

50 376
1969
79

N° d'ordre 157

50.376
1969
79

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

Amande CLAUDOT



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME

D'ISOMÉRISATION

DU MÉTHYLÈNE - 2 BICYCLO (2-2-1) HEPTANE

soutenue le 6 Décembre 1969, devant la Commission d'examen

M.	C.	GLACET	Président
Mme	R.	DRAN	} Examineurs
M.	A.	LABLACHE-COMBIER	
M.	M.	BLANCHARD	Membre invité

MM. DESCOMBES

DURCHON
FOURET
GABILLARD
GIACET
GONTIER
HEIM DE BALSAC
HOCQUETTE
LEBRUN

Mlle LENOBLE

MM. LINDER

MARION
LUCQUIN

Mlle MARQUET

MM. MONTARIOL

MONTREUIL
MORIAMEZ
MOUIER
PARREAU
PEREZ
PHAM MAU QUAN
POUZET
PROVOST
SAVARD
SCHILLZ
SCHALLER
Mme SCHWARTZ

MM. TILLIEU

TRIDOT
VAILLANT
VIDAL
VIVIER
WATERLOT
WERTHEIMER

MATRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN

BEGHIN
BELLET

BENABOU
BILLARD
BOILLET
BUI TRONG LIEU
CAPURON
CARREZ
CORFOIS
DEVRAINNE
Mme DRAN

MM. GOUDMAND

GUILBAULT
GUILLAUME
HUART DE LA MARRE
JOLY
LABLACHE COMBIER
LACOSTE
LAMBERT
LANDAIS
LAURENT

Mathématiques

Endocrinologie des Invertébrés
Physique des Solides Rayons X
Géopropagation et Résonances Magnétiques

Chimie Organique I
Mécanique des Fluides
Ecologie des Vertébrés
Botanique

Spectrométrie des Liquides et
Mesures Automatiques
Optique Atmosphérique
Cytogénétique
Chimie de la Combustion
Chimie (Amiens)

Mécanique des Fluides
Mathématiques

Métallurgie

Physico-Chimie Biologique

Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
Chimie (Saint-Quentin)

Mathématiques
Mécanique des Cristaux

Mathématiques

Calcul Numérique

Minéralogie

Catalyse

Spectroscopie Générale

Entomologie

Mathématiques

Physique Théorique

Chimie Minérale Appliquée

Mathématiques Pures

E.F.A. Automatique Théorique et Appliquée
Prostologie et Microscopie Electronique
Géologie Stratigraphique

Spectroscopie hertzienne et Electronique
Quantique

Mathématiques Pures

Mécaniques des Fluides

Spectroscopie hertzienne et Electronique
quantique
Mathématiques

Stases Anisotropes

Spectroscopie Infra-rouge
Mathématiques

Biologie Animale

Calcul Numérique

Physique

Chimie Minérale II (Catalis)

Chimie Organique II
Photochimie

Physiologie Comparée

Microbiologie

Calcul Numérique

Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
Chimie Organique Physique
Cryptogamie

Physique (Saint-Quentin)

Chimie Organique III

Mathématiques

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

En hommage,

à Monsieur le Professeur BLANCHARD

Professeur à la FACULTE des SCIENCES de POITIERS.

A mes parents,

avec mon affectueuse reconnaissance pour leurs sacrifices.

A mes beaux-parents.

A mon mari, à ma fille,

Toute ma Tendresse.

Ce travail a été entrepris dans les Laboratoires de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE de CHIMIE de LILLE, alors dirigée par Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, puis continué dans le Laboratoire de CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE et CHIMIE de la HOUILLE de la FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur J.E.GERMAIN de m'avoir admise dans son service.

A Monsieur le Professeur BLANCHARD, qui a inspiré et dirigé ce travail avec bienveillance et un intérêt constant, je donne l'assurance de mon respect et exprime ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur A.LABLACHE-COMBIER qui a bien voulu me recevoir dans son Laboratoire après le départ de Monsieur BLANCHARD.

Qu'il soit encore remercié, ainsi que Madame R.DRAN, Professeur, pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur C.GLACET m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider le Jury ; qu'il soit assuré de mon profond respect.

Je suis redevable à Mademoiselle M.HEUDE du temps qu'elle m'a consacré, en conseils et discussions, et je la prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes camarades de Laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée ; qu'ils croient à toute mon amitié.

P L A N

I N T R O D U C T I O N

CHAPITRE I : C I N E T I Q U E

- 1.- Catalyseur-Appareillage.
- 2.- Etude cinétique.

CHAPITRE II : I S O M E R I S A T I O N

- 1.- Réactions utilisées - Méthodes de mesure.
- 2.- Préparation du méthylène ¹⁴C-2 bicyclo (2-2-1) heptane.
- 3.- Isomérisations.
- 4.- Dégradation du bicyclo (3-2-1) octène-2.

CHAPITRE III : D E S H Y D R A T A T I O N

- 1.- Préparation de l'hydroxyméthylène ¹⁴C-2 bicyclo (2-2-1) heptane.
- 2.- Deshydratation.
- 3.- Dégradation du bicyclo (3-2-1) octène-2.
- 4.- Anomalies de la réaction de SCHMIDT.

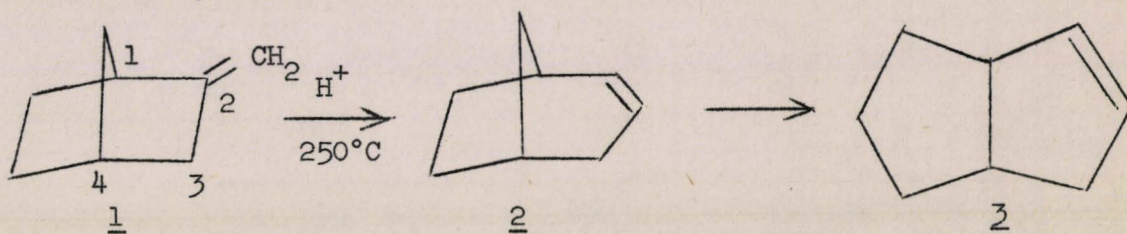
CHAPITRE IV : P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

C O N C L U S I O N

I N T R O D U C T I O N

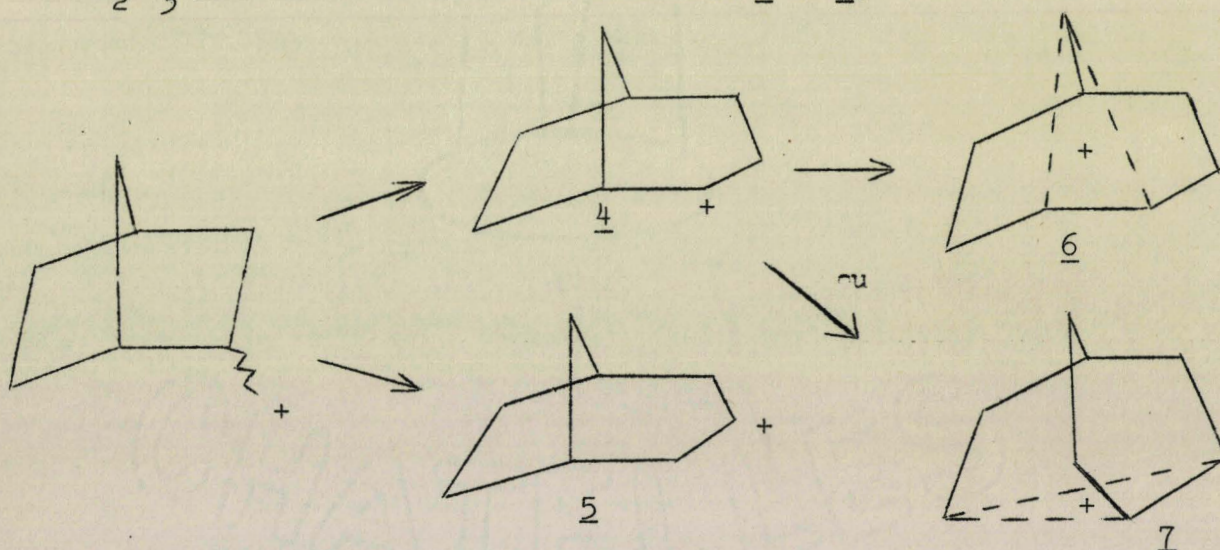
--oo O oo--

En étudiant l'isomérisation catalytique d'oléfines bicycliques en C_8H_{12} sur un catalyseur silico phosphorique et particulièrement celle du norcamphène (méthylène 2 bicyclo (2-2-1) heptane), il avait été supposé que le passage au système (3-3-0) octanique devait se faire par l'intermédiaire d'un autre squelette, lui même obtenu directement par agrandissement de cycle :

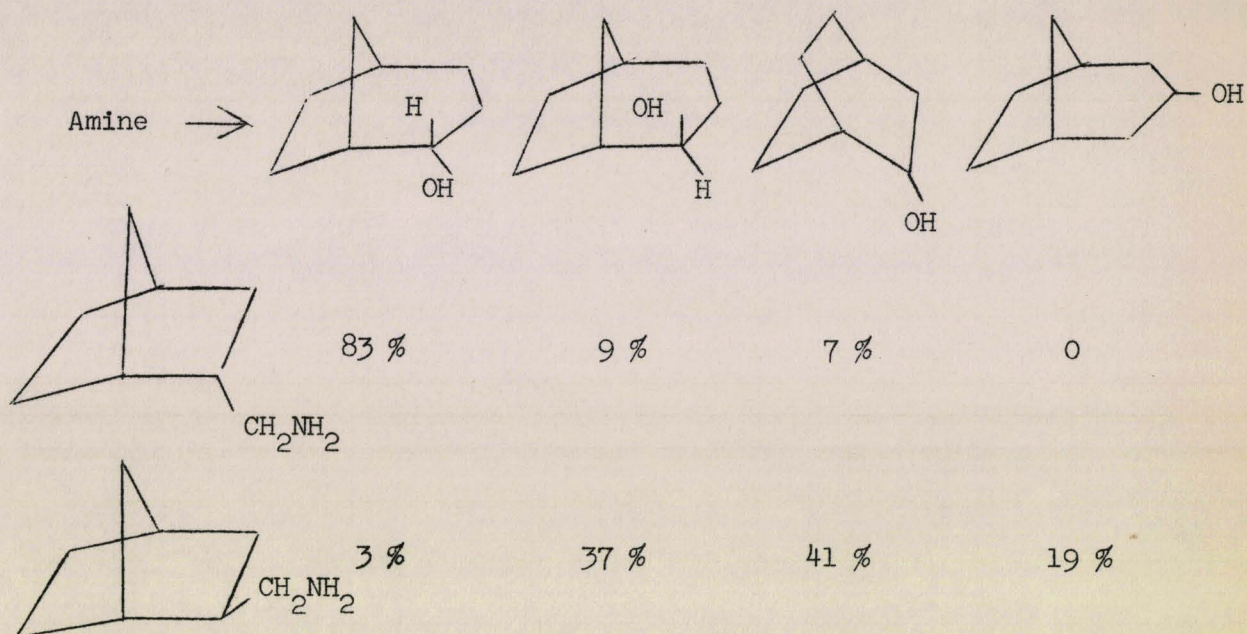


Nous avons donc dans une première partie essayé de mettre en évidence cette oléfine 2 en cherchant d'abord si un catalyseur autre que le silico-phosphorique ne serait pas plus sélectif, puis en réalisant des isomérisations à faible taux de conversion.

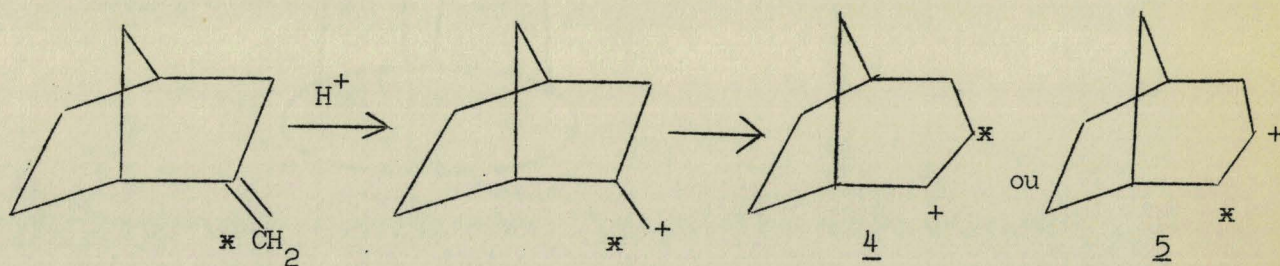
Ensuite nous nous sommes intéressés au détail de ce réarrangement. Celui-ci suppose en effet, dans l'hypothèse la plus simple, la formation d'un carbocation primaire, puis une migration des liaisons C_1-C_2 ou C_2-C_3 pour donner un nouveau carbocation 4 ou 5,



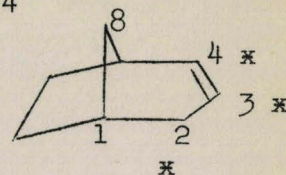
le premier (4) pouvant devenir non classique. En effet, une étude de ce genre entreprise par BERSON et Coll. ⁽¹⁹⁾, mais pour une réaction en solution, avait montré que dans la désamination nitreuse des deux norbornylcarbinyllamines épimères, la nature des alcools obtenus dépend de la structure du produit initial :



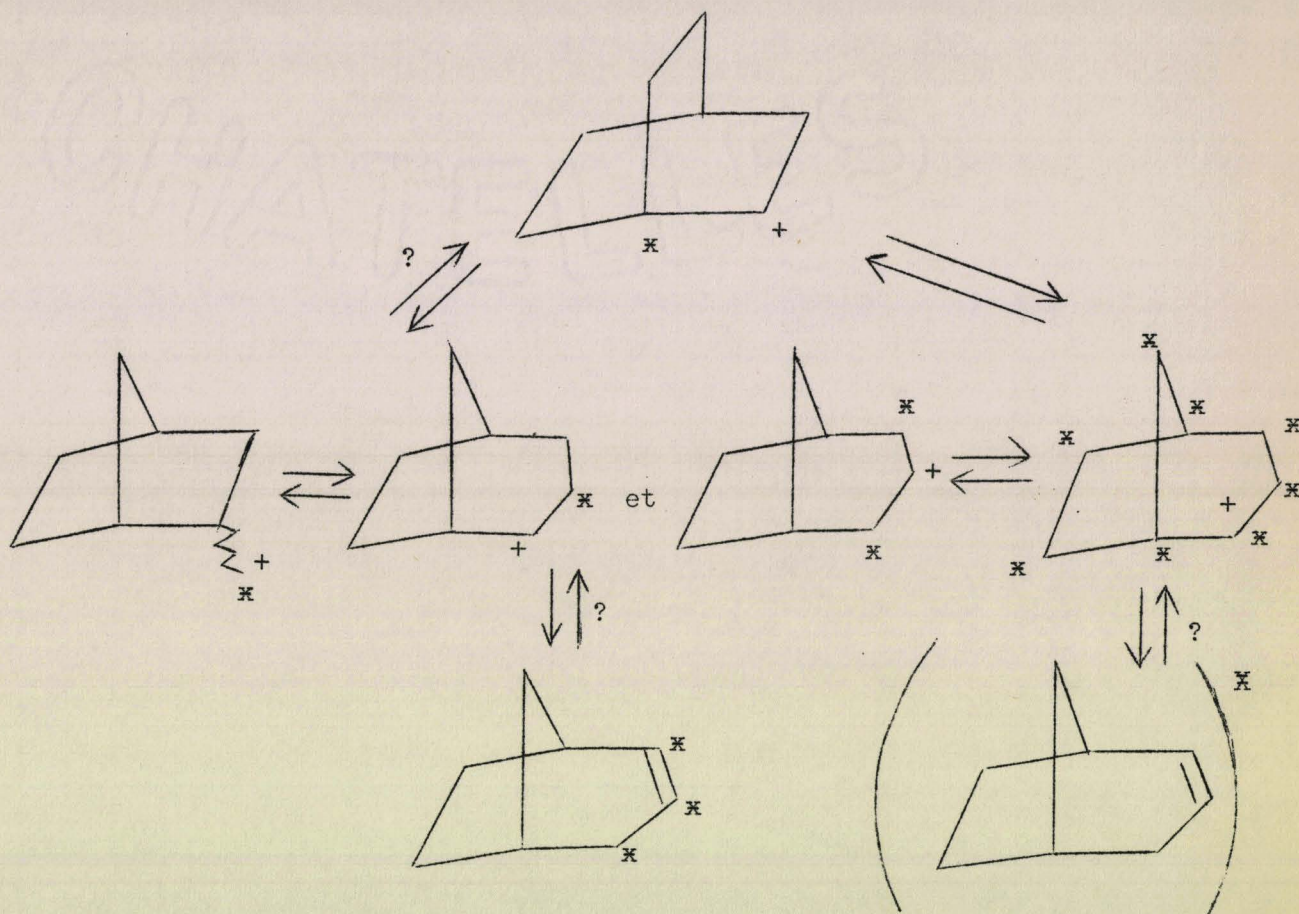
Dans le cas de l'oléfine (1), l'addition d'un proton donne les deux carbocations primaires endo et exo, et, sans participation du pont méthylénique, l'atome de carbone immédiatement exocyclique se trouve uniquement en position 2 ou 3 :



Si cet atome de carbone est marqué, on retrouve dans le bicyclo (3-2-1) octène 2 la marque sur les carbones C_2-C_3 et C_4 . Pour des raisons de symétrie la radioactivité est la même sur C_2 et C_4 .



