\ \text{Rdt} &= 511 \text{ g} = 83 \% \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4639 \end{aligned}$$

4) Pyrolyse de l'acétate

La pyrolyse est réalisée dans un réacteur garni de laine de quartz porté à 510°C. L'acétate est introduit à l'aide d'une ampoule à pression équilibrée; on introduit en moyenne 45 g d'acétate à l'heure.

Le pyrolysats est poussé pour un courant de CO₂ ayant un débit d'une bulle par seconde environ, il est recueilli dans un condenseur à eau.

Pour 48 g d'acétate introduit on recueille 47,65 g de pyrolysats soit 99,5 % de récupération. Ce pyrolysats est lavé au bicarbonate de sodium et séché sur MgSO₄.

La distillation fournit :

$$\begin{aligned} 22,3 \text{ g de (I)} \quad \text{Rdt} &= 92 \% \\ \text{taux de conversion} &= 58 \% \end{aligned}$$

L'oléfine obtenue est redistillée sur colonne à garnissage métallique.

$$\begin{aligned} \text{Eb } 760 &= 144^{\circ}\text{C} \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,4720 \\ \text{Pureté} &= 98,5 \% \\ \text{contient} &61 \% \text{ d'exo} \\ &39 \% \text{ d'endo} \end{aligned}$$

II.- Séparation par chromatographie de (Ia) et (Ib)

Les deux isomères endo et exo sont séparés par chromatographie préparative sur colonne réoplex dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{température de la colonne} &: 90^{\circ}\text{C} \\ \text{débit d'H}_2 &: 130 \text{ cc/mn} \\ \text{injections de } 200 \mu\text{l} &1 \end{aligned}$$

1 ^e tour	{ (Ia) à 80 %	2 ^e tour (Ia) à 90 %	3 ^e tour (Ia) à 97,5 %
Rdt = 64 %	{	Rdt = 92,5 %	Rdt = 73 %
	{ (Ib) à 98 %		

III.- Hydrogénation de (I) (Ia) et (Ib)

1) Hydrogénation de (I)

1,12 g de (I) mélange endo et exo sont hydrogénés sur 19 mg de platine d'Adams. On fixe 243 cc d'hydrogène (quantité théorique = 222 cc).

Le saturé présente 3 pics	{ A	trans	44,5 %
	{ B	exo cis	26,5 %
	{ C	endo cis	29 %

2) Hydrogénation de (Ia)

On hydrogène 678 mg de (Ia) à 94 % sur 15 mg de platine d'Adams. On fixe 143 cc d'hydrogène (quantité théorique = 134 cc).

3) Hydrogénation de (Ib)

164 mg de (Ib) à 98 % sont hydrogénés sur 10 mg de platine d'Adams. On fixe 25 cc d'hydrogène (quantité théorique = 29 cc).

Compte tenu de la composition de (I), de (I) saturé des puretés de (Ia) et (Ib), nous pouvons prévoir les quantités théoriques de (A) (B) et (C) que doivent contenir (Ia) et (Ib) hydrogénés en supposant évidemment que l'hydrogénation se fasse sans épimérisation.

En effet, les 29 % d'endo cis contenus dans le saturé proviennent des 39 % d'endo contenus dans (I); de l'endo pur donnera donc

$\frac{29 \times 100}{39} = 74 \%$ d'endo cis et 26 % de trans. Donc (Ib) à 98 % donnera 25 % de (A) et 72,5 % de (C).

La comparaison de ces valeurs avec les valeurs expérimentales permet d'attribuer la structure endo à (Ib) et la structure exo à (Ia).

...

	Expérimentalement		Théoriquement
(Ia) $\xrightarrow{\text{H}_2}$ à 94 %	(A 53 %	(A 52,6	
	(B 43,2 %	(B 41,5 %	
	(C 3,8 %	(C	
(Ib) $\xrightarrow{\text{H}_2}$ à 98 %	(A 17,45 %	(A 25,5 %	
	(B 0,73 %	(B	
	(C 82 %	(C 72,5 %	

IV.- Préparation du catalyseur ($\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)

Dans une capsule en porcelaine on introduit 75 g de Kieselguhr qualité 240. On ajoute lentement et en mélangeant 350 g d'acide ortho-phosphorique à 80 %. La pâte est étalée dans des boîtes de pétri et séchée pendant 48 heures à 145°C à l'étuve. Une fois séchée on la pile rapidement et on la tamise (granulométrie 33.31 AFNOR).

V.- Isomérisation de (I) à 200°C

Cette isomérisation est réalisée sur 5 g de catalyseur. La pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue égale à 0,5. Des mesures sont effectuées aux vitesses d'injection suivantes : 30 - 22,5 - 12 - 6 - 2,25 et 1,2 cc/h. Lors de chaque essai les premières gouttes d'isomérisat sont éliminées de façon à rincer le catalyseur.

Le temps de contact est obtenu en divisant la masse de catalyseur par la vitesse d'injection de l'hydrocarbure.

VI.- Isomérisation de (I) à 250°C.

On isomérisé sur 5 g de catalyseur. La pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue à 0,5. On injecte l'hydrocarbure à la vitesse de 12 cc/h. L'isomérisat recueilli est distillé et réinjecté à la même vitesse.

Lors de la première injection nous avons injecté 9,1 g d'hydrocarbure, nous avons recueilli 0,5 g d'isomérisat après 8 passages. Nous

formons 10 % de polymères lors de chaque recyclage.

VII.- Isomérisation préparative de (VI) (VII) (VIII) et (IX).

Séparation des produits et hydrogénations.

1) Isomérisation

L'isomérisation est réalisée sur 10 g de catalyseur à 250°C, la vitesse d'injection de l'hydrocarbure est de 2,25 cc/h et le débit de CO₂ de 200 cc/h.

On a injecté 99,3 g de (I) et recueilli 88,5 g d'isomérisat brut ce qui correspond à une récupération de 89 %.

Cet isomérisat est lavé à la soude, à l'eau et séché sur MgSO₄ anhydre.

On récupère 41 g de monomères par distillation soit un rendement de 42 %.

Le mélange obtenu contient

$$\begin{pmatrix} 10,6 \% \text{ de (VI) + (VII)} \\ 21,6 \% \text{ de (VIII)} \\ 7,9 \% \text{ de (IX)} \end{pmatrix}$$

2) Séparation

Les différents constituants sont isolés par chromatographie préparative.

Dans un premier tour, on divise d'abord l'isomérisat en différentes fractions sur colonne réoplex

Température = 110-115°C

Débit d'H₂ = 140 cc/min

Injectons manuelles de 250 μ l

Etant donné l'allure des chromatogrammes nous ne pouvons pas séparer automatiquement.

	Fractions	Constituants
Mélange initial 35,164 g	{ A 7,5663 g	(I) (II) (III) (IV) (V)
	{ B 7,7703 g	(I) (II) (III) (IV) (V)
	{ C 4,3139 g	(VI) et (VII)
	{ D 1,4851 g	(IX)
	{ E 1,5156 g	
	{ F 4,5364 g	(VIII)
soit	28,9992 g	Rdt = 82,5 %

Purification de (VI) et (VII) à partir de la fraction C

(VI) à 32 %	+	(VII) à 37 %	
	↓	I ^e tour Colonne carbowax	
		température = 110-115°C	
		débit d'H ₂ = 140 cc/min	
		injections de 100 µl	
(VI) 478 mg à 62,5 %		(VII) 234 mg à 82,5 %	Rdt = 49,5 %
↓	2 ^e tour	colonne silicone	
		température = 110°C	
		débit d'H ₂ = 140 cc/min	
		injections de 75 µl	
(VI) 156 mg à 78,5 %			Rdt = 55 %

Purification de (IX) à partir de la fraction D contenant 75 % de (IX)

colonne réoplex

température = 120°C

débit d'hydrogène = 150 cc/min

injections de 100 µl

(IX) est obtenu à 81 % de pureté avec un rendement de 80,5 %.

