

50376

1974

N° d'Ordre :

176

461

50376

1974

176

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

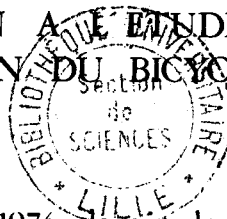
PAR

Gilbert LIMAROLA

Licencié ès Sciences

Assistant à l'I.U.T de LILLE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MECANISME
D'ISOMERISATION DU BICYCLO (3.2.1) OCTÈNE.2.



Soutenue le 10 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM A. LABLACHE	Président
M. EVRARD	Examineurs
F. PETIT	
M. BLANCHARD	Membre Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE LILLE

Doyens Honoraires

de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

Professeurs Honoraires

des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-
LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE,
WIEMAN, ZAMANSKI

Président de l'Université

des Sciences et Techniques de Lille

M. PARREAU

Professeur

Professeurs titulaires

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie appliquée
M. BOUCHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie

M. CONSTANT Eugène	Physique industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

Professeurs à titre Personnel

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Science de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

Professeurs sans Chaire

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DESPREZ Gilbert	I.U.T Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A
M. SALMER Guy	I.E.E.A
M. SEGUIER Guy	I.U.T Béthune

Maîtres de Conférences

(et Chargés de Fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie végétale

M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Melle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Beaudouin	I.E.E.A
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLON André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTO Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L
M. LEROY Yves	Electronique

M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE François	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme NGUYEN Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MEZSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	E.U.D.I.L
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKY Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	E.U.D.I.L.
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes parents,
en témoignage de mon affection*

A la mémoire de Madame DRAN

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

En hommage à
Madame le Professeur M. EVRARD

Ce travail a été inspiré par Madame le Professeur M. EVRARD-HEUDE et effectué dans son Service de Chimie Organique Appliquée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Que Madame EVRARD veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigués et qui ont permis la réalisation de cette thèse.

Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER de l'Université de Lille a bien voulu assumer la Présidence de mon Jury de thèse, je l'en remercie vivement.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur M. BLANCHARD, Directeur de l'Institut des Sciences et Techniques de Poitiers et lui suis reconnaissant d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma gratitude est acquise à Monsieur PETIT, Docteur es Sciences qui contribue à l'animation du Service de Chimie Organique Appliquée de Madame EVRARD et qui a bien voulu participer à ce Jury. Il a suivi le développement de cette thèse avec le plus grand intérêt et ses conseils éclairés ont facilité ma tâche.

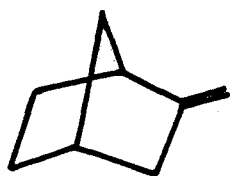
Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BECART, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Lille qui a permis la réalisation matérielle de l'ouvrage.

Madame CASTANET et Mademoiselle MARQUANT ont fait preuve de diligence et d'une joyeuse efficacité en réalisant l'impression de ce mémoire. Je les en remercie vivement.

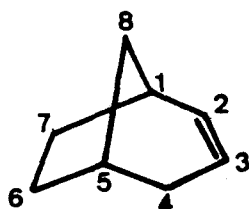
Enfin que mes camarades de laboratoire et tous ceux qui, de diverses manières, m'ont apporté une aide amicale soient assurés de ma reconnaissance et de mon amitié.

- OLEFINES BICYCLIQUES EN C_8H_{12}

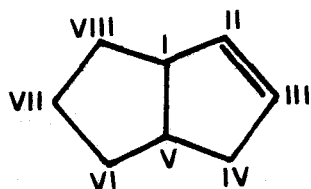
Méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane (norcamphène), 1