Toute migration du pont C_1-C_8 , que ce soit pour la formation d'un ion non classique, ou par une suite de réarrangements du type Wagner-Meerwein, doit entraîner une répartition de la marque qui peut être plus ou moins rapide vis à vis de l'élimination du proton qui donne l'oléfine :



uniformément marqué.

C'est ce taux de répartition que nous nous sommes proposés de mesurer, d'abord dans l'isomérisation du norcamphène en phase vapeur sur un catalyseur $SiO_2-P_2O_5$ (à faible et à fort temps de contact) et dans la déshydratation de l'hydroxyméthylène 2 bicyclo(2-2-1)heptane.

Une ozonolyse du bicyclo (3-2-1) octène 2 suivie d'une réaction de SCHMIDT, permettra de connaître l'activité des carbones C_2 et C_3 et par là même le taux de réarrangement.

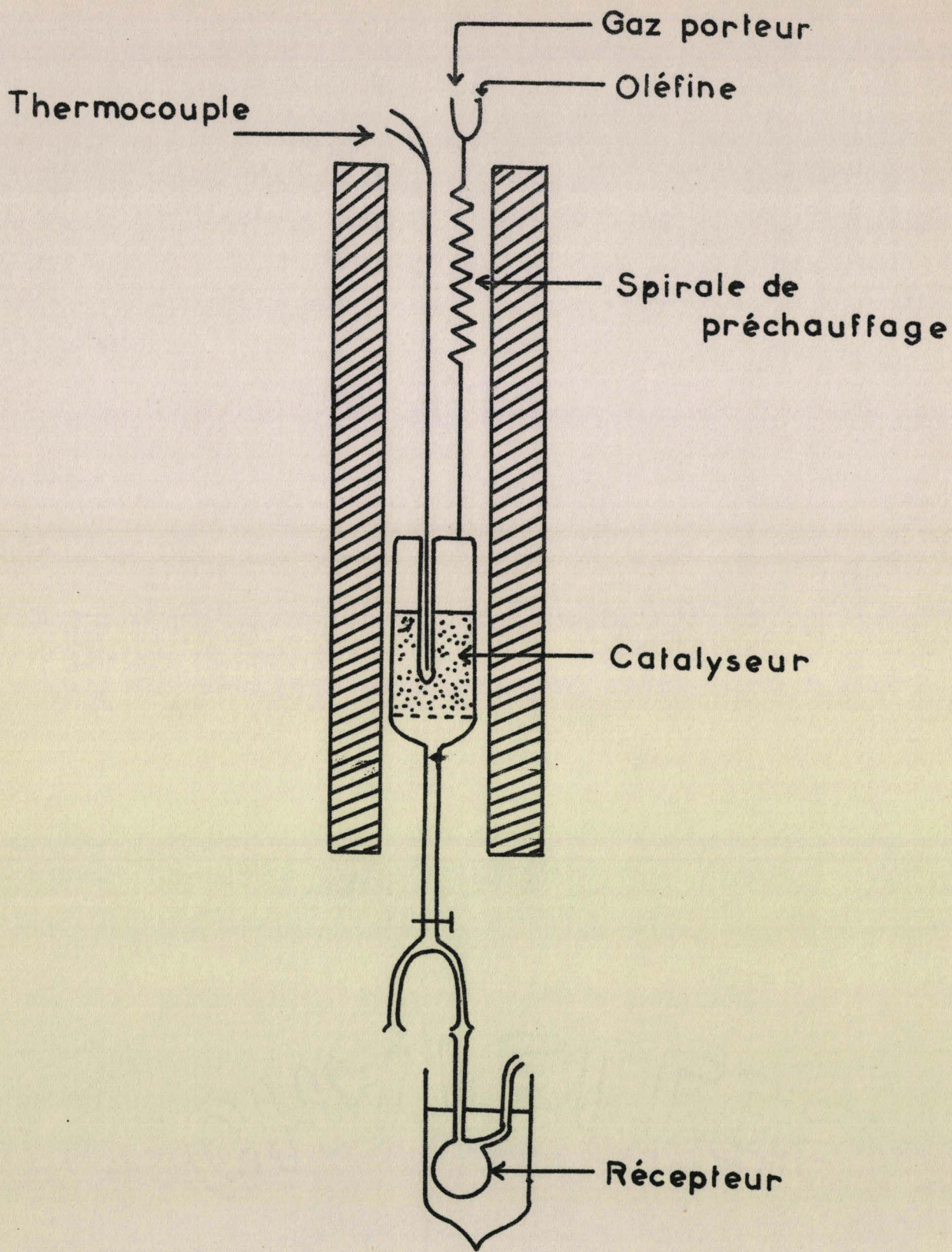


Figure N° 1

BUS
LILLE

Ière P A R T I E

La première partie de ce travail a été consacrée à une étude cinétique de l'isomérisation du norcamphène, celle-ci nous permettant d'une part de connaître les équilibres entre les constituants de l'isomérisat, et d'autre part de pouvoir choisir ultérieurement nos conditions d'isomérisation.

Pour isoler plus facilement l'oléfine 2 supposée intermédiaire, nous avons essayé divers catalyseurs silico-aluminiques. En effet, l'alumine étant moins acide que le silico phosphorique, on pouvait supposer obtenir une meilleure sélectivité en produit intermédiaire.

Sur cinq échantillons d'alumine essayés avec le cyclohexène pour connaître leur activité, deux seulement furent retenus : Filtrol 800 et Houdry, silice-alumines commerciales. Mais à vitesses d'injection égale le Filtrol 800 isomérisé beaucoup moins le norcamphène que le Houdry, et pourtant ce dernier, tout en provoquant un taux de conversion intéressant, ne produit pas assez d'oléfines 2 et 3 et donne surtout des isomères saturés (Tableau n°I).

Finalement, nous avons repris le catalyseur silico-phosphorique.

I - C A T A L Y S E U R E T A P P A R E I L L A G E

Les isomérisations ont été réalisées en phase vapeur, sur catalyseur silico-phosphorique ^(I) obtenu par imprégnation d'acide ortho phosphorique sur kieselguhr, dans un réacteur schématisé sur la figure n°I.

Il comprend :

- 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.

TABLEAU N° 1

Manipulations Conditions Isomères	FILTROL 800 F ₉ 300°C 9cc/h	HOUDRY H ₆ 300°C 9cc/h	HOUDRY H ₈ 270°C 9cc/h	HOUDRY H ₁₁ 270°C 45cc/h	HOUDRY H ₁₂ 270°C 22,5cc/h
Norcamphène	44	3	1,9	41	10,6
Norcamphane	7,5	52,3	75	15,6	58,9
Oléfine 3	0,5	ε	1,6	ε	2,9
Oléfine 2	1,4	3	1,7	2,9	2,6
Bicyclo (3-3-0) Octane	0	13,1	5,5	3,7	2,8
Bicyclo (3-2-1) Octane	0	ε	ε	0	ε
Série I (2-2-1) II heptanique III	7,5) 14 (46,5 25 (27,5	14	36,5	22

BUS
LILLE

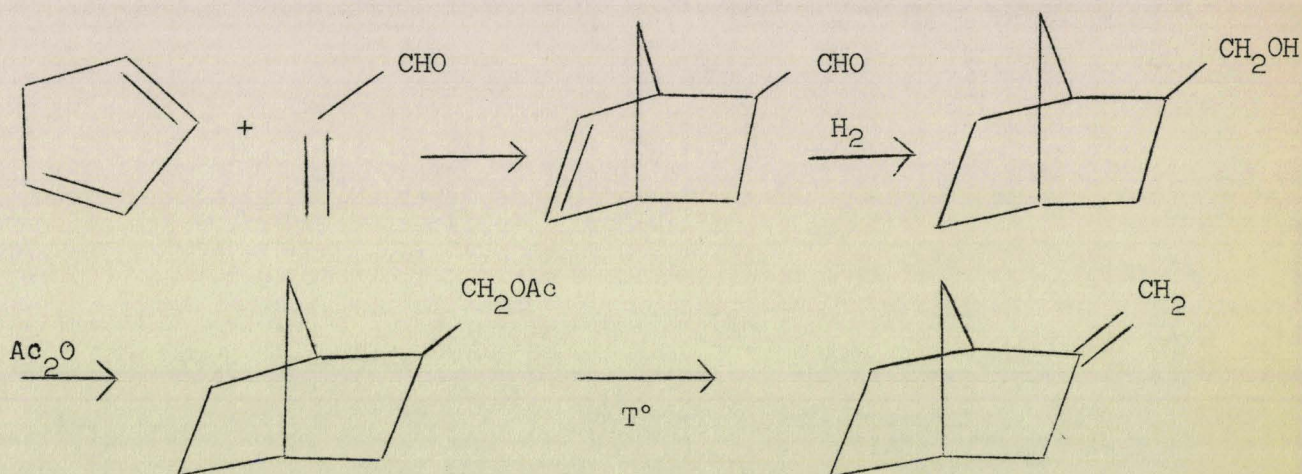
La température du four est maintenue constante à l'aide d'un caloristat.

Le catalyseur silico-phosphorique, choisi parce qu'il offre un taux d'isomérisation assez élevé pour permettre une préparation des oléfines 2 et 3, présente toutefois deux inconvénients :

- Il s'encrasse très vite, mais se nettoie par passage d'azote jusqu'à élimination des polymères.
- Il provoque une polymérisation importante (30 à 65 %).

II - ETUDE CINETIQUE

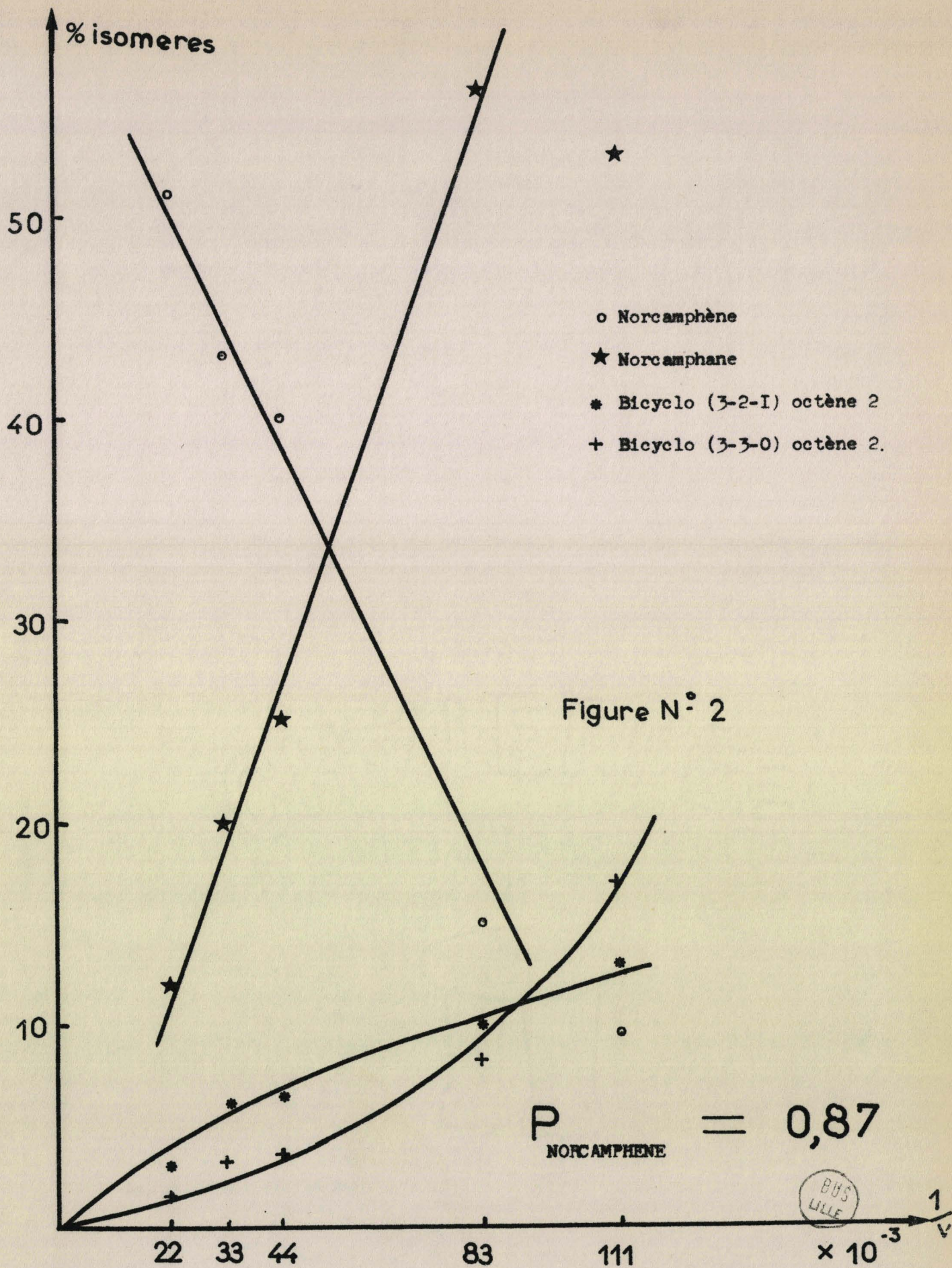
La synthèse du norcamphène est connue ⁽²⁾ et les produits de départ sont commerciaux :