La fraction F contient (VIII) à 98 % de pureté.

3) Hydrogénation de (VIII), (IX), (IIIa) et (Va)

a) Hydrogénation de (VIII)

On hydrogène 387 mg de (VIII) dans 1 cc d'acide acétique sur 65 mg de platine d'Adams. On laisse hydrogéner une dizaine de jours. On fixe 275 cc d'hydrogène (on devrait en fixer 76 cc si (VIII) était une oléfine). Le produit hydrogéné est chromatographié. Il est hydrogéné à 95,5 % et présente 3 pics dans les proportions de 11,5-3 et 85,5 %

b) Hydrogénation de (IX)

On hydrogène 203 mg de (IX) à 81 % sur 25 mg de platine déposé sur silice. On fixe 39 cc d'hydrogène (quantité théorique = 39cc). Le produit hydrogéné est chromatographié, il présente 2 pics de même temps de rétention que ceux du perhydrindane dans les proportions de 22 et 78 %.

c) Hydrogénation d'un mélange riche en (IIIa)

On hydrogène 416 mg d'un mélange contenant 48 % de (IIIa). On préréduit d'abord 50 mg de platine d'Adams dans 1 cc d'acide acétique. L'hydrogénation est réalisée à 24°C, on fixe 37 cc d'hydrogène, la quantité théorique étant de 82 cc. Le déficit d'hydrogène est de 55 %. La chromatographie du mélange saturé montre que (IIIa) n'a pas été affecté par l'hydrogénation.

d) Hydrogénation d'un mélange riche en (Va)

On hydrogène 570 mg d'un mélange contenant 53 % de (Va) et éventuellement (V) étant donné leurs temps de rétention extrêmement voisins dans 1 cc d'acide acétique. On fixe 35 cc d'hydrogène. L'hydrogénation étant réalisée à 20°C on devrait fixer 111cc d'hydrogène. L'hydrogénation s'est donc faite à 56 %.

Le mélange saturé contient 44 % d'un produit ayant le même temps de rétention que (Va). Il semble donc que (Va) soit un hydrocarbure saturé. Dans ces conditions, l'hydrogénation s'est faite avec

un excès de 9 %, ce qui correspond à la différence entre la proportion de (Va) dans le mélange saturé et dans le mélange initial. Le mélange initial contenait donc 9 % de (V).

VIII.- Synthèse du méthyl 2 bicyclo (3.3.0) octane.

Le perhydrindanol de départ est préparé par fusion alcaline du sulfonate de l'indane suivie de l'hydrogénation du phénol (13).

Une oxydation nitrique du perhydrindanol conduit au diacide qu'on transforme en bicyclo (3.3.0) octanone 2 par cyclisation de Piria (5).

Dans un tricol de 250 cc muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, d'un agitateur. le tout rigoureusement bien sec, on introduit 2,4 g de magnésium dans 50 cc d'éther anhydre. On ajoute 14,2 g d'iodure de méthyl dilué dans 20 cc d'éther anhydre. Une fois l'addition terminée, on laisse une heure à reflux. On ajoute alors goutte à goutte 6,5 g de cétone dissoute dans 20 cc d'éther anhydre. Une fois l'addition terminée, on laisse à reflux pendant 18 heures. On décompose le complexe magnésien en le versant sur 20 g de glace pilée et 100 cc d'acide sulfurique à 20 %. On extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther, l'alcool est déshydraté sur sulfate acide de potassium. Le produit est lavé à la soude à 10 %, séché sur sulfate de magnésium et distillé.

On recueille : 3,25 g d'oléfine

Rdt	=	51 %
Eb ₇₆₀	=	154°6
Pureté	=	97,5 %

IX.- Isomérisation préparative de (V) et purification

On isomérisise à 200°C sur 5 g de catalyseur en injectant l'hydrocarbure à la vitesse de 30 cc/h, sa pression partielle étant de 0,5

On injecte 15,7 g de produit, on en recueille 95,5 % soit 15 g. Après lavage à la soude, à l'eau et séchage sur MgSO₄, l'isomérisat est distillé, on recueille 12 g de monomères Rdt = 80 %

...

L'isomérisat a la composition suivante :

(II)	3,3 %
(III)	4,8 %
(IV)	8,25 %
(V)	49,5 %
(I)	32,6 %

Après un premier tour de chromatographie préparative par injections automatiques dans les conditions suivantes :

Colonne réoplex
température 110°C
débit d'H₂ 80 cc/min
injections de 150 μ 1

nous obtenons (V) à 88 % de pureté avec un rendement de 51 %.

Un deuxième tour de chromatographie dans les mêmes conditions en injectant manuellement fournit (V) à 97,5 % de pureté

Rdt = 55,5 %

X.- Isomérisation préparative de (II) et (IV) - Ozonolyse réductrice de (IV).

1) Isomérisation et séparation

Nous isomérisons à 220°C sur 5 g de catalyseur. L'oléfine est injectée à la vitesse de 6 cc/h à pression partielle de 0,5.

Nous avons injecté 81 g d'oléfine et recueilli 37,5 g d'isomérisat distillé. Rdt = 46,5 %

Il contient	(II)	13 %
	(IV)	17,4 %
	(V)	12,5 %
	(I)	10,2 %

La séparation de (II) et (IV) est effectuée suivant le schéma suivant :

....

I s o m é r i s a t

Distillation sur colonne
Podbielnak

Fractions	1	2	3	4	5	6
Constituants	(II)	(II)	(II)	(IV)	(IV)	(IV)
Puretés en %	25	67,5	65	41,5	67,5	63
Poids en g	2,55	1,65	2,35	2,1	2	2,1

Chromatographie préparative
sur colonne Réoplex

Température = 100°C

Débit d'H₂ = 120 cc/min

Injections de 100 μ l
(IV) (IV) (IV)

Puretés en %	90,5	93	96	87	69
Poids en g.	0,755	0,451	0,387	0,436	0,774
Rdt en %	67,5	74	82	70	68,5

2) Ozonolyse réductrice de (IV)

891 mg de (IV) à 75 % (l'impureté est du santène) sont dissous dans 35 cc d'acétate d'éthyle, on refroidit à -70°C, on fait passer un courant d'oxygène de 1 L/mn, la production d'ozone étant de 16 mg/mn. On laisse passer ce courant pendant le temps théorique. On réduit ensuite l'ozonide sur 1 g de catalyseur (Pd/CaCO₃) préréduit. On fixe 174 cc d'hydrogène à la vitesse de 1,5 cc/mn (quantité théorique = 176 cc).

On distille l'acétate d'éthyle et le formol. Le distillat est lavé à l'eau pour extraire le formol. On forme la dimédone du formol après recristallisation. F = 189-190°C - Litt = 189°C.

XI.- Synthèse du méthylène 2, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane et du méthylène 3, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane

1) Synthèse du méthylène 2, méthyl 1 bicyclo (2.2.1) heptane

Nous ne décrivons pas ici la synthèse de l'hydroxy 2, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane qui est connue (5).

Préparation de la méthyl 1 bicyclo (2.2.1) heptanone 2 (7)

Dans un ballon de 250 cc, on dissout 30 g d'alcool dans 58 cc d'acide acétique. On ajoute goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome 14 g d'anhydride chromique dissous dans 9,5 cc d'eau et 61,5 cc d'acide acétique. On laisse sous agitation pendant 24 heures à 20°C. On chauffe ensuite au bain marie bouillant pendant une heure.

On extrait au benzène. La couche benzénique est neutralisée par du carbonate de sodium, lavée et séchée sur $MgSO_4$. On évapore le benzène. On recueille 14,7 g de cétone.