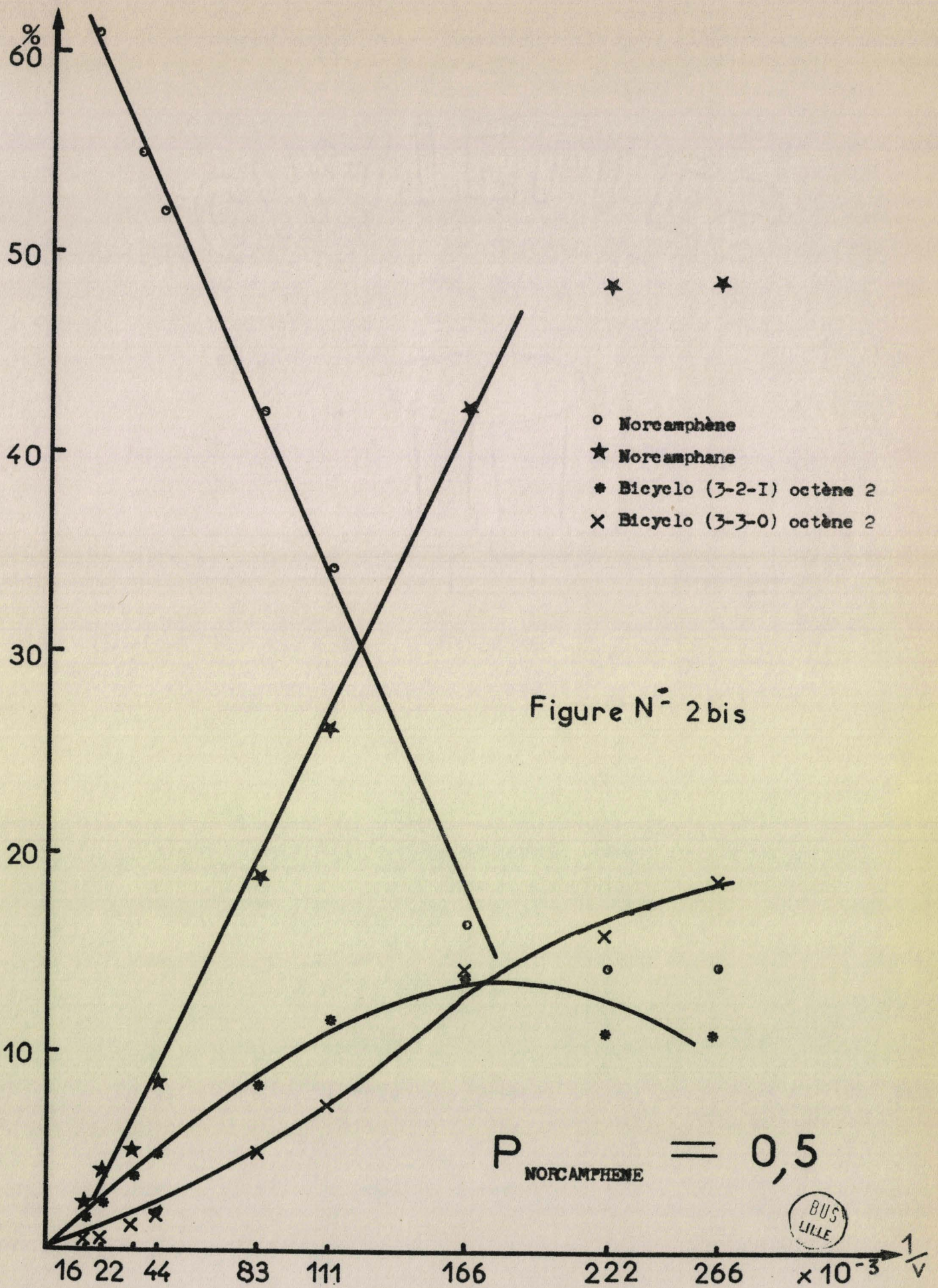


Les différentes isomérisations ont été effectuées en phase vapeur à la température de 230°C et avec un lit catalytique de 15g.

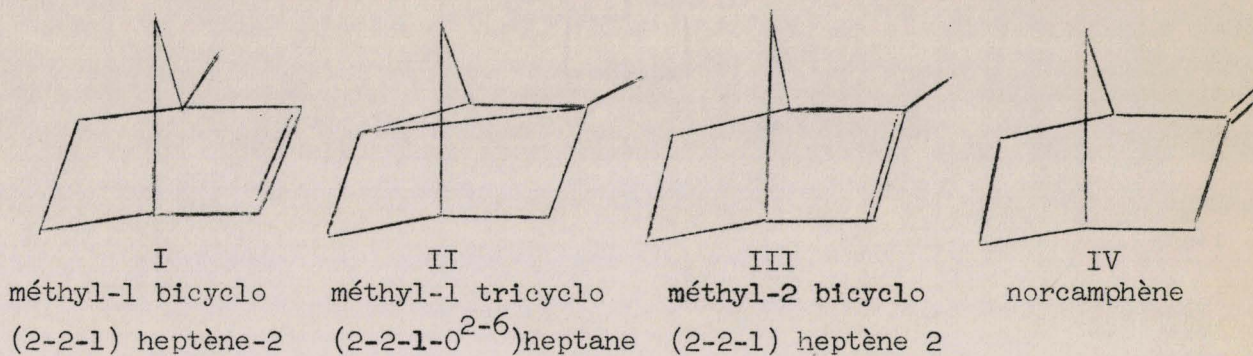
Pour faire cette étude nous avons joué sur la variable vitesse d'introduction de l'hydrocarbure v_1 , ceci pour deux pressions partielles de norcamphène, ce qui revient à faire varier le temps de contact de l'hydrocarbure sur le catalyseur. Dans ces conditions le pourcentage de polymères varie entre 10 et 55 % suivant la vitesse d'introduction.

Le catalysat, assez complexe, dont l'étude a déjà été faite ⁽³⁾, analysé en chromatographie en phase gaz présente de nombreux pics que l'on peut diviser en trois catégories :

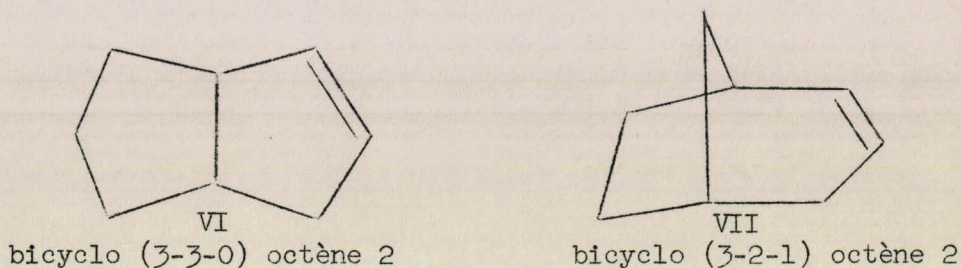




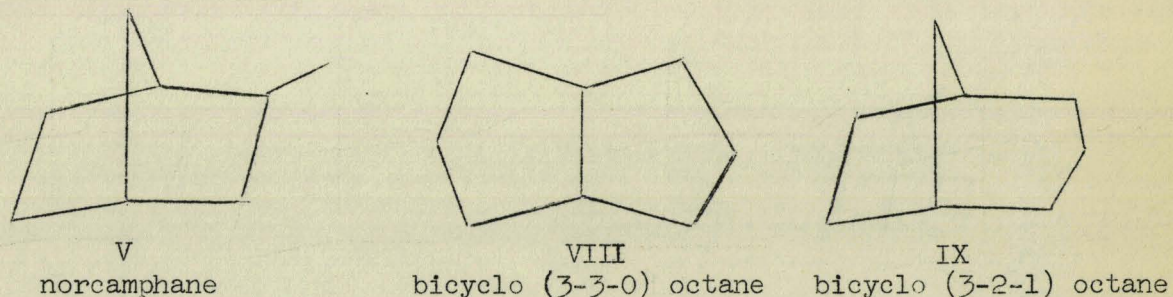
- Isomères de la série (2-2-I) heptanique



- Produits d'agrandissement du cycle



- Produits hydrogénés

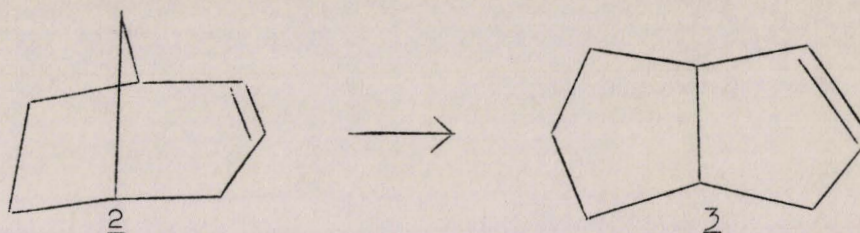


Les chiffres romains indiquent l'ordre de passage en chromatographie en phase gaz.

Il est à noter qu'au cours de ces différentes isomérisations, nous n'avons pas trouvé trace de bicyclo (2-2-2) octène, comme l'indiquent KNOTNERUS et SCEILLING⁽⁴⁾.

Les pourcentages respectifs de bicyclo (3-3-0) octène 2, bicyclo (3-2-1) octène 2, norcamphène et norcamphane ont été portés sur les courbes des figures 2 et 2bis qui montrent nettement qu'à taux de conversion faible, la proportion d'isomère 2 est supérieure à celle de l'oléfine 3.

Nous pouvons ainsi connaître les conditions optimales pour isoler le bicyclo (3-2-1) octène 2. Cependant, il n'est pas possible d'affirmer que l'oléfine 3 se forme exclusivement à partir de l'isomère 2, car il y a une imprécision sur la pente de la tangente à l'origine, due essentiellement à l'incertitude sur les mesures aux faibles taux de conversion ; en effet, l'isomérisation :



est très rapide (4-5).

Seule la dégradation du bicyclo (3-3-0) octène 2 provenant du réarrangement d'un norcamphène marqué, pourrait apporter une certitude, à condition toutefois de connaître au préalable la répartition de la marque dans le bicyclo (3-2-1) octène 2.

2ème PARTIE

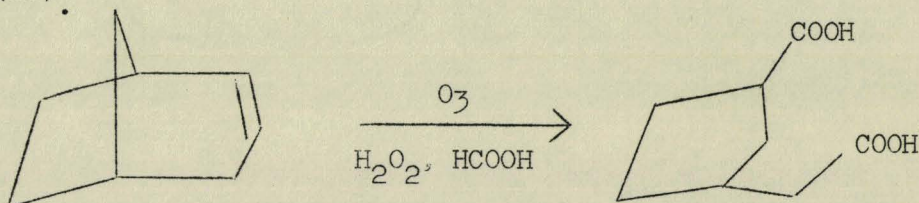
Après avoir préparé du norcamphène marqué sur le méthylène, deux conditions d'isomérisation ont été choisies l'une d'elles permettant d'obtenir la plus grande quantité possible d'oléfine 2.

Les résultats obtenus lors de sa dégradation nous ont amenés à effectuer la seconde isomérisation à temps de contact moins élevé afin de voir si le degré de réarrangement dépendait du taux de conversion du norcamphène.

Après chaque série de manipulations, l'oléfine 2 séparée du catalysat par chromatographie préparative, a été dégradée par une réaction de SCHMIDT.

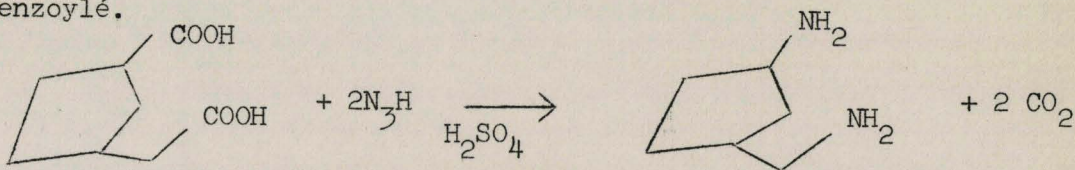
I - REACTIONS UTILISEES -
METHODES DE MESURE

L'oléfine est oxydée par ozonolyse jusqu'à l'obtention du diacide (16).



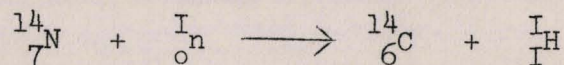
L'acide carboxy 3 cyclopentane acétique recristallisé dans le benzène jusqu'à point de fusion constant, est ensuite transformé en diamine par réaction de SCHMIDT (17-18).

Au cours de cette réaction, deux carbones de l'oléfine se transforment en CO_2 , dont on peut facilement mesurer l'activité ; la diamine qui contient les six autres atomes de carbone est transformée en dérivé dibenzoylé.



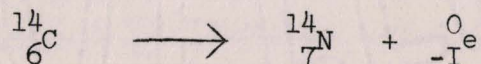
METHODE DE MESURE -a) Le carbone $^{14}_6\text{C}$.

Le carbone radioactif utilisé en chimie comme traceur résulte de la réaction nucléaire artificielle :



analogue à la réaction de formation de l'isotope naturel dans l'atmosphère sous l'influence des rayons cosmiques.

Sa désintégration se produit avec émission d'électrons :



Sa période de désintégration est de 5700 ans.

b) Appareil de mesure.

Il est constitué de deux parties : une chambre d'ionisation et un électromètre. La chambre d'ionisation est en fait un condensateur où règne un champ électrostatique créé par une différence de potentiel continue de 180 V. Le rayonnement émis par la désintégration du radio-carbone ionise le gaz entre les électrodes et lui communique ainsi une conductivité proportionnelle au nombre d'ions formés, donc à l'intensité du rayonnement, pourvu que l'on prenne la précaution de la remplir toujours du même nombre de molécules.

Le courant qui passe entre les électrodes est mesuré par un électromètre à condensateur vibrant, type Cary-Loenco, qui substitue la mesure d'un potentiel variable à celle d'une charge électrique. L'électromètre est couplé à un enregistreur PHILIPS, type PR 2500/00, dont le déplacement de l'aiguille déclenche et arrête un chronomètre au dixième de seconde entre deux ordonnées constantes.

On en déduit la vitesse de charge, c'est-à-dire la vitesse de déplacement de l'aiguille qui est proportionnelle à l'activité.

c) Bruit de fond.

Malgré les six rinçages au CO_2 inactif entre les mesures, la chambre conserve une activité que l'on détermine par la vitesse de charge après l'avoir remplie de CO_2 inactif. Le bruit de fond se retranche de la

vitesse de charge mesurée après une combustion de produit radioactif.

d) Facteur de calibration.

Bien que la valeur absolue des activités ne soit pas nécessaire pour les calculs, il est utile, ne serait-ce que pour des raisons de sécurité, de la connaître.

Une substance d'activité connue permet de déterminer le facteur de proportionnalité entre l'activité et la vitesse de charge.

Vitesse de charge x facteur de calibration = activité.

e) Activité spécifique.

Le nombre de désintégrations par seconde (1 Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde) est proportionnel au nombre de molécules activées dans la chambre (réaction d'ordre I) donc à la masse de substance considérée que l'on pèse sur une balance de précision type Sartorius, d'où une activité spécifique molaire :

$$\text{Activité spécifique} = \frac{\text{Activité} \times \text{masse molaire}}{\text{Masse de substance}}$$

f) Combustion.

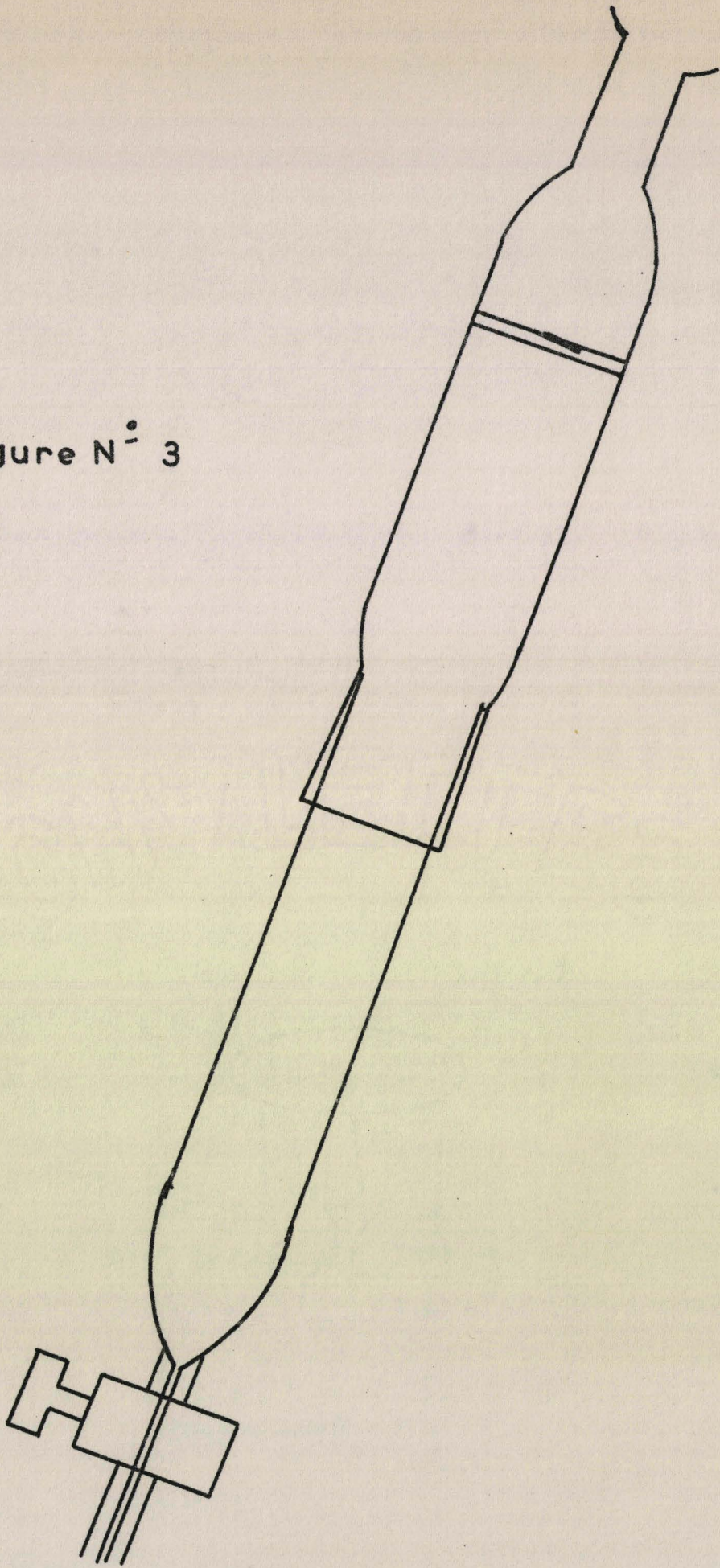
La substance radioactive dont on veut déterminer l'activité est introduite dans la chambre sous forme de dioxyde de carbone. Cette transformation peut se faire de plusieurs façons :

- Par combustion à la grille.

La combustion est effectuée dans ce cas sur une microgrille Hermann Moritz constituée essentiellement par un tube de quartz traversant deux fours dont l'un est mobile. Le produit est introduit entre les fours dans une nacelle de platine. Le four mobile est mis en route et vient la recouvrir progressivement tandis que la température s'élève. La combustion proprement dite a lieu sur du quartz pilé (26-29 Afnor) dans le four fixe dont la température est depuis le début de l'opération à 800°C . Le CO_2 produit est aspiré à la sortie du tube dans la chambre d'ionisation préalablement évacuée ($7 \cdot 10^{-3}$ mmHg).

Un courant d'oxygène assure le transport des vapeurs, leur combustion et le rinçage du four.

Figure N^o 3



BUS
LILLE

La différence de pression entre la chambre d'ionisation et l'arrivée d'oxygène est indiquée par un manomètre à mercure qui permet essentiellement de connaître l'état de remplissage de la chambre.

Suivant les produits à brûler, on ajuste le programme de chauffe du four mobile, sa vitesse de déplacement, le débit d'oxygène et la position de la nacelle.

- Par décomposition du carbonate de baryum (26).

Ce dernier ne pouvant pas être brûlé dans la grille, il est introduit dans la chambre d'ionisation après attaque à l'acide sulfurique concentré dans l'appareil représenté sur la figure n°3.

L'acide sulfurique, aspiré par le vide à travers le robinet capillaire, vient recouvrir une masse connue de $BaCO_3$ déposée sur un tampon de laine de verre à la base du tube.

Quand l'effervescence prend fin, on chauffe légèrement l'acide sulfurique avec un microbec jusqu'à dissolution complète du sulfate de baryum, puis on rince l'appareil en faisant entrer de l'air par le robinet.

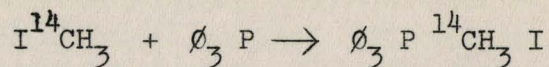
Un tampon de laine de verre imbibé d'acide sulfurique est déposé sur le verre fritté supérieur pour arrêter d'éventuelles traces de $BaCO_3$ entraînées par le courant d'air.

II - PREPARATION DES OLEFINES A ISOMERISER

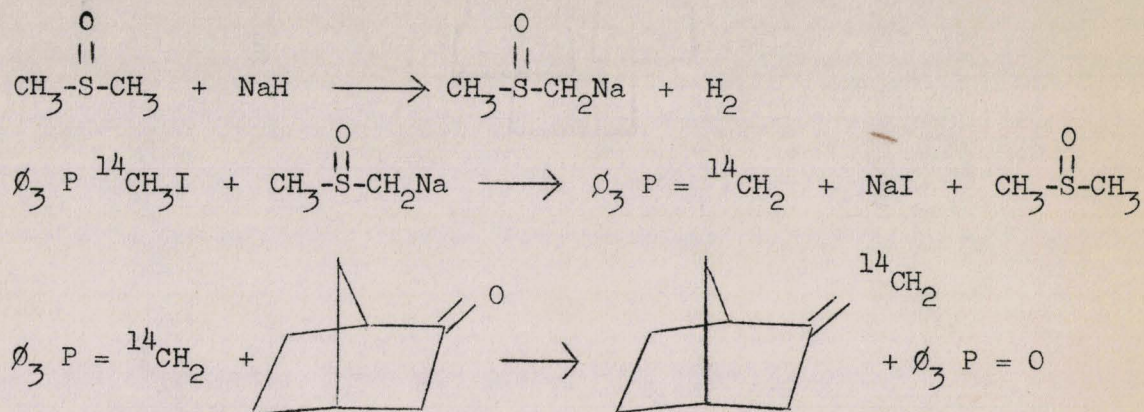
1.- PREPARATION PAR LA METHODE DE WITTIG (6-7).

Le norcamphène a été préparé par la méthode de WITTIG à partir du norcamphène.

La marque est introduite sous forme d'iodure de méthyle marqué $I^{14}C H_3$, transformé en iodure de triphényl méthyl phosphonium :



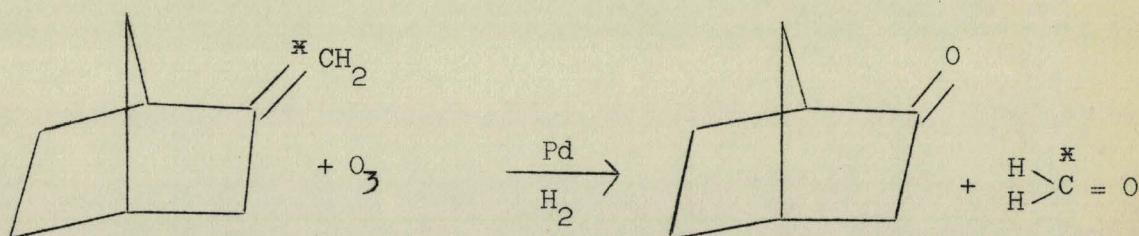
La réaction est effectuée dans le diméthylsulfoxyde, en présence d'hydrure de sodium :



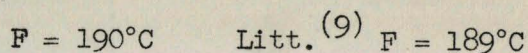
La pureté du norcamphène obtenu est de 91 %, mais dans nos conditions, les rendements n'ont jamais été supérieurs à 36 %, alors que la littérature⁽⁶⁻⁷⁾ donne des rendements de 50 à 60 %. Il a été montré ultérieurement que ces résultats étaient dûs à un défaut de pureté du DMSO : des rendements analogues à ceux de la littérature ont été obtenus avec un solvant mis à reflux sur CaH_2 pendant plusieurs jours avant d'être distillé et conservé sur CaH_2 .

L'activité de l'oléfine ainsi préparée a été mesurée par combustion du nitrosochlorure ($F = 155^\circ\text{C}$).

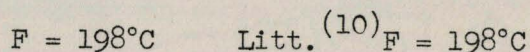
D'autre part, la synthèse a été vérifiée en effectuant sur le norcamphène radioactif une ozonolyse réductrice selon le schéma :



Toute l'activité doit se trouver dans le formol que l'on transforme en dimédone :



alors que le norcamphre, transformé en sa semicarbazone⁽¹¹⁾ doit être inactif :



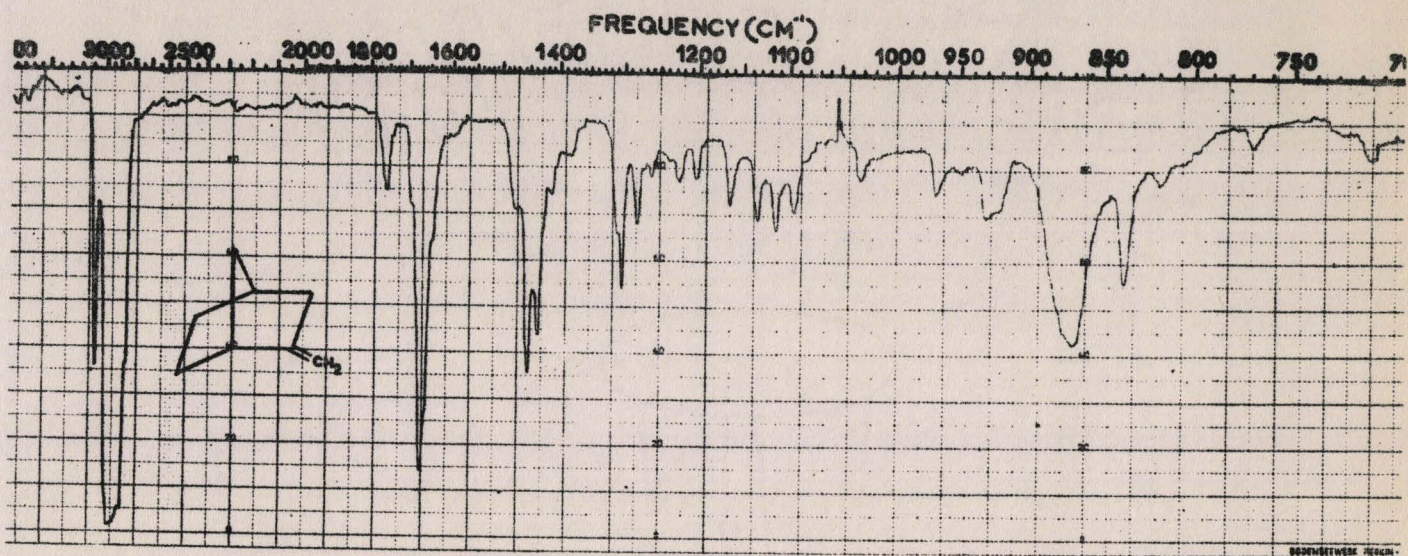
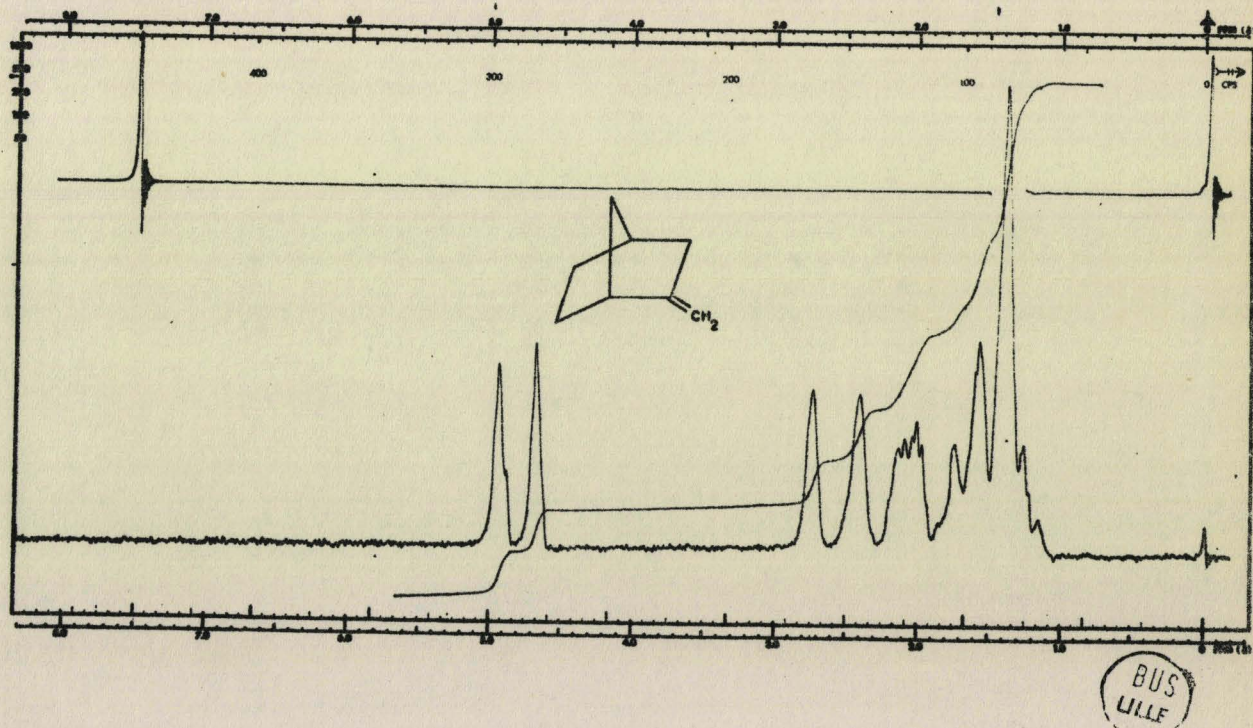


Figure N° 4



2.- RESULTATS RADIOACTIFS.

Plusieurs manipulations ont été faites, n'ayant pas toutes les mêmes rendements : par exemple, sur 3 mCi d'iodure de méthyle engagés dans une manipulation sur 1/5 de mole, 7g de norcamphène ont été obtenus, soit un rendement de 32 %.

Après dilution exactement mesurée, l'activité a été amenée à 0,119 mCi.mole⁻¹.

La semicarbazone du norcamphène d'ozonolyse a une activité de :

$$\begin{aligned} &0,0005 \text{ mCi.mole}^{-1} \\ &0,002 \text{ mCi.mole}^{-1} \end{aligned}$$

activité comparable au bruit de fond de la chambre d'ionisation; quand la dimédone de formol a une activité de :

$$\begin{aligned} &0,116 \text{ mCi.mole}^{-1} \\ &0,118 \text{ mCi.mole}^{-1} \end{aligned}$$

En conséquence, ces mesures ont vérifié que toute l'activité se trouvait bien sur le carbone du méthylène.

Pour réaliser les isomérisations préparatives, un norcamphène de synthèse à 11 mCi.mole⁻¹ a été dilué par du norcamphène dit "de rinçage" d'activité inférieure et de l'hydrocarbure inactif. Ceci a donné 14g d'oléfine à 5,507 mCi.mole⁻¹.