Rdt = 71 %

Eb₁₈ = 70°C

Semicarbazone F = 210-211°C

Litt = 210-211°C

Préparation de l'oléfine

Nous préparons d'abord l'iodure de triphényl méthyl phosphonium pour cela dans un tricol de 500 cc à haut détachable, on introduit 0,1 mole de triphényl phosphine et un excès de 10 %. On ajoute 0,1 mole d'iodure de méthyle dissoute dans 125 cc d'éther (solution 0,8 M) à l'aide d'une ampoule à brome. On laisse à température ambiante et sous agitation pendant 3 jours. On lave le sel avec du benzène chaud puis froid.

On récupère : 28,8 g de sel

Rdt = 90 %

F = 187 °C

Dans un tricol de 500 cc, on introduit 0,1 mole d'hydrure de sodium, soit 4,8 g de suspension à 50 % après avoir purgé à l'azote. On lave l'hydrure 3 ou 4 fois à l'hexane. L'hexane est additionné par une ampoule à brome, on agite, on laisse décanter l'hydrure puis on

aspire l'hexane par un capillaire. Le lavage terminé, on remplace le capillaire par un réfrigérant.

Sous agitation constante, on ajoute 50 à 60 cc de diméthyl sulfoxide distillé sous azote. On chauffe à 80-90°C au bain marie jusqu'à ce que tout l'hydrure soit dissout et forme un liquide de couleur verdâtre.

On refroidit dans la glace et on ajoute l'iodure de tréphényl méthyl phosphonium. Une fois l'addition terminée, on rince les parois de l'introducteur de solide avec du diméthyl sulfoxide. Le milieu prend une couleur moutarde. On agite pendant une heure à température ordinaire.

On additionne 12,5 g de cétone dissoute dans le minimum de diméthyl sulfoxide, le tricol étant plongé dans la glace. On chauffe ensuite au bain marie à 60-65°C pendant 16 heures et sous agitation. La solution devient brun foncé. Toute la manipulation est réalisée sous azote.

On verse ensuite le mélange dans 50 cc d'eau. On extrait à l'hexane. La phase hexanique est lavée avec un mélange 1-1 de diméthyl sulfoxide et d'eau et ensuite avec une solution saturée de NaCl. On sèche sur MgSO_4 , on chasse l'hexane et on distille.

On recueille : 5,1 g d'oléfine
 Rdt : 36,5 %
 Pureté : 93 %
 Eb_{760} : 135-138°C

L'oléfine est ensuite purifiée par chromatographie préparative, on l'obtient à 97 % de pureté.

Hydrogénation du méthylène 2, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane. On hydrogène 222 mg d'oléfine sur 20 mg de platine d'Adams. On fixe 43 cc d'hydrogène (quantité théorique = 42,5 cc). Le produit hydrogéné présente 2 pics en chromatographie dans les proportions de 70 et 30 %.

2) Synthèse du méthylène 3, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane

Nous ne décrivons pas ici la synthèse du méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptène 2 (5).

Hydroboration - Synthèse des cétones.

Dans un ballon A de 250 cc rigoureusement sec équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, et d'un agitateur magnétique, on introduit 2,7 g d'oléfine dissoute dans 50 cc d'éther anhydre. Ce ballon est relié à un ballon B de 250 cc générateur de diborane. Celui-ci est muni d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. B contient 5,7 cc d'éthyl éther trifluorure de bore dissous dans 15 cc de diglyme.

On purge au préalable à l'azote. Le diborane est formé par addition goutte à goutte d'une solution 1 M de borohydrure de sodium dans du diglyme (ici 0,9 g dans 24 cc de diglyme) au trifluorure. Un courant d'azote sec et léger envoie le diborane dans le ballon A. On note un léger échauffement de 18 à 25°C. Après l'addition complète du borohydrure le générateur est chauffé pendant une heure à 70-80°C en maintenant un léger courant d'azote pour assurer le transfert du diborane.

On sépare B de A ; A est laissé à température ambiante pendant 2 heures. L'organoborane est ensuite oxydé directement en cétones. On dissout 14,8 g de bichromate de potassium dans 10 cc d'acide sulfurique concentré et 54 cc d'eau; on ajoute cette solution goutte à goutte à l'organoborane maintenu à 25-30°C, il faut refroidir dans la glace. On laisse à reflux pendant deux heures. On extrait à l'éther, on neutralise la phase éthérée au bicarbonate, on lave à l'eau et on sèche sur MgSO_4 . On évapore l'éther.

Après distillation on recueille :

1,5 g de cétone
 Rdt = 50 %
 Eb₂₅ = 72°C

Le produit est chromatographié sur colonne réoplex, il présente

2 pics dans les proportions de 28 et 72 %. Les 28 % étant la méthyl 1 norbornanone 2.

Préparation des oléfines.

On soumet le mélange des deux cétones à une réaction de Wittig suivant le mode opératoire décrit dans le paragraphe précédent.

On recueille 2,3 g du mélange des deux oléfines

Rdt = 20 %

Eb₇₆₀ = 133°

Le méthylène 3, méthyl 1, bicyclo (2.2.1) heptane est purifié par chromatographie préparative. On l'obtient pur à 98 %.

DEUXIEME PARTIE

I.- DESHYDRATATION DE L'HYDROMETHYLENE 2, METHYL 3 BICYCLO (2.2.1)
HEPTANE ET SEPARATION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS.

On déshydrate 58,6 g d'alcool sur 6 g de sulfate acide de potassium. On récupère l'alcool résiduel après entraînement à la vapeur des monomères et on le déshydrate à nouveau. Le produit recueilli est lavé à la soude, à l'eau et séché sur MgSO_4 . On le distille, on obtient 38,95 g de mélange contenant encore 41 % d'alcool.

Une deuxième distillation nous donne une fraction 1 de 10,6 g et une fraction 2 de 6,8 g contenant 21 % d'alcool.

La composition de la fraction 1 est la suivante :

(V)	19 %
(I)	9,4 %
(X)	19,5 %
(XI)	21,2 %
(XII)	9, %
(XIII)	11,1 %

Nous ne décrivons que la séparation de cette première fraction Elle est réalisée par chromatographie préparative.

...

Fraction initiale

10,332 g

Colonne Réoplex

Température : 115°C

Débit d'H₂ : 130cc/min.Injections automatiques
150 μ lF 1
1,401 g
(V)F 2
2,706 g
(X)F 3
2,223 g
(XI) (XII) (XIII)
Rdt = 68,5 %Séparation de la fraction 2