III - I S O M E R I S A T I O N

Les isomérisations se font dans l'appareillage décrit dans la première partie. Les conditions opératoires ont été soigneusement recherchées auparavant avec du norcamphène inactif, afin de ne pas avoir de surprises dues à l'activité du catalyseur qui diffère d'une préparation à l'autre.

1.- PREMIERE ISOMERISATION.

Le norcamphène utilisé a une activité de 0,143 mCi.mole⁻¹. L'isomérisation a été menée à un taux de conversion élevé de façon à obtenir un bon rendement en oléfine 2, dans les conditions suivantes :

- Catalyseur : 15g.
- T[°]injection : 250°C.

- T° réaction : 280°C .
- P partielle de norcamphène : $0,75$ atmosphère.
- v_1 : $12\text{cc}\cdot\text{heure}^{-1}$.

L'isomérisat qui représente 31% de la réaction contient 7% de norcamphène, 13% d'oléfine 2 et 43% d'oléfine 3, le complément à 100% étant constitué par les oléfines et les hydrocarbures saturés de la série du bicyclo (2-2-1) heptane.

La composition de l'isomérisat se prête bien à une séparation par chromatographie préparative en injection automatique, et les résultats de cette séparation ont été portés dans le tableau ci-dessous :

Tableau n°2 .

Oléfine	Composition	Récupéré	Pureté	Rendement	Activité
1	7 %	0,75g	impur	72 %)	0,143 mCi.mole ⁻¹
2	13 %	0,65g	93,3	32 %)	
3	43 %	2,58g	98,7	40 %)	

2.- DEUXIEME ISOMERISATION.

Le norcamphène utilisé est celui dont la synthèse a été décrite précédemment, d'activité voisine de $5,5$ mCi mole⁻¹, les conditions de cette isomérisation ont été plus douces, c'est-à-dire de façon telle qu'il reste plus de 50% de norcamphène dans le catalysat. Ces conditions ont été les suivantes :

- Catalyseur : 10g .
- T° injection : 200°C .
- T° réaction : 220°C .
- P partielle de norcamphène : $0,5$ atm.
- v_1 : 10 cc.heure⁻¹.

L'isomérisat contient alors : 60 % de norcamphène.

2 % d'oléfine 2.

1 % d'oléfine 3.

et la réaction a un rendement de 35 % en monomères.

Avant d'entreprendre et pour améliorer la séparation du mélange par chromatographie préparative, nous avons dilué les isomères 2 et 3.

Le norcamphène de départ était d'environ $5,5 \text{ mCi.mole}^{-1}$. Les deux isomères ont donc également cette activité. Nous avons dilué l'oléfine 3 environ dix fois, et l'oléfine 2 environ 5 fois. Après dilution, le mélange d'isomères a la composition et les activités suivantes :

Oléfine	1	2	3
Pourcentage	45,7	8,8	5,7
Activité mCi.mole^{-1}	5,5	1,1	0,55

Les constituants ci-dessus sont isolés du mélange par chromatographie préparative et on obtient les résultats suivants :

Tableau n° 3.

Oléfine	Composition	Récupéré	Pureté	Rendement	Act. Théor. mCi.mole^{-1}
1	45,7	1,47g	99,7 %	58 %	5
2	8,8	0,34g	97,2 %	70 %	1
3	5,7	0,23g	85,2 %	71 %	0,5

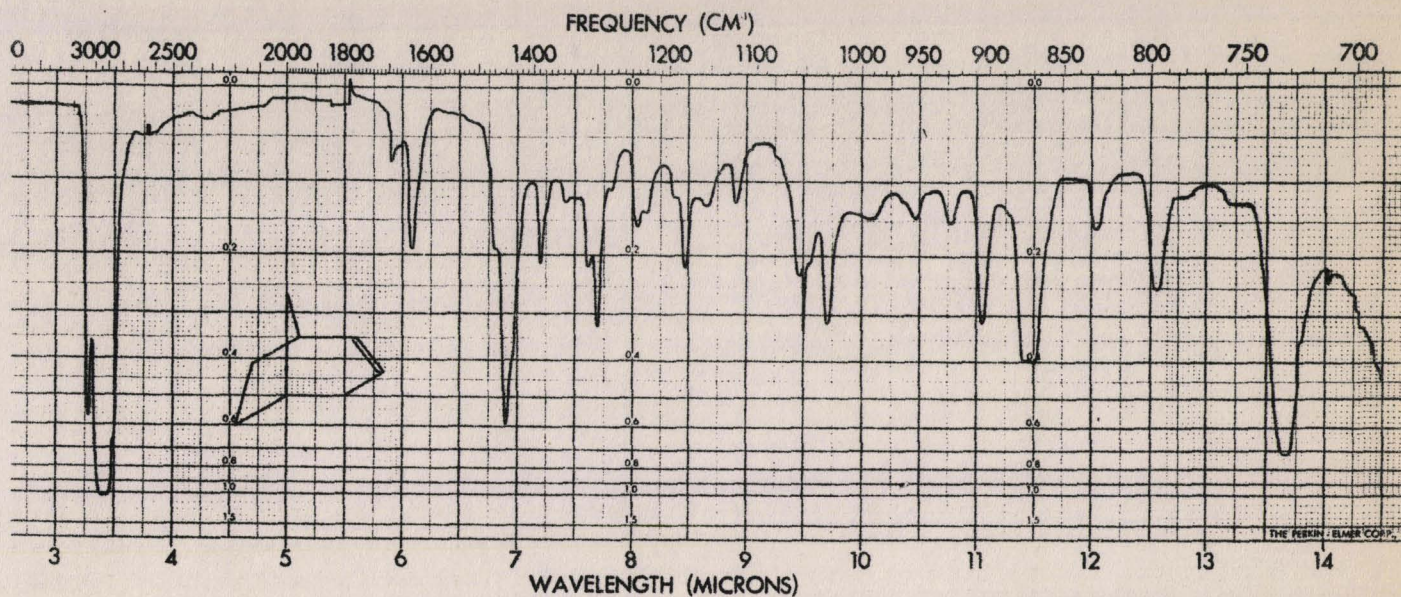
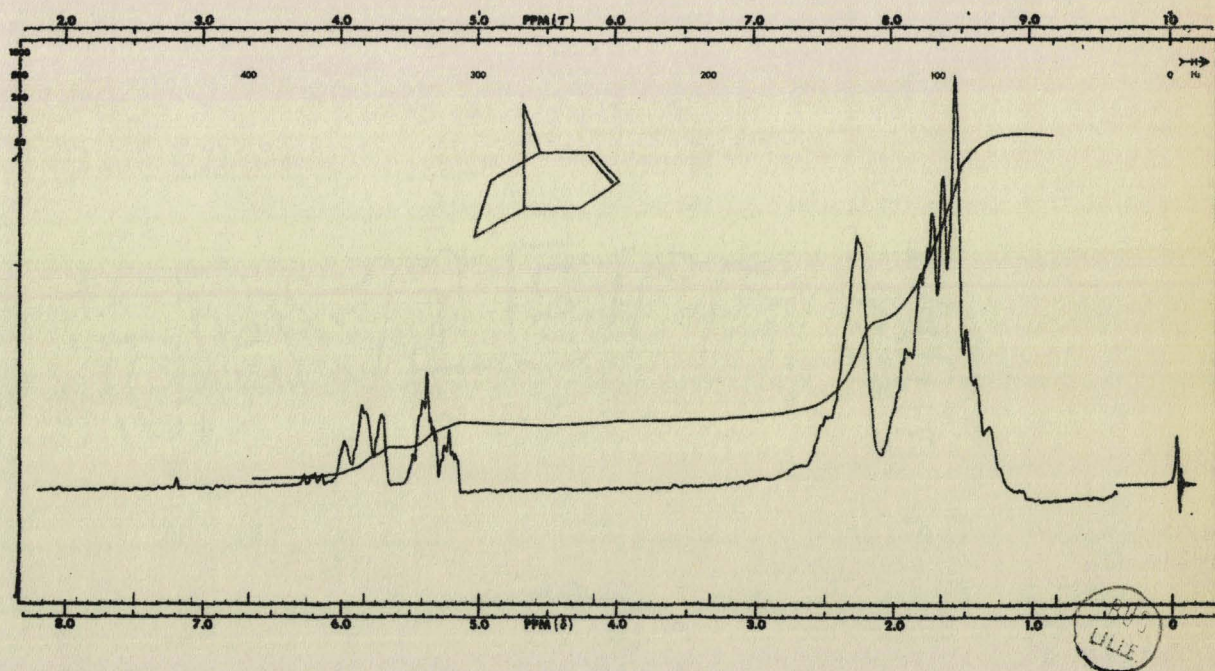


Figure N^o 5



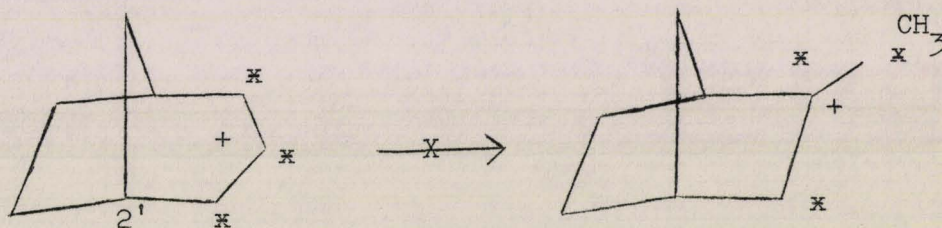
L'oléfine 2 a été à nouveau diluée avant d'être dégradée.

Après les deux séparations, les spectres I R et R M N de l'oléfine 2 ont été enregistrés (Figure n°5).

3.- DEGRADATION DU NORCAMPHENE RECUPERE.

Nous avons vérifié par ozonolyse, et analyse du formol et du norcamphre que le norcamphène récupéré après isomérisation était identique à l'hydrocarbure initial.

La semicarbazone du norcamphre est inactive et ce premier résultat montre que dans les conditions expérimentales utilisées, l'isomérisation du norcamphène n'est pas réversible :



et que le réarrangement observé dans le bicyclo (3-2-1) octène 2 se produit pendant ou après la formation du carbocation 2'.

IV - DEGRADATION DU BICYCLO (3-2-1) OCTENE 2

1.- OBTENTION DE L'ACIDE CARBOXY-3 CYCLOPENTANE ACETIQUE.

Deux méthodes ont été mises au point mais une seule retenue :

- Passage par le diol.
- Ozonolyse oxydante.

La première méthode consiste à oxyder l'oléfine 2 par l'acide formique et l'eau oxygénée à 35 %⁽¹²⁾ jusqu'à l'obtention du diol F = 244-46°C. Le diol est alors lui même oxydé par le permanganate⁽¹³⁾ et l'acide recristallisé à un point de fusion F = 137°C, Litt.⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ F = 139,5°C.

Cette première méthode a été abandonnée au profit de l'ozonolyse en raison de son faible rendement : 11 %.

La seconde méthode consiste à ozoniser l'oléfine 2 et à oxyder l'ozonide par l'acide performique⁽¹⁶⁾.

Les rendements varient entre 45 et 60 %.

a) Diacide provenant de la première isomérisation.

Après de nombreuses recristallisations le point de fusion a été amené à $F = 138-9^{\circ}\text{C}$, mais le rendement est faible $R_t = 28 \%$ en raison des difficultés à l'obtenir pur.

Son activité a été déterminée par combustion : $0,143 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

b) Diacide provenant de la deuxième isomérisation.

Après trois recristallisations et filtration à chaud, le diacide récupéré avec un rendement de 60% a pour point de fusion $F = 138-9^{\circ}\text{C}$.

Son activité a été déterminée par combustion : $0,079 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

2.- REACTION DE SCHMIDT (17).

Elle consiste à faire agir sur le diacide une solution N d'acide azohydrique N_3H en milieu sulfurique concentré. Dans ces conditions, l'acide carboxy-3 cyclopentane acétique se décarboxyle complètement et se transforme en diamine.

La réaction se fait en milieu fermé, sous courant d'azote ; le dioxyde de carbone est recueilli dans des pièges contenant une solution saturée de baryte décarbonatée. A la fin de la réaction on récupère le carbonate de baryum formé en veillant à rester à l'abri de l'air. Le rendement en BaCO_3 varie entre 70 et 80% .

La diamine reste dans le ballon de réaction sous forme de sulfate de méthylèneammonium-3 cyclopentylammonium, en solution dans le chloroforme. On extrait la solution chloroformique à l'eau, les extraits aqueux sont rendus basiques, distillés et recueillis dans une solution chlorhydrique 2N. Après évaporation sous vide on recueille la diamine sous forme de son chlorhydrate $R_t=80-100 \%$.

Le chlorhydrate ne pouvant être utilisé pour la combustion, on a essayé de cristalliser un dérivé organique de la diamine : phénulthiourée, oxalate, picrate⁽²⁷⁾ et complexe stanneux⁽²⁰⁾ ont été abandonnés au profit du dérivé dibenzoylé⁽¹⁸⁻²¹⁾ obtenu avec un rendement meilleur, quoiqu'en-core faible : $10-20 \%$.

3.- RESULTATS RADIOACTIFS.a) Première isomérisation.

L'activité mesurée du diacide est de $0,143 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

Après réaction de SCHMIDT, le dérivé dibenzoylé de la diamine est recristallisé jusqu'à pureté convenable $F = 182^\circ\text{C}$.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau n°4.

Produit	Activité mCi.mole^{-1}	Pourcentage d'activité dans la mole.
Ba CO_3	0,0152	21,4 %
	0,0154	
Diamide	0,107	74,8 %
	0,107	

Le bilan radioactif est de 96,2 %, les 4 % de différence sont attribués au BaCO_3 , comme il sera montré ultérieurement. ROBERTS (18) a d'ailleurs attribué également au BaCO_3 les déficits dans ses bilans radioactifs.

b) Deuxième isomérisation.

L'activité mesurée du diacide est de $0,079 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

Le dérivé dibenzoylé de la diamine est recristallisé jusqu'à pureté convenable $F = 182^\circ\text{C}$.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Tableau n°5.

Produit	Activité mCi.mole^{-1}	Pourcentage d'activité dans la mole.
Ba CO_3	0,0082	20,6 %
	0,0078	19,6 %
Diamide	0,0605	76,3 %
	0,0600	75,6 %

Ici aussi le bilan radioactif est voisin de 96 %.

Conclusion.

Ce début de dégradation montre que la marque initiale introduite sur le méthylène dans les molécules de norcamphène a été distribuée sur toute la molécule dans l'oléfine 2 et ceci de la même façon, quel que soit le taux d'isomérisation.

A partir de ces constatations, nous pouvons dire que les carboniums secondaires formés 4 et 5 s'isomérisent plus vite qu'ils ne se désorbent en oléfine.

--oo O oo--

3ème PARTIE

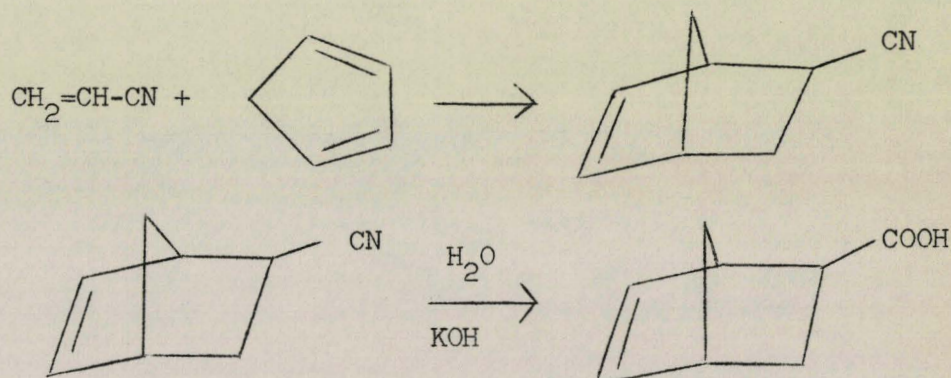
Le squelette (3-2-1) octanique peut être aussi obtenu à partir du squelette (2-2-1) heptanique, par déshydratation de l'hydroxyméthylène-2 bicyclo (2-2-1) heptane⁽²²⁾ qui donne l'oléfine 2 (87 %) accompagnée de l'oléfine 3 (10 %), du norcamphène (2,5 %) et de 0,5 % de méthyl-2 bicyclo (2-2-1) heptène 2.