Fraction 2 contient (X) à 60 %

2,706 g

1^{er} tour Colonne Réoplex

Température = 100°C

Débit d'H₂ = 130cc/minInjections de 50 μ l(X) à 81,5 %
780 mg

Rdt = 48 %

2^{ème} tour

mêmes conditions

(X) à 98 %

Rdt = 50 %

Séparation de la fraction 3

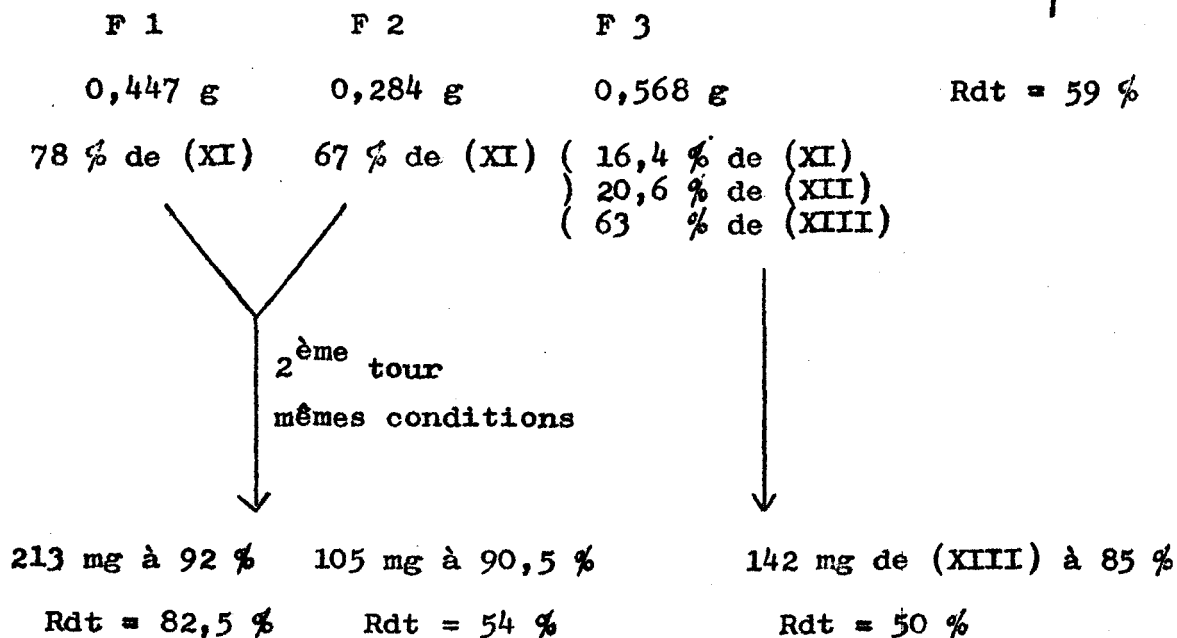
Fraction 3 (XI) = 55 % (XII) = 20 % (XIII) = 25 %

Colonne Réoplex

Température = 100°C

Débit d'H₂ = 120-130 cc/min

Injectons de 50 μ l



Il nous a été impossible de purifier (XII).

I.- HYDROGENATION DE (X)

On hydrogène 206 mg de (X) sur 19 mg de platine d'Adams. On fixe 44 cc d'hydrogène, la quantité théorique étant de 41 cc.

Le produit hydrogéné présente deux pics dans les proportions de 85 et 15 %. Le deuxième pic a le même temps de rétention que le téthyl 2 bicyclo (2.2.2) octane. En fait (X) était donc à 85 % de sureté.

...

III.- HYDROGENATION DE (XI)

On hydrogène 413 mg de (XI) à 85 % (l'impureté étant 12) sur 40 mg de platine d'Adams. On fixe 90 cc d'hydrogène (quantité théorique 85 cc).

Le produit hydrogéné présente deux pics X et Y à la chromatographie dans les proportions de 30 et 70 %; X ayant le même temps de rétention que le méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane endo.

Ce premier pic est séparé par chromatographie préparative dans les conditions suivantes :

Température de la colonne = 100°C

Débit d'H₂ = 120.130 CC/min.

Injectons de 75 μ l

On récupère 73 mg de X à 80 %. Son spectre infra rouge est analogue à celui du méthyl 2 bicyclo (3.2.1) octane endo.

IV.- SYNTHÈSE DU METHYL 3 BICYCLO (3.2.1) OCTÈNE 2

a) Préparation du dibromo 3,4 bicyclo (3.2.1) octène 2

On prépare tout d'abord du tertio-butylate de potassium, pour cela, dans un tricol de 1 litre muni d'un agitateur, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium sous atmosphère d'azote et dans des conditions anhydres, on ajoute par petites portions 36 g de potassium à 375 cc d'alcool butylique tertiaire fraîchement distillé. On agite, la plus grande partie du potassium se dissout à température ordinaire. On laisse à reflux pendant une nuit. On élimine l'excès d'alcool par distillation. On chauffe le résidu sous vide à 150°C pendant une heure.

On ajoute ensuite 45 g de norbornylène, dissous dans 300 cc d'hexane fraîchement distillé et séché, à cet alcoolate. On agite le mélange et on ajoute à température ordinaire 230 g de bromoforme fraîchement distillé (l'addition dure deux heures). On chauffe ensuite à

reflux pendant une heure. On verse le mélange sur de la glace. On extrait à l'hexane. On sèche sur MgSO_4 . Après évaporation de l'hexane on distille

35 g de dibromo 3,4 bicyclo (3.2.1) octène 2

Rdt = 28 %

Eb_3 = 110°C

b) Préparation du bromo 3 bicyclo (3.2.1) octène 2

Dans un tricol de 500 cc muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, le tout rigoureusement sec, on introduit 4,5 g de LiAlH_4 dans 130 cc d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte 16,2 g du produit dibromé dissous dans 75 cc d'éther anhydre (l'addition dure 1 h 1/2). On chauffe à reflux pendant 15 heures.

On refroidit à 0°C et on décompose l'excès d'hydruure par l'eau (on ajoute 7 cc goutte à goutte avec précaution). On filtre, le précipité est lavé à l'éther. Après évaporation de l'éther on recueille

8,5 g de produit

Rdt = 75 %

Eb_4 = 55-60°C

c) Préparation du méthyl 3 bicyclo (3.2.1) octène 2

On ajoute 3,5 g de la cétone précédente à de l'iodure de méthyl magnésium obtenu en ajoutant 9,5 g d'iodure de méthyl à 1,5 g de magnésium. L'organomagnésien est hydrolysé sur un mélange de 14 g de glace, 28 cc d'eau et 14 g de chlorure d'ammonium. L'alcool est déshydraté sur 0,5 g de sulfate acide de potassium. Après lavage à l'eau bicarbonatée, à l'eau et séchage sur MgSO_4 , on distille

1,2 g d'hydrocarbure pur à 95 %

Rdt = 47 %

Eb_{760} = 154°C

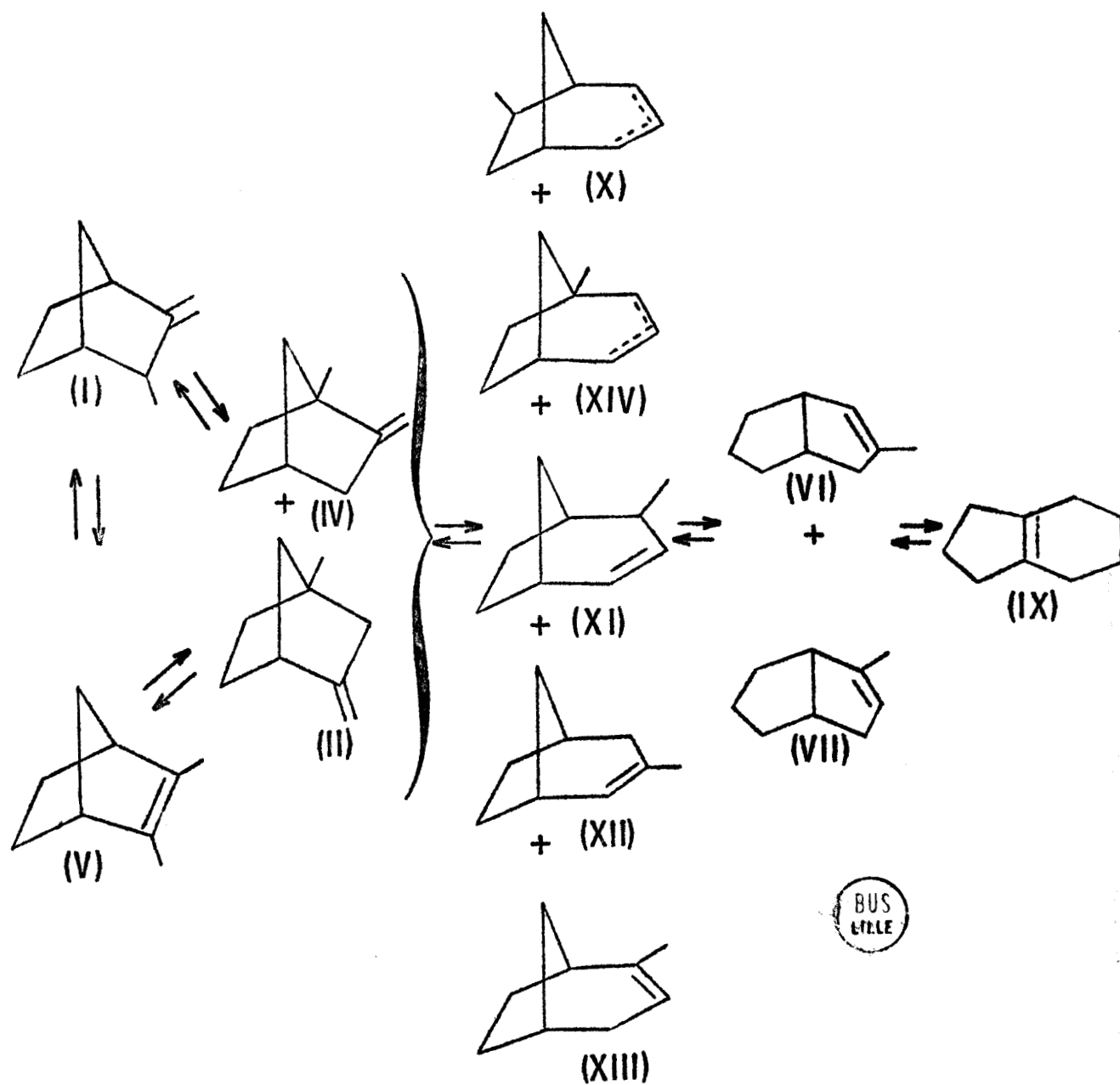
L'hydrocarbure obtenu est purifié par chromatographie préparative, on l'obtient à 100 %.

Hydrogénation du méthyl 3 bicyclo (3.2.1) octène_2

On hydrogène 241 mg d'oléfine sur 27 mg de platine d'Adams
On fixe 62 cc d'hydrogène. Le produit hydrogéné présente deux pics dans
les proportions de 29,5 et 70,5 %.

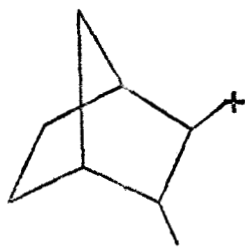
MECANISMES

Le schéma ci-dessous illustre le mécanisme de l'isomérisation :

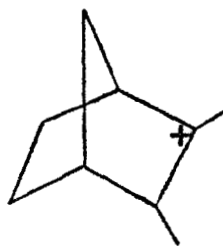


L'isomérisation se faisant par l'intermédiaire de carbocations, on peut écrire les mécanismes suivants.

A partir de (I) nous pouvons former les carbocations (Ia') et (Ib') soient



(Ia')



(Ib')

(Ib') étant le plus stable puisque c'est un carbocation tertiaire.

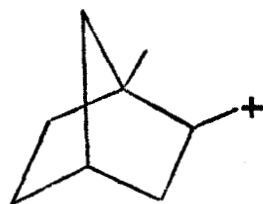
De la même façon, (II) et (IV) peuvent donner un carbocation primaire et un carbocation tertiaire, soient (II'a) (II'b) et (IV'a) (IV'b).



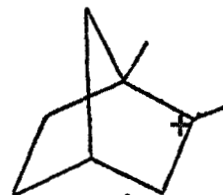
(II'a)



(II'b)



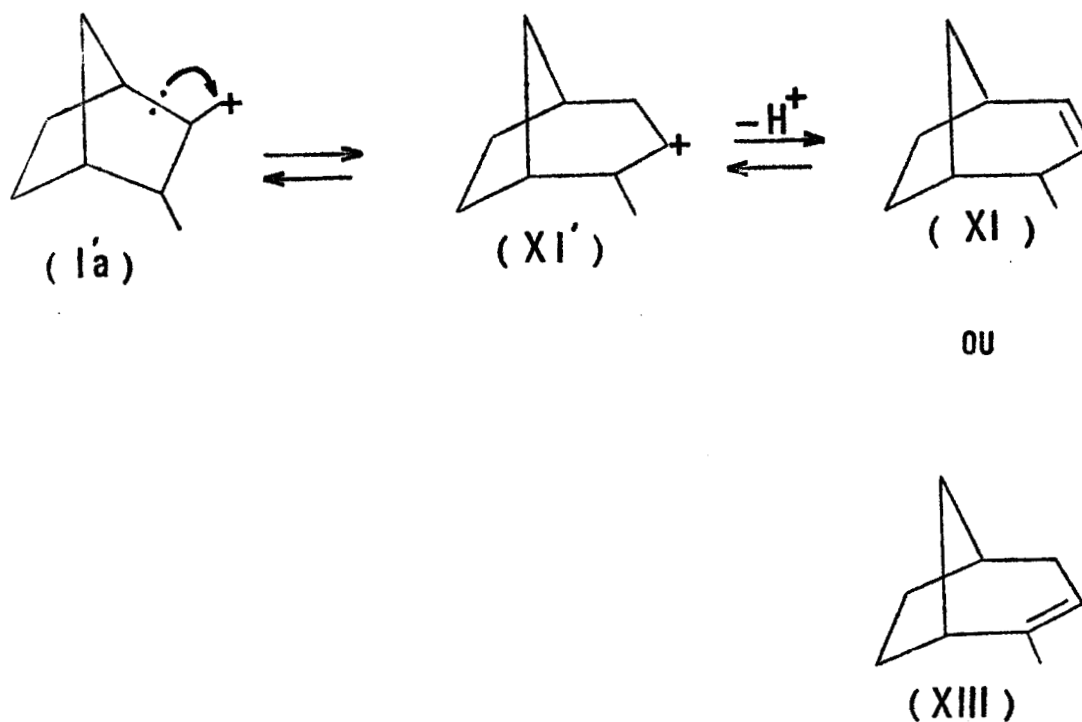
(IV'a)



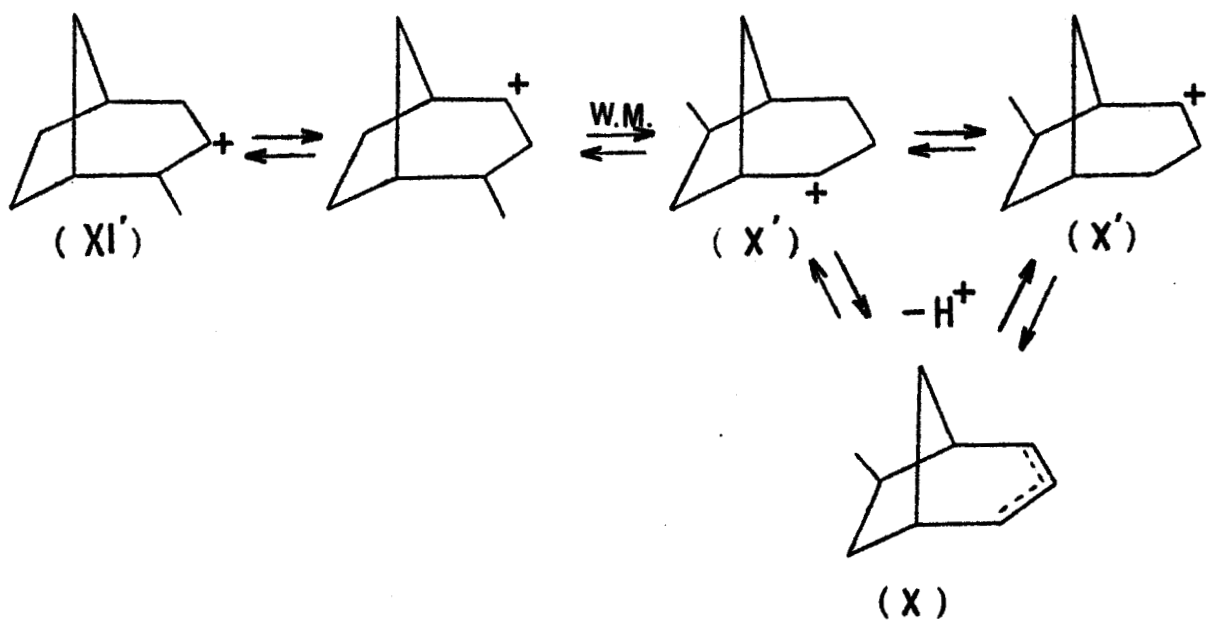
(IV'b)

I.- Le passage au système (3.2.1) octanique se fait par l'intermédiaire des carbocations primaires.