Les méthodes de dégradation utilisées dans la deuxième partie permettront de connaître la répartition de la marque dans l'oléfine 2 au cours de cette réaction.

I - PREPARATION DE L'HYDROXYMETHYLENE ¹⁴C-2
BICYCLO (2-2-1) HEPTANE

La marque sur le carbone portant le groupement hydroxyle a été introduite sous forme d'acrylonitrile marqué sur le groupement nitrile⁽²³⁾. Celui-ci est préparé à partir de cyanure de potassium marqué, qui, par réaction avec l'oxyde d'éthylène conduit à l'hydracrylonitrile, ce dernier étant déshydraté à haute température (200°C) en présence de carbonate basique de magnésium.

La synthèse se fait suivant le schéma (24-25)



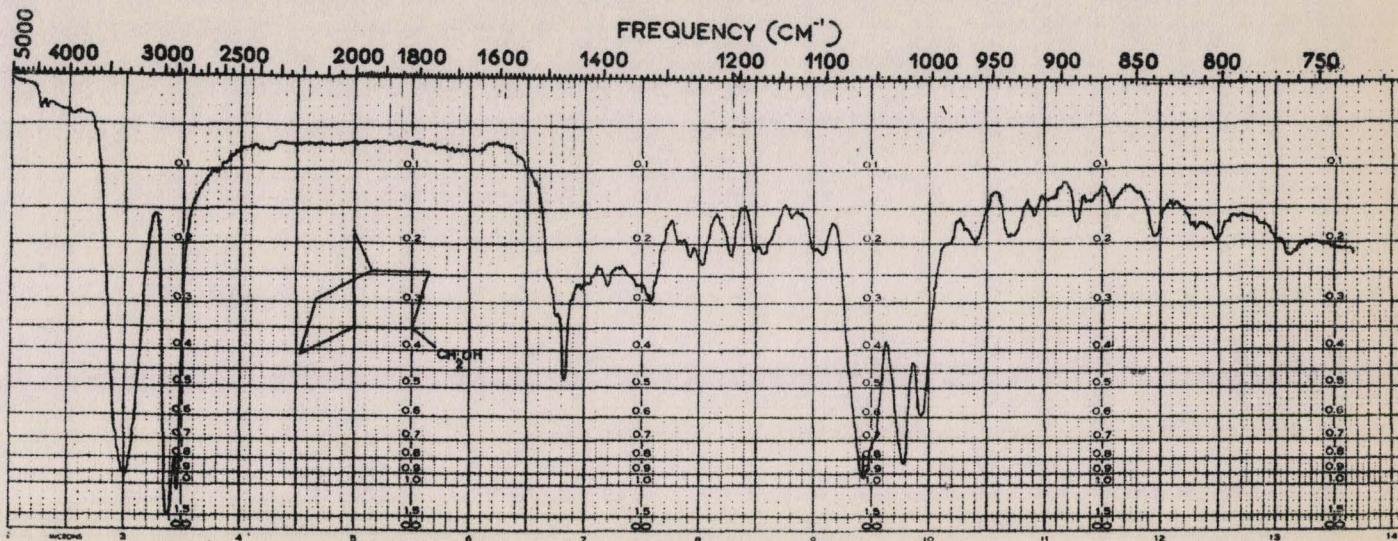
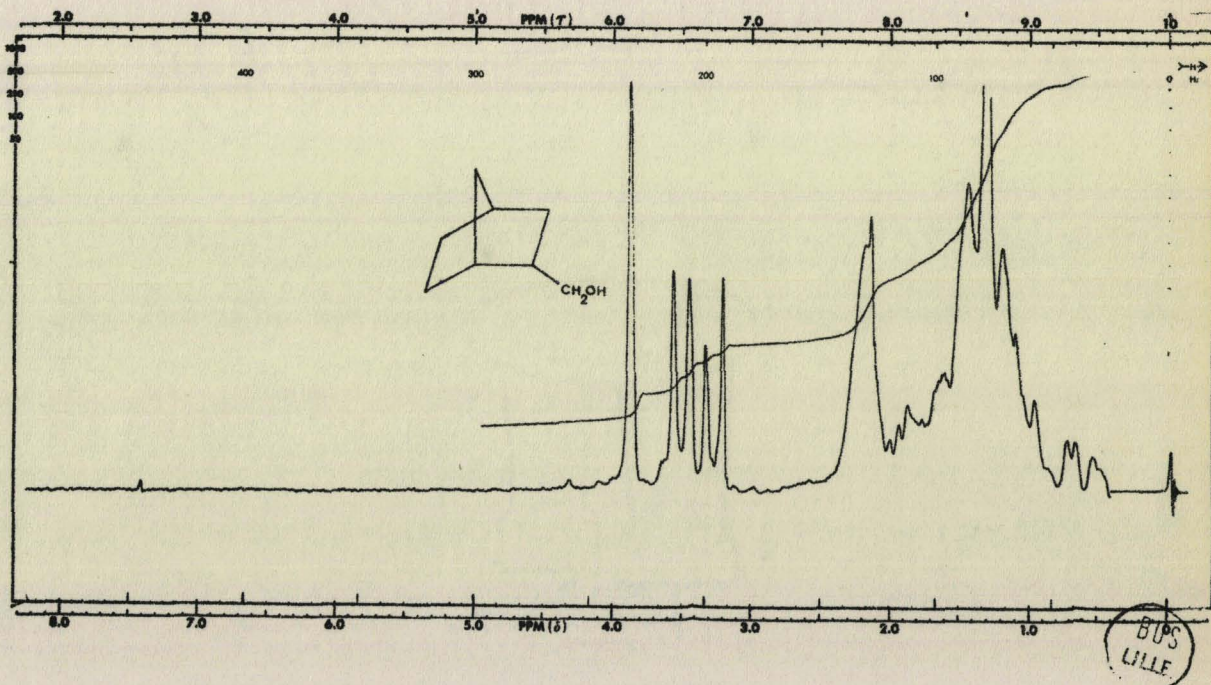
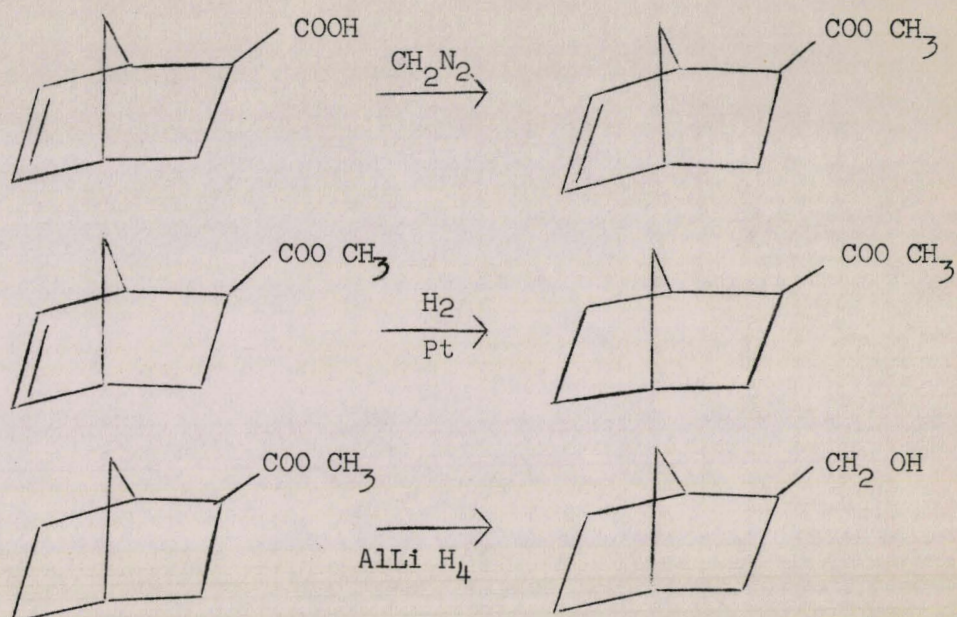


Figure N° 6





Une synthèse diénique entre acrylonitrile et cyclopentadiène conduit à un mélange endo-exo (58-42 %) du nitrile insaturé : cyano-2 bicyclo (2-2-1) heptène-5 $\text{Eb}_{10} = 76-82^\circ\text{C}$, $\text{Rt} = 72\%$.

Par hydrolyse en milieu basique on obtient l'acide correspondant carboxy-2 bicyclo (2-2-1) heptène-5. Celui-ci est estérifié par le diazométhane en solution étherée, l'ester méthylique est récupéré avec un rendement de 75 % par rapport au nitrile $\text{Eb}_{10} = 70-2^\circ\text{C}$.

Ce carboxyméthyl-2 bicyclo (2-2-1) heptène-5 est hydrogéné en présence de platine d'Adams. Après distillation, on récupère l'ester saturé avec un rendement de 89 %. $\text{Eb}_{10} = 76-8^\circ\text{C}$.

Le carboxyméthyl-2 bicyclo (2-2-1) heptane est enfin réduit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium avec un rendement de 90 %. $\text{Eb}_{25} = 108-110^\circ\text{C}$.

Le rendement global de la préparation est de 33 %.

Pour chacune de ces étapes, les spectres I.R et R.M.N. ont été enregistrés et la figure n° 6 présente ceux de l'alcool.

Celui-ci a une activité spécifique de $1,27 \text{ mCi.mole}^{-1}$ mesurée sur le dinitro benzoate $F = 86^\circ\text{C}$.

Après dilution, on devrait avoir un alcool de $0,115 \text{ mCi.mole}^{-1}$ sans compter l'activité de l'alcool de lavage ajouté.

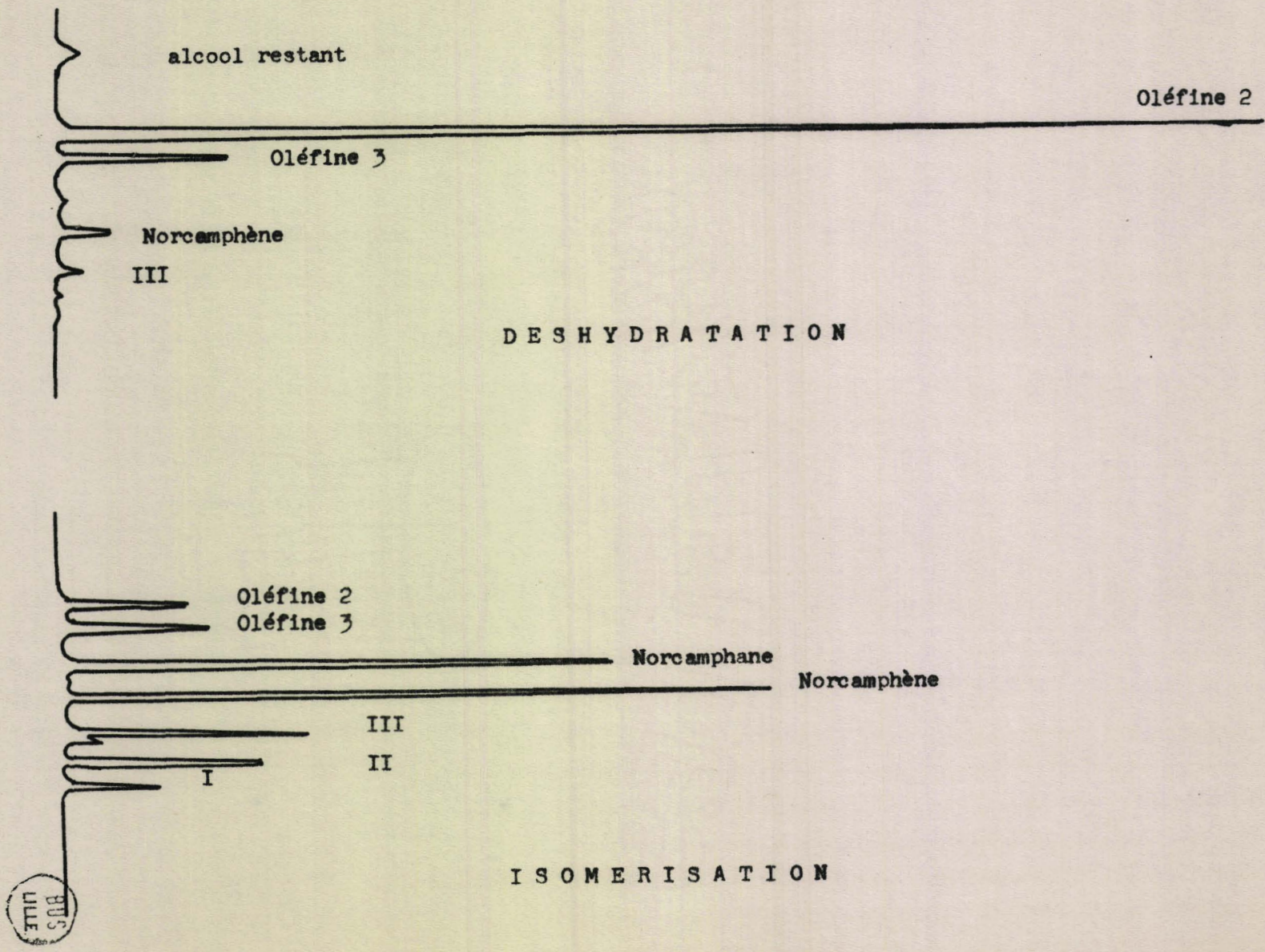


Figure N° 7

II - DESHYDRATATION

La deshydratation⁽²²⁾ de l'hydroxyméthylène-2 bicyclo (2-2-1) heptane conduit à un mélange beaucoup moins complexe que l'isomérisation de l'oléfine correspondante. Sur les chromatogrammes (figure n°7) on peut comparer les deux manipulations : dans la déshydratation, les isomères de la série (2-2-1) heptanique sont pratiquement inexistantes, de même le norcamphène et le norcamphane ; seules apparaissent les oléfines 2 et 3.

La déshydratation a été réalisée en présence d'acide phosphorique, avec un rendement de 60 à 70 %. Dans ces conditions, le pourcentage en isomère 2 dans le mélange d'oléfines obtenu varie de 80 à 90 %.

L'oléfine 2 purifiée par passage en chromatographie préparative est obtenue avec une pureté de 99,3 %.

Les spectres I.R. et R.M.N. de l'oléfine purifiée ont été enregistrés : ils sont analogues à ceux du produit 2 obtenu par isomérisation.

III - DEGRADATION DU BICYCLO (3-2-1) OCTENE - 2

L'hydrocarbure obtenu est dégradé par les méthodes décrites dans la deuxième partie.

1.- L'ACIDE CARBOXY-3 CYCLOPENTANE ACETIQUE.

Le diacide obtenu par ozonolyse a un point de fusion $F = 138-9^{\circ}\text{C}$ après purification, et une activité de $0,124 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

Il est à noter que cette valeur diffère quelque peu de celle attendue, calculée d'après l'activité du dinitrobenzoate de l'alcool de départ. Ceci est dû au fait que l'alcool a été dilué non seulement avec de l'alcool inactif, mais aussi avec de l'alcool dit "de lavage". L'activité récupérée par celui-ci est donc de $0,010 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

2.- REACTION DE SCHMIDT : RESULTATS QUANTITATIFS ET RADIOACTIFS.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau n°6.