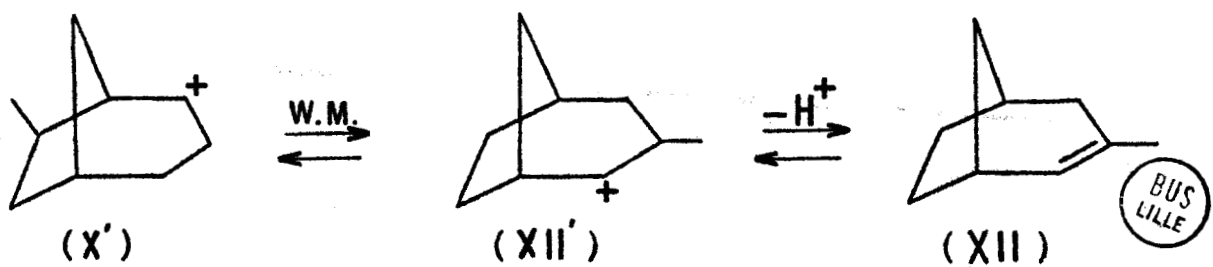
a) A partir de (I'a) on peut obtenir (XI) et (XIII). Un agrandissement de cycle nous conduit directement au carbocation (XI')



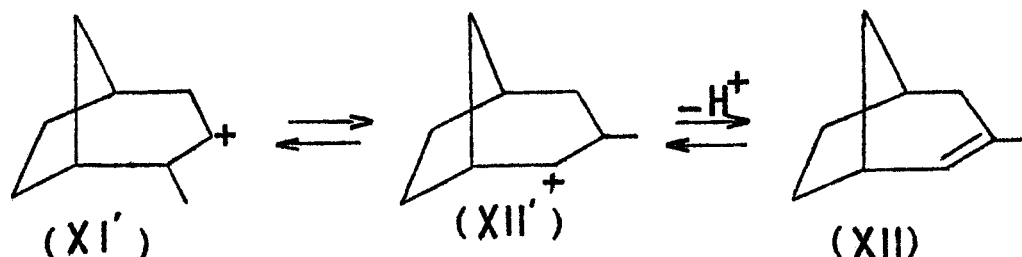
A partir de (XI') nous pouvons obtenir (X) par un réarrangement de Wagner Merwein.



Un nouveau réarrangement de Wagner Merwein du carbocation (X') conduit à (XII).

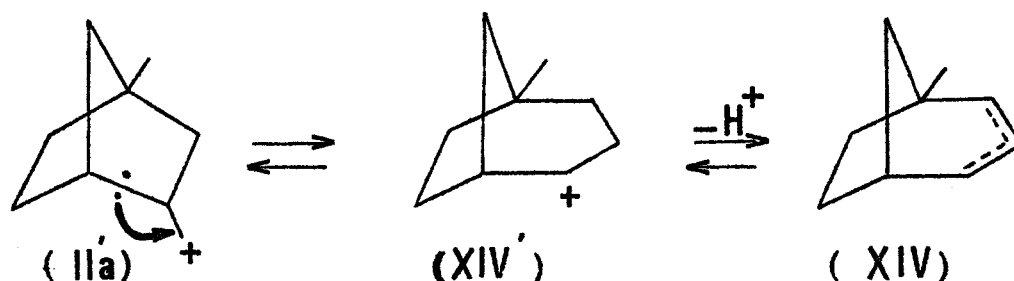


Un saut de méthyl permet aussi de passer de (XI') à (XII').

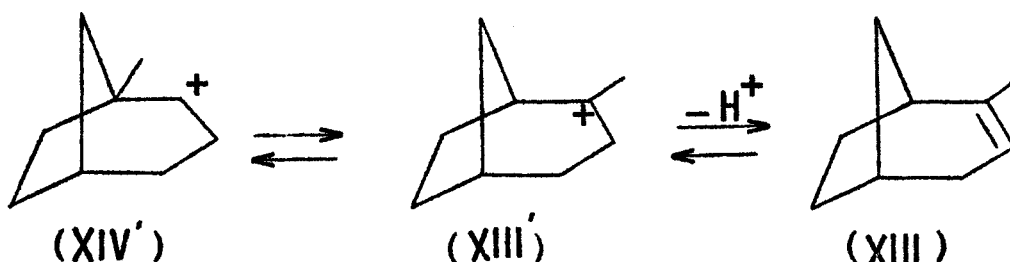


Il nous est impossible de choisir entre ces deux possibilités qui interviennent peut être simultanément.

b) A partir de (II'a) nous pouvons écrire le schéma suivant



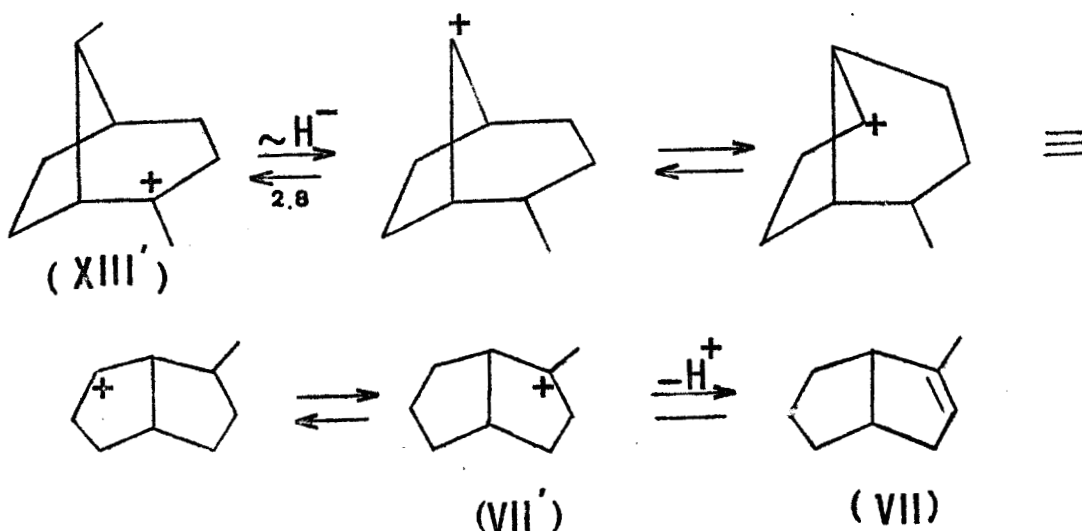
Nous n'avons pas isolé cette oléfine de nos mélanges de déshydratation et d'isomérisation; notons cependant qu'elle existe peut être en quantité assez faible que nous ne décelons pas car elle a le même temps de rétention à la chromatographie que (I) exo. Remarquons aussi que (XIV') peut conduire à (X), (XI), (XII) et (XIII). Par exemple, une rotation de pont donne (XIII').



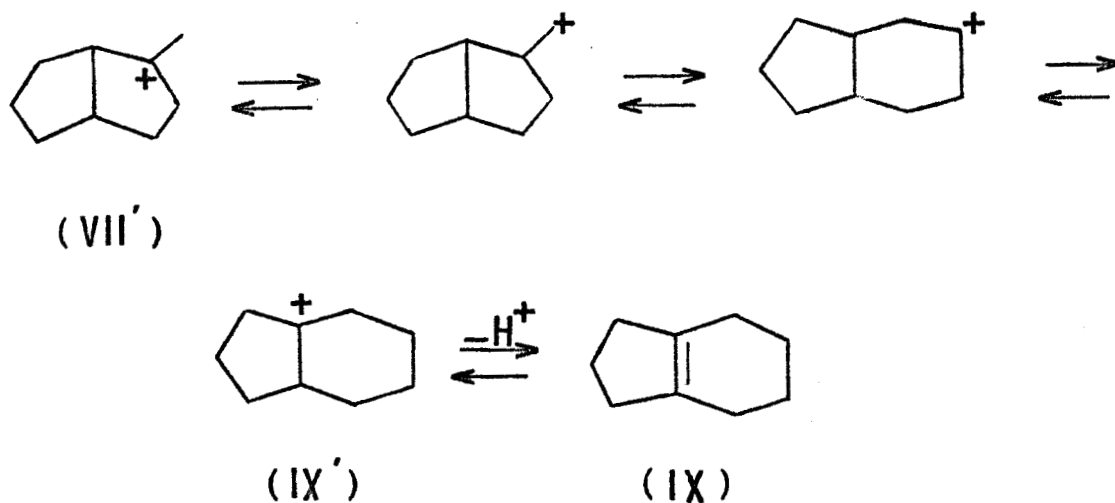
On peut écrire un schéma analogue à partir de (IV') .

II.- Passage du système (3.2.1)octanique au système (3.3.0)octanique

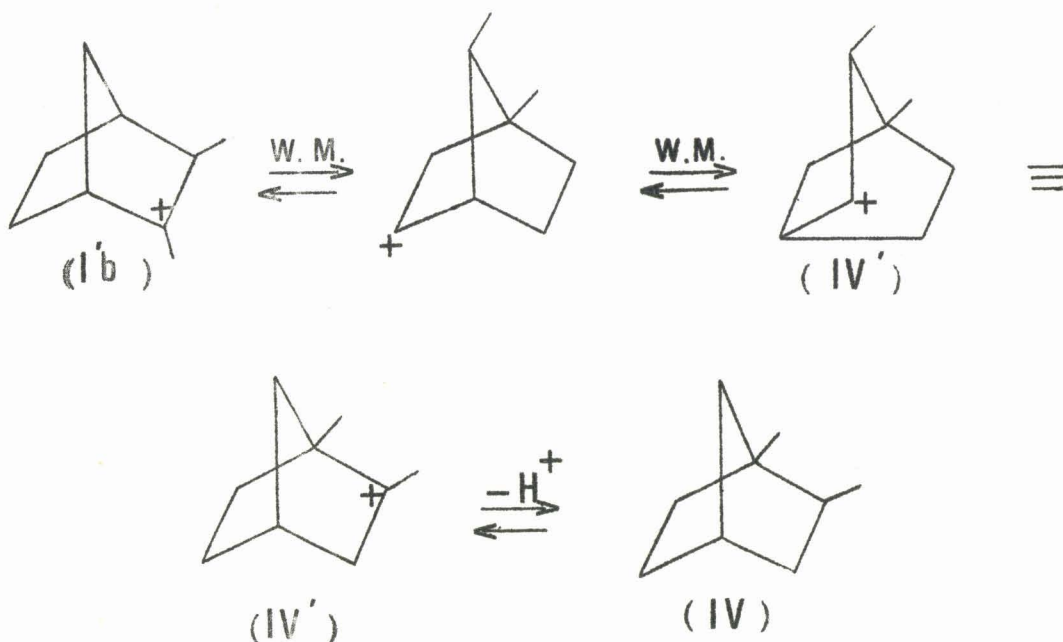
A partir de (XII') et de (XIII') un saut d'ion hydrure 2.8 suivi d'une isomérisation de Wagner Merwein conduit à (VI) et (VII).



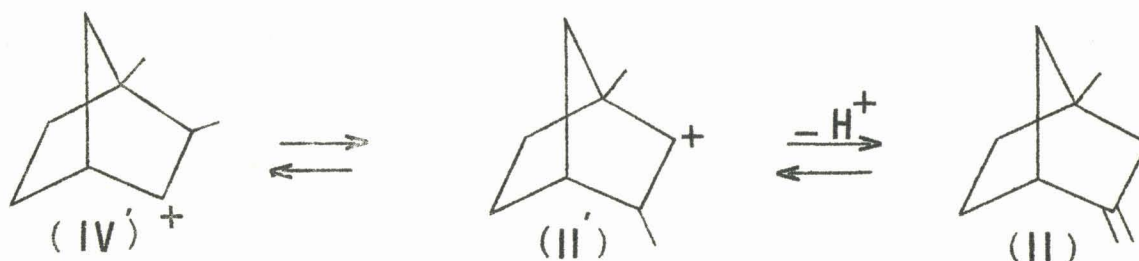
III.- Le passage au système indanique se fait par un agrandissement de cycle.



IV.- A partir de (I'b) on peut expliquer l'apparition de (II) et (IV)



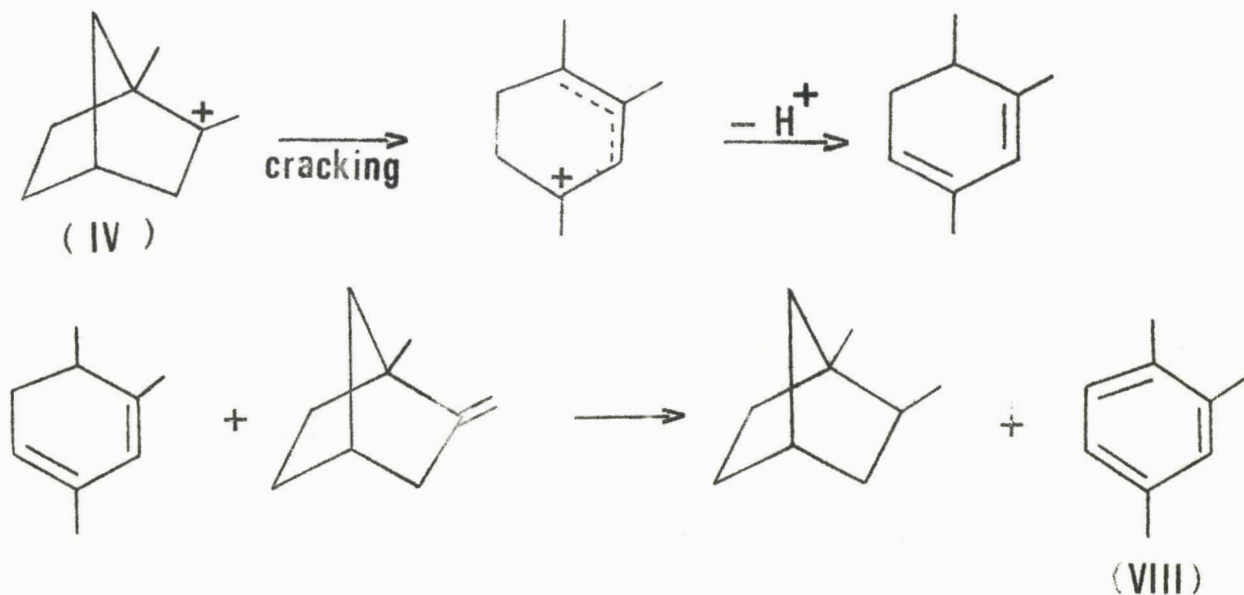
Deux réarrangements successifs de Wagner Merwein permettent de passer à (II'). Le passage de (IV') à (II') peut se faire par réarrangement de Nametkin.