Produit	Rendements	Activité mCi. mole ⁻¹	Pourcentage d'activité.
Ba CO ₃	82 %	0,0161	25,8 %
	85 %	0,0160	25,8 %
Diamine	92 %	0,0846	68,2 %
	80 %	0,0836	67,4 %

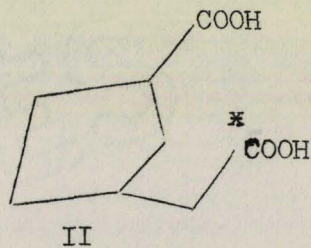
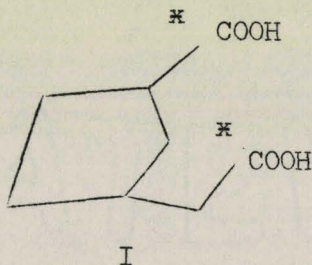
Le bilan radioactif est ici de 94 et 93,2 %.

IV - ANOMALIES DE LA REACTION DE SCHMIDT

Nous avons vu que pour chaque réaction de SCHMIDT faite sur un diacide radioactif, le bilan de radioactivité présente un déficit de 4 à 6 %. Ceci n'est pas spécifique à nos manipulations : ROBERTS⁽¹⁸⁾ l'a également signalé et ses erreurs sont du même ordre.

Si l'on attribue ce déficit seulement au BaCO₃, on peut l'exprimer en erreur relative, cela représente de 16 à 24 % de la valeur en radioactivité du BaCO₃.

Des réactions de SCHMIDT ont été faites sur des diacides spécifiquement marqués sur les carboxyles, préparés au laboratoire. :



Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Produit	Activité mCi.mole ⁻¹	Pourcentage
Acide I	0,168	79 %
BaCO ₃	0,067	
Diamine	0	
Acide II	0,219	82 %
BaCO ₃	0,090	
Diamine	0	

Ici encore on voit que le bilan radioactif présente un déficit, voisin cette fois de 20 % pour les deux cas. Or, en ce qui concerne les deux acides, l'erreur ne peut provenir que du BaCO₃, puisque la marque se trouve exclusivement sur les groupements carboxyliques. On se rend compte alors que pour chaque réaction de SCHMIDT, l'erreur relative est toujours la même.

L'éventualité de la formation d'un azoture de baryum a été soulevée et plusieurs manipulations ont été faites, sans acide, pour vérifier cette éventualité.

Une première série de réactions de SCHMIDT, effectuées sans piège à permanganate, ont donné un abondant précipité dans les pièges à baryte ; celui-ci représentant 30 % en poids du précipité de BaCO₃ obtenu dans des conditions identiques à partir d'lg de diacide.

La seconde série de manipulations, effectuées avec pièges à permanganate, ont troublé la baryte ; ce précipité représente 3 à 5 % en poids du BaCO₃ obtenu dans des conditions identiques avec le diacide.

On peut donc dire que l'azoture de baryum formé provoque une erreur dans le bilan radioactif, mais sa contribution n'est cependant pas suffisante pour expliquer le déficit de 20 %.

4ème PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

Analyse des produits.

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 squalène. Les conditions de travail sont en général :

- Température de la colonne : 70°C.
- Pression d'azote : 0,7 Kg/cm².
- Débit d'azote dans la colonne : 3,5 cm³/mn.
- Injection : 0,3 µl.

La composition des mélanges est calculée en faisant le produit des hauteurs de pics par leur 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 spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle : 21.

Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian modèle : A 60.

Ière PARTIEI - PREPARATION DU METHYLENE - 2 BICYCLO
(2-2-1) HEPTANE

Nous ne décrivons pas ici cette synthèse qui est connue (2).

II - PREPARATION DU CATALYSEUR $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ (1).

Dans une capsule en porcelaine, on introduit 75g de KIESELGUHR, qualité 240. On ajoute lentement et en mélangeant 350g d'acide orthophosphorique 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 31-33 Afnor).

III - ISOMERISATIONS

Les premières isomérisations ont été réalisées avec 15g de catalyseur. La pression partielle de l'hydrocarbure a été maintenue à 0,87 atm. Le tableau ci-dessous donne les compositions pour chaque vitesse d'injection, et les rendements après distillation et élimination des polymères.
Tableau n°7.

V.Inj.cm ³ .h ⁻¹	45	30	22,5	12	9	45
Norcamphène	51	43	40	15	9,4	52,3
Norcamphane	12	20	25	56	53,1	8,4
Oléfine 3	1,6	3,3	3,6	8,2	17	2
Oléfine 2	3	6,2	6,4	9,9	12,9	3,9
Rendement	88	73	52	48	60	80

La deuxième série d'isomérisations a été réalisée avec 15g de catalyseur.

La pression partielle de l'hydrocarbure a été maintenue à 0,5 atm. Le tableau ci-dessous donne les compositions pour chaque vitesse d'injection, et les rendements après distillation.

N.B. Pour les deux séries, les chiffres indiqués sont les moyennes de plusieurs essais effectués à chaque vitesse. Nous avons d'ailleurs mis dans chaque tableau un exemple de manipulation refaite ultérieurement.

Tableau n°8.

V.Inj.cm ³ .h ⁻¹	60	45	30	22,5	12	9	6	4,5	3,75	2	9
Norcamphène	61	57,8	55	52	42	34,2	16,4	14,2	14,2	10	35,5
Norcamphane	2,2	4	4,8	8,4	18,6	26,2	42	48,2	48,4	62,5	23,4
Oléfine 3	0,4	0,7	1,2	1,9	5	7,5	14,4	14,9	15,8	18,8	7
Oléfine 2	1,6	2,5	3,6	4,8	8,2	11,6	13,6	11,1	11	7,7	10,8
Rendement	90	86	90	90	73	70	66	51	37	31	67

--oo 0 oo--

2ème PARTIEI - PREPARATION DU NORCAMPHENE ¹⁴C PAR LA
METHODE DE WITTIG1.- PREPARATION DE L'IODURE DE TRIPHENYL METHYL PHOSPHONIUM.

Dans un tricol à haut détachable, on introduit 0,1 mole de triphénylphosphine et un excès de 10 %. On ajoute 0,1 mole d'iodure de méthyle dissous 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 trois jours. On lave le sel avec du benzène chaud puis froid. On récupère 37,7 g de sel F = 188°C, Rt = 93 %.

2.- REACTION DE WITTIG.

Dans un tricol de 500cc, on introduit 0,1 mole d'hydrure de sodium, soit 4,8g de suspension à 50 %, après avoir purgé à l'azote. On lave l'hydrure trois ou quatre 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 60 à 70cc de diméthylsulfoxyde préalablement séché et distillé sur CaH₂. On chauffe à 80-90°C au bain marie jusqu'à ce que tout l'hydrure soit dissous et forme un liquide de couleur verdâtre. On refroidit dans la glace et on ajoute l'iodure de triphénylméthylphosphonium. Une fois l'addition terminée, on rince les parois de l'introducteur de solide avec du diméthylsulfoxyde, le milieu prend une couleur moutarde. On agite pendant une heure à température ordinaire. On additionne 11g de norcamphre dissous dans le minimum de DMSO, 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 50cc d'eau. On extrait à l'hexane.

La phase hexanique est lavée avec un mélange 1/1 de DMSO-eau, et ensuite avec une solution saturée de NaCl. On sèche sur sulfate de magnésium, on chasse l'hexane et on distille $E_{b760} = 125^{\circ}\text{C}$.

On recueille 4,3g d'oléfine. $R_t = 36\%$ Pureté = 91 %.

Le rendement radioactif est plus faible : 24 %. En effet, le norcamphène obtenu n'a pas l'activité théorique calculée, la combustion d'un nitrosochlorure a donné son activité spécifique = $11,06 \text{ mCi.mole}^{-1}$.

L'oléfine est ensuite purifiée par chromatographie préparative : on l'obtient à 98 % de pureté.

. Spectres I.R. et R.M.N. : (figure n°4).

- Le spectre I.R. comporte les raies d'absorption du méthylène : $3095 - 1800 - 1410 - 1420 - 890 \text{ cm}^{-1}$.

- Le spectre R.M.N. présente à :

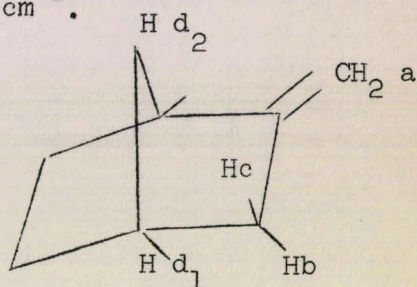
$\tau = 5,25$ doublet d'aire 2(a).

$\tau = 7,25$ un proton (d_2).

$\tau = 7,60$ un proton exo (c).

$\tau = 7,90$ un massif d'aire 2 ($b-d_1$).

$\tau = 8,65$ un massif d'aire 6 : protons du cycle cyclopentane.



3.- VERIFICATION DE L'EMPLACEMENT DE LA MARQUE.

1,97g de norcamphène marqué sont soumis à un courant d'ozone (3 % dans l'oxygène) dans l'acétate d'éthyle.

Le mélange, après passage de l'ozone, est additionné à 2g de catalyseur Pd sur CaCO_3 , préalablement hydrogéné, et soumis à l'hydrogénation à température ordinaire. Le rendement d'hydrogénation est de 80 %. On filtre le catalyseur, puis on évapore l'acétate d'éthyle et le formol sur colonne Vigreux.

- Le formol est récupéré :

Sous forme de trioxyméthylène sur les parois de l'évaporateur : on le solubilise dans l'eau.

Par extraction à l'eau de l'acétate d'éthyle distillé.

Le formol est cristallisé sous forme de dimédone, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool 25 %. $R_t = 45\%$, $F = 190^{\circ}\text{C}$.

Litt. ⁽⁹⁾ $F = 189^{\circ}\text{C}$.

- Le norcamphre est récupéré :

Par passage en chromatographie préparative du résidu de distillation, sur colonne silicone, à 155-160°C.

Le norcamphre est cristallisé sous forme de semicarbazone et purifié dans l'alcool 25 %. Rt = 30 %, F = 198°C. Litt. ⁽¹⁰⁾F = 198°C.

III - I S O M E R I S A T I O N D U N O R C A M P H E N E M A R Q U E

1.- PREMIERE ISOMERISATION.

On isomérisé à 280°C sur 15g de catalyseur, en injectant l'hydrocarbure à la vitesse de 10cc.h⁻¹, sa pression partielle étant de 0,75 atm. On injecte 49,76g de produit, on en recueille 37,7g soit 75 %. Après distillation, il reste 15,38g soit un rendement de 31 % en monomères. La composition de l'isomérisat et les résultats du passage en chromatographie préparative sont donnés dans la partie théorique de ce chapitre.

2.- DEUXIEME ISOMERISATION.

On isomérisé à 220°C sur 10g de catalyseur, en injectant l'hydrocarbure à la vitesse de 10cc.h⁻¹, sa pression partielle étant de 0,5 atm. On injecte 13,79g de produit, on en recueille 78 %, soit 11g. Après entraînement à la vapeur et séchage, il reste 4,78g soit un rendement de 35 % en monomères. La composition de l'isomérisat et les résultats du passage en chromatographie préparative sont donnés dans la partie théorique de ce chapitre.

3.- SPECTRES I.R. ET R.M.N. DU BICYCLO (3-2-1) OCTENE 2 (figure n°5).

Le spectre I.R. de l'oléfine 2 comporte des raies d'adsorption de la double liaison : 3030, 1630, 1300 cm⁻¹.

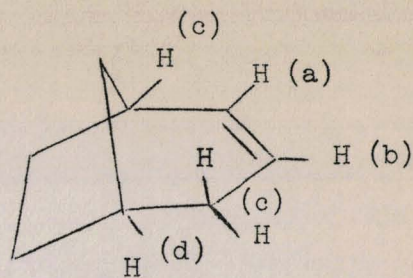
Le spectre de R.M.N. présente à :

$\tau = 4,13$ massif d'aire I (b).

$\tau = 4,68$ massif d'aire I (a).

$\tau = 7,72$ massif d'aire 4 (c-d).

$\tau = 8,33$ massif d'aire 6 (proton du cycle cyclopentane).



IV - DEGRADATION DE L'OLEFINE 2.

1.- ACIDE CARBOXY-3 CYCLOPENTANE ACETIQUE.

1g d'hydrocarbure 2 dissous dans du méthanol, est soumis à un passage d'oxygène ozonisé, d'une teneur de 67,8mg d'ozone à la minute. Cette opération effectuée, on évapore le méthanol, l'ozonide se présente sous forme d'une pâte lourde, incolore. L'oxydation se fait avec l'acide performique : 8,3cc d'acide formique et 4,7g d'eau oxygénée à 90 %. Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution de l'ozonide, la réaction se déclenche brutalement et elle nécessite l'emploi de bons réfrigérants ; puis on entretient un reflux pendant une heure. On évapore l'acide formique en excès et recristallise l'acide cis plusieurs fois dans le benzène. Rt = 46 %, F = 138-9°C.
Litt. ⁽¹⁴⁾F = 139,5°C.

2.- DIAMINE : METHYLENE AMINO-3 CYCLOPENTYLAMINE.

On dissous dans un ballon 0,425g de carboxy-3 cyclopentane acétique dans 10cc de chloroforme sec, et 12cc d'une solution N d'acide azo-thyrique. On additionne goutte à goutte 1,2cc d'acide sulfurique concentré et on maintient une nuit à 40°C en agitant. A mi-temps, on introduit à nouveau 6cc de solution d'acide azo-thyrique. Les vapeurs chloroformiques qui distillent en cours de manipulation sont arrêtées par deux barboteurs contenant une solution de permanganate de potassium. A la fin de la réaction, on ajoute de l'eau au contenu du ballon et on décante. La couche chloroformique est lavée à l'eau, les extraits aqueux sont rendus basiques, la diamine est entraînée à la vapeur : on effectue cet entraînement plusieurs fois jusqu'à sec et on recueille la diamine dans une solution chlorhydrique 2N. Le chlorhydrate de la diamine récupéré par évaporation de la solution précédente avec un rendement compris entre 90 et 100 %, est utilisé

pour la préparation du dérivé dibenzoylé de cette amine.

- Obtention du dibenzamide (18-21).

On mélange, en agitant continuellement :

- . 0,164g de chlorhydrate de la diamine.
- . 0,632g de chlorure de benzoyle.
- . 15cc de soude 10 %.

On agite énergiquement jusqu'à ce que l'odeur de chlorure de benzoyle ait disparu. A ce moment, la pâte initiale s'est transformée en paillettes. On filtre, lave à la soude 10 %, et à l'eau. On recristallise dans l'alcool 75 %. On recueille 0,058g de dibenzamide Rt = 20 %.

- Première isomérisation : F = 182°C.

	C	H	N
Anal. calc. %	74,53	6,83	8,69
Tr.	74,32	6,84	8,74

- Deuxième isomérisation : F = 182°C.

	C	H	N
Anal. calc. %	74,53	6,83	8,69
Tr.	74,38	7,06	8,73

3.- CARBONATE DE BARYUM.

L'anhydride carbonique qui se dégage est entraîné grâce à un bulle à bulle d'azote dans des barboteurs (figure n°8) contenant 400 cm³ d'une solution saturée de baryte décarbonatée. Avant de commencer la réaction et de remplir les pièges avec la baryte, on purge soigneusement l'appareil pendant plusieurs heures, de façon à éliminer toute trace de CO₂ atmosphérique. En fin de manipulation, le précipité de BaCO₃ est filtré à l'abri de l'air, lavé à l'eau bouillante, mis à reflux dans l'acétone et séché jusqu'à poids constant. On l'obtient avec un rendement allant de 70 à 80 %.

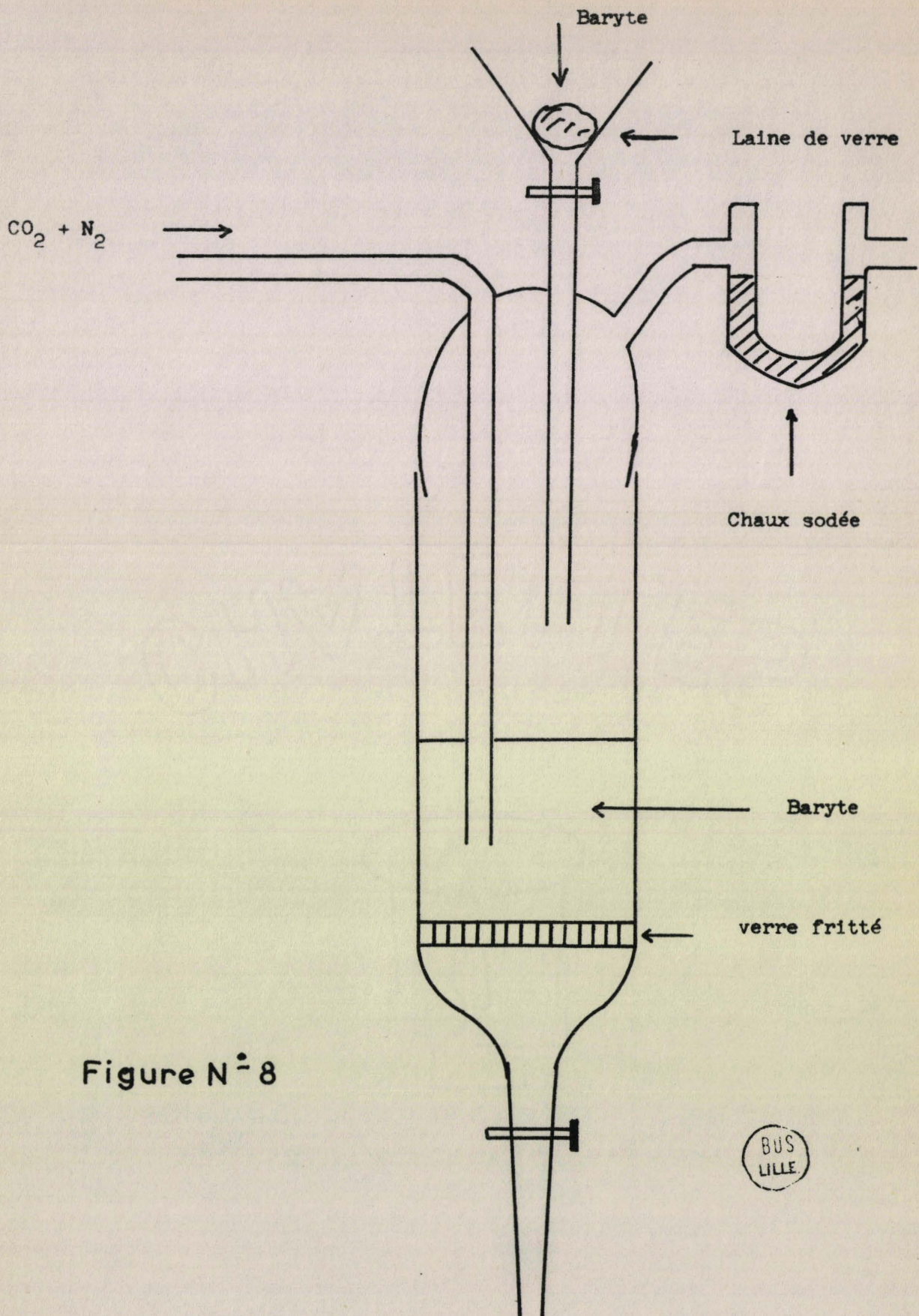


Figure N° 8

BUS
LILLE

3ème PARTIEI - PREPARATION DE L'ALCOOL : HYDROXY -
METHYLENE ¹⁴C-2 BICYCLO (2-2-1) HEPTANE1.- ACRYLONITRILE MARQUE (23).

On prépare d'abord l'hydracrylonitrile à partir de 6,5g de KCN + 5,8 mg de K¹⁴CN contenant 2 mCi, dans 10cc d'eau. On y ajoute 12,36g de sulfate de magnésium dans 20cc d'eau et 10cc d'oxyde d'éthylène. Le mélange est refroidi à 0°C, et agité sporadiquement dans les deux heures suivantes, laissé ensuite à température ambiante douze heures en agitant. On envoie un courant de CO₂ dans le mélange en refroidissant pendant une demi-heure. On évapore sous vide, le solide blanc obtenu est extrait plusieurs fois à l'acétate d'éthyle, les extraits sont séchés et concentrés sous vide. L'hydracrylonitrile ainsi obtenu est deshydraté, on lui ajoute : 0,6g de diéthylèneglycol et 0,6g de carbonate basique de magnésium. On chauffe le ballon de réaction à environ 250°C, les vapeurs passent dans un tube chauffé électriquement puis sont condensées dans un récepteur. Après séchage et distillation, l'acrylonitrile est récupéré avec un rendement de 65 %. Sa pureté est vérifiée par chromatographie en phase gaz.

2.- ALCOOL.

La synthèse de l'alcool a été effectuée à partir de l'acrylonitrile, décrit précédemment, préalablement dilué, de façon que son activité spécifique soit d'environ 4 mCi.mole⁻¹.

3.- Synthèse diénique.

Dans un tricol équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on condense à température ordinaire 13,25g d'acrylonitrile et 16,5g de cyclopentadiène. On récupère après distillation 21,4g de cyano-2 bicyclo (2-2-1) heptène-5 Eb₁₃ = 77-80°C, Rt = 72 %.

- Hydrolyse du nitrile-estérification.

On hydrolyse le nitrile obtenu avec une solution aqueuse de potasse (4g). Après 30 heures de reflux, il ne se dégage plus d'ammoniac ; on acidifie le mélange puis on extrait en continu à l'éther. La phase étherée est ensuite séchée puis évaporée sous vide. L'acide est recueilli sous forme d'une huile jaune qu'on ne purifie pas.

On estérifie l'acide par une solution étherée de diazométhane. Après élimination du solvant, on distille l'ester insaturé : carboxyméthyl-2 bicyclo (2-2-1) heptène-5 $Eb_{10} = 70-2^{\circ}C$, poids = 17,6g, Rt = 75 % par rapport au nitrile.

- Hydrogénation de l'ester.

On hydrogène ensuite l'ester dans le méthanol en présence de platine d'Adams, on fixe ainsi 2300cc d'hydrogène en cinq heures. Le catalyseur est filtré, l'alcool distillé, et on récupère 15,9g d'ester saturé : carboxyméthyl-2 bicyclo (2-2-1) heptane $Eb_{10} = 76-8^{\circ}C$, Rt = 89 %.

- Réduction de la fonction ester.

La fonction ester est réduite par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

Dans un tricol, on prépare une suspension de 2,4g d'hydrure double dans l'éther sec ; on ajoute par l'ampoule à brome l'ester en solution dans l'éther, l'addition dure plusieurs heures, le mélange est agité mécaniquement et refroidi dans la glace. Le complexe formé est détruit par l'eau : la réaction est extrêmement violente, un réfrigérant à eau ne suffit pas, il faut mettre un réfrigérant contenant un mélange acétone carboglace. Puis on dissout les hydroxydes d'aluminium et de lithium par l'acide sulfurique 20 %. On décante, sépare et sèche la phase étherée et évapore l'éther. La distillation donne 12,9g d'alcool. Rt = 90 %, $Eb_{25-6} = 110^{\circ}C$.

- Purification par saponification.

Les spectres R.M.N. et I.R. portant tous deux des pics correspondant à la fonction ester, on a dû purifier l'alcool par saponification.

7,2g d'alcool sont mis à reflux avec de la soude éthylique 10 % pendant quatre heures. On évapore l'éthanol sous vide, ajoute de l'eau

pour dissoudre le sel de sodium, extrait à l'éther. La phase étherée est séchée, évaporée. On distille 5,9g d'alcool purifié. Rt = 81 %.

- Spectres I.R. et R.M.N. (Figure n°6).

Le spectre I.R. comporte les bandes d'absorption correspondant à la fonction alcool : 3350 - 1315 - 1390 - 1245 - 1010 - 1060 cm^{-1} .

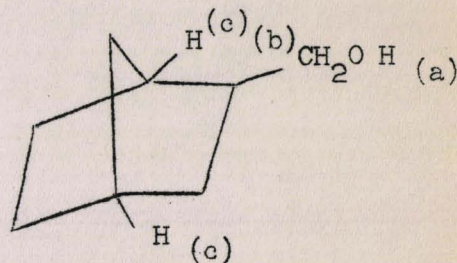
Le spectre de R.M.N. présente à :

$\tau = 6,15$ proton (a).

$\tau = 6,60$ un quadruplet d'aire 2 (b).

$\tau = 7,85$ un massif d'aire 2 (c).

$\tau = 8,70$ un massif d'aire 8 : les protons restants.



- Rendement global de la synthèse.

L'alcool purifié obtenu pèse 10,7g, le rendement quantitatif de la synthèse est donc de 32 %.

La combustion du dinitrobenzoate de l'alcool préparé : F = 86°C.

		C	H	N	O
Anal.	Calc. %	56,25	5,00	8,75	30,00
	Tr.	56,09	4,87	8,62	29,89

a donné l'activité spécifique de ce dernier : 1,27 mCi.mole^{-1} .

Le rendement radioactif est plus faible : 10 %.

II - D E S H Y D R A T A T I O N

On mélange, après l'avoir dilué, 20,6g d'alcool à 6g d'acide phosphorique, on chauffe vers 140-160°C, il distille un mélange d'oléfines et d'eau. On sépare les deux phases, sèche la phase organique et distille 11,95g d'oléfines.

$\text{Eb}_{760} = 110-140^\circ\text{C}$ Rt = 67,5 %.

Le mélange est à 85 % d'isomères 2. On purifie ce dernier par chromatographie préparative et l'obtient avec une pureté de 99 %.

Le rendement de la séparation est de 85 %.

Les spectres I.R. et R.M.N. sont indentiques à ceux de l'oléfine obtenue par isomérisation.

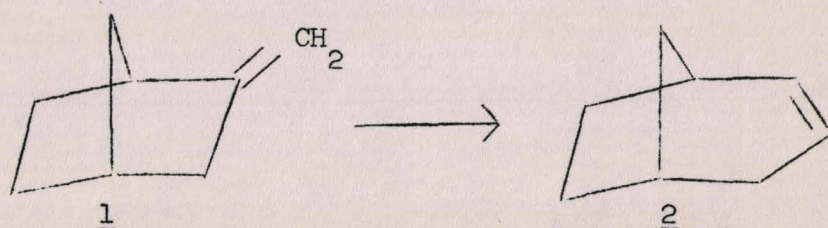
III - DEGRADATION DE L'OLEFINE

Les manipulations sont celles utilisées dans la deuxième partie.

--oo O oo--

CONCLUSION

Ayant trouvé les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir, à partir du norcamphène, du bicyclo (3-2-1) octène-2, nous avons montré d'abord que la transformation :



n'était pas réversible. Puisque l'activité des deux atomes de carbone de la double liaison ne représente que 25 % environ de l'activité de l'oléfine 1 isomérisée, il y a réarrangement dont nous ne pouvons actuellement préciser le mécanisme. Nous montrons cependant que cette migration de la marque est très rapide vis à vis de la formation d'oléfine isomère 2, puisqu'on retrouve les mêmes valeurs quel que soit le taux d'isomérisation.

Bien qu'effectuée dans des conditions différentes, la déshydratation de l'hydroxyméthylène ^{14}C -2 bicyclo (2-2-1) heptane donne aussi un bicyclo (3-2-1) octène-2 où la marque est très répartie. Cette répartition n'est cependant pas identique à celle obtenue dans l'isomérisation en phase vapeur, cette différence pouvant vraisemblablement provenir de la participation des carbocations endo et exo à l'agrandissement du cycle. C'est pour cette raison qu'une étude effectuée sur un seul des épimères nous semble maintenant opportune.

Enfin, puisqu'une participation du pont $\text{C}_1\text{-C}_8$ est nécessaire pour rendre compte de la répartition, nos résultats semblent montrer que cette migration très rapide accompagne la formation du carbocation plutôt qu'elle ne lui succède.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V.N.IPATIEFF
U.S. Patent 1993513, 2018066, 2020649, 2057433, 206087.
- (2) K.ALDER, G.STEIN
Ann. 1929, 470, 62.
- (3) M.BLANCHARD
Thèse LILLE 1961.
- (4) J.KNOTNERUS, H.SCHILLING
Rec.Trav.Chim. 1964, 83, 1185.
- (5) M.HEUDE
Résultats non publiés.
- (6) J.G.ATKINSON, M.H.FISCHER, D.HORLEY, A.T.MORSE, R.S.STUART, E.ZYNNES
Can.Jour.Chem. 1965, 43, 1614.
- (7) J.STOKOE
Thèse Université Libre Bruxelles 1964.
- (8) O.DIELS, K.ALDER
Ann. 1929, 470, 80.
- (9) A.I.VOGEL
Practical Organic Chemistry p.334. Longmans 3ème Edition.
- (10) W.G.WOOD, J.D.ROBERTS
J.Org.Chem. 1957, 22, 1124.
- (11) R.L.SHRINER et R.C.FUSON
The Systematic Identification of Organic Compounds p.218.
John Wiley and Sons, New-York.
- (12) J.D.ROBERTS, R.E.MAC MAHON, J.S.MINE
J. Amer.Chem.Soc. 1950, 72, 4237.
- (13) R.GRANGER, P.F.G.NAU, C.FRANCOIS
Bull.Soc.Chim. 1962, 1902.
- (14) S.FUJISE, H.OBARA, K.KUROSAWA
Nippon Kagaku Zasshi 1960, 81, 370.
K.ALDER, H.KRIEGER, H.WEISS
Chem.Ber. 1955, 88, 144.

- (15) K. ALDER, R. REUBKE
Chem. Ber. 1958, 91, 1525.
- (16) R. H. PERRY
J. Org. Chem. 1959, 24, 829.
- (17) Organic Reactions, Vol. 3, p. 327.
- (18) J. D. ROBERTS, C. C. LEE, W. SAUNDERS
J. Amer. Chem. Soc. 1964, 76, 4501.
- (19) J. A. BERSON et P. REYNOLDS-WARNHOFF
J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 595.
- (20) O. DIELS, J. H. BLOM, W. KOLL
Ann. 1925, 443, 242.
- (21) R. L. SHRINER - R. C. FUSON
The Systematic Identification of Organic Compounds p. 226.
- (22) H. KRIEGER
Chem. Ber. 1962, 35, 136.
- (23) A. MURRAY, D. L. WILLIAMS
Organic Syntheses with Isotopes, Part. I p. 259.
- (24) N. A. BELIKOVA, V. C. BEREZKIN, A. F. PLATE
Zh. Obshch. Khim. 1962, 32, 2942.
- (25) K. ALDER, K. HEIMBACH, R. REUBKE
Chem. Ber. 1958, 91, 156.
- (26) Ionization Chamber Assay of Radioactive Gases Office of Technical
Services. U.S. Department of Commerce. Washington 25 D.C. March 5, 1956.
- (27) A. I. VOGEL
Practical Organic Chemistry p. 422.

--00 0 00--