Nous avons remarqué précédemment que (II) et (IV) peuvent conduire à (X), (XI), (XII) et (XIII), ceci expliquerait la diminution de (II) et (IV) quand le temps de contact augmente.

Cette diminution peut également provenir de l'aromatisation.

V.- Formation du 1.2.4 triméthyl benzène



L'aromatisation se fait par transfert d'hydrogène après cracking du pont en 7 qui est le plus tendu et qui est relié à un carbone quaternaire.

Il y a sûrement d'autres chemins réactionnels possibles; il y a en effet plusieurs possibilités de transfert d'hydrogène.

CONCLUSION

Nous avons montré dans ce travail que l'isomérisation sur catalyseur $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ du méthylène 2, méthyl 3 bicyclo (2.2.1) heptane oléfine de même squelette que le camphène mais n'ayant qu'un seul méthyl en  du méthylène, conduit à des produits stables ayant les squelettes méthyl x bicyclo (3.3.0) octaniques et indanique, ceci par l'intermédiaire du méthyl x bicyclo (3.2.1) octènes.

Tous ces produits ont été identifiés par comparaison avec des échantillons de structure confirmée (résonnance magnétique nucléaire infra rouge synthèse); une étude de la formation des différents isomères en fonction du temps de contact nous a enfin permis de donner un mécanisme rendant compte de ces réarrangements faisant intervenir des carbocations.

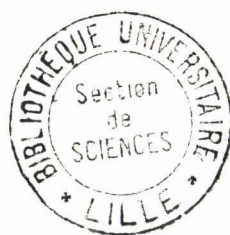
Ces résultats généralisent ceux trouvés dans l'isomérisation d'oléfines bicycliques en C_8H_{12} et confirment ceux de l'isomérisation des oléfines méthyl x bicyclo (2.2.2) octaniques.

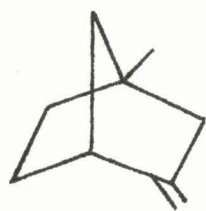
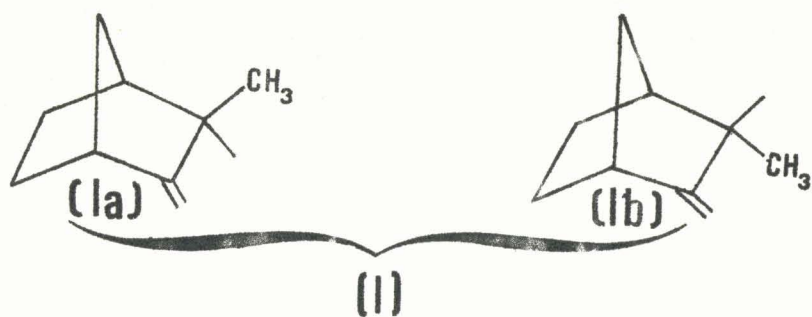
Par analogie, on peut donc penser que l'isomérisation du camphène conduira aux diméthyl (3.3.0) octènes.

BIBLIOGRAPHIE

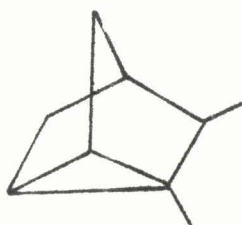
- (1) S.BECKMANN, A. DÜRKOP, R. BAMBERGER, R. MEZGER
Ann. 1955, 594-597, p.199.
- (2) N.R. BELIKOVA, A.F. PLATE
Zh. Obshch. Kim. 1964, 34, p.126-132
- (3) D.W. GRISLEY, Jr. JEANETTE, C. ALM et S.D. KOCH
Chem. and Eng. Data, 1963, 8, p.451
- (4) G. JOACHIMSMANN, Thèse Lille 1966.
- (5) M. BLANCHARD, Thèse Lille 1961.
- (6) M. PLACE, D.E.S. Lille 1965.
- (7) A.A. YOUSSEF, M.E. BAUM, H.N. WALBORSKY
J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, p.4709.
- (8) J.G. ATKINSON, M.H. FISHER, D. HORLEY, A.T. MORSE,
R.S. STUART et E. SYNNEs.
Can. J. Chem. 1965, 43, p. 1614-23
- (9) H.C. BROWN, C.P. GARG
J. Amer. Chem.Soc. 1961, 83, p. 2951-52.
- (10) H.C. BROWN, B. NAGARA, R. AYANGAR, G. ZWEIFEL
J.Amer.Chem. Soc. 1964, 86, p. 393.
- (11) ORGANIC REACTIONS, T. 13, p, 31-32
J. Wiley - New-York.

- (L2) V.N. IPATIEFF, J.E. GERMAIN, W.W. THOMPSON, H. PINES
J. Org. Chem. 1952, 17 , p.272
- (L3) A.F. PLATE, N.A. BELIKOVA, A.A. BOBILEVA, N.IGUSAR, S.V. VITT
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1965, 163, p.902
- (14) A. BELIKOVA, A.A. BOBILEVA, A.F. PLATE, Kh.E. STERIN
Zh. Org. Khim. 1966, 2, p.53-9
- (15) B. WEEGELL, Ch. WILLIAM, JEFFORD
Bull.Soc.Chim. 1964, 4 , p.844-54.
-

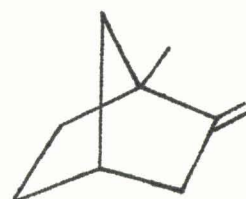




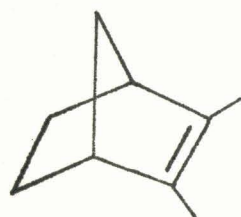
(II)



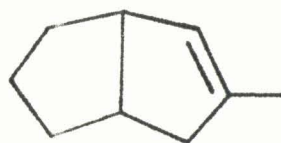
(III)



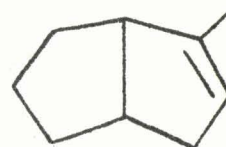
(IV)



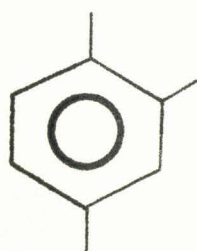
(V)



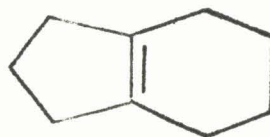
(VI)



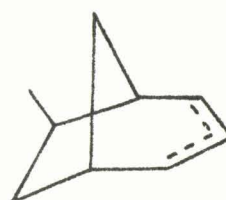
(VII)



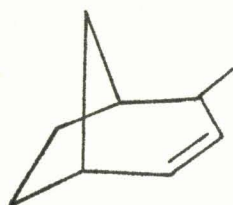
(VIII)



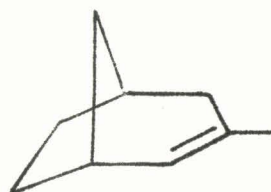
(IX)



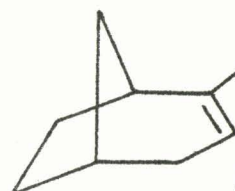
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)



Fig. 16

S E C O N D E T H E S E

Propositions données par la Faculté

HYDROGENATION CATALYTIQUE

Vu et approuvé

Lille, le 24 Mai 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille ,

Vu et permis d'imprimer

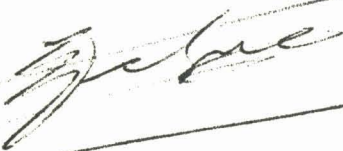
Lille, le

22 MAI 1967

Le Recteur de l'Académie de Lille ,



J. Heule



J. Deleyme