Bicyclo (3.2.1) octène-2, 2



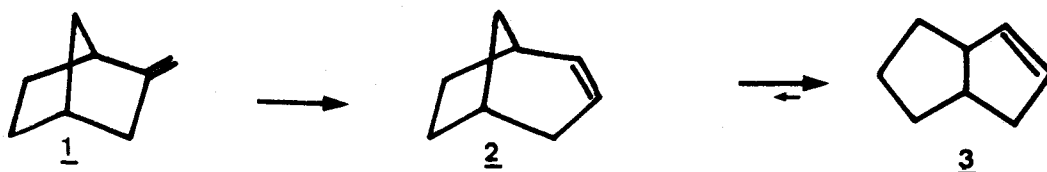
Bicyclo (3.3.0) octène-2, 3



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

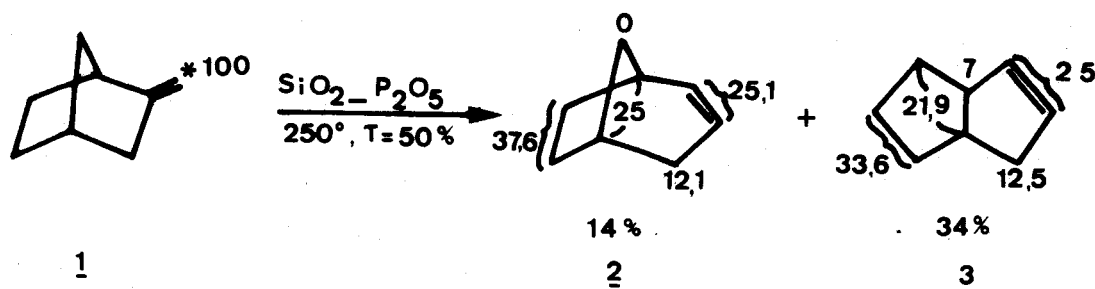
L'isomérisation en phase vapeur à 250°C sur un catalyseur acide supporté $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ⁽¹⁾ d'oléfines méthyléniques plus ou moins méthylées⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ ayant pour squelette celui du bicyclo (2.2.1) heptane conduit à un mélange d'hydrocarbures dans lequel les oléfines appartenant à la série du pentalène sont les plus abondantes.

Ainsi l'isomérisation du norcamphène,1⁽²⁾ conduit au bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 par l'intermédiaire du bicyclo (3.2.1) octène-2,2

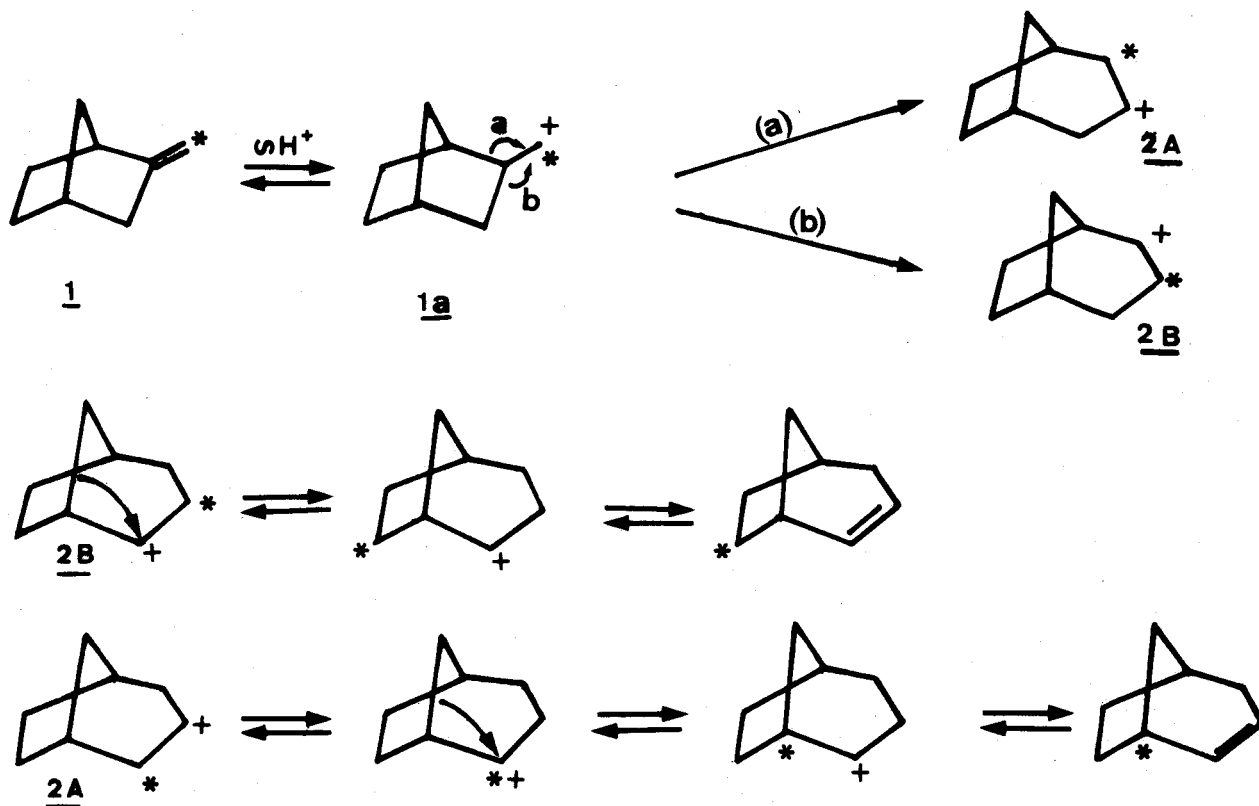


L'étude de ce réarrangement a été réalisée à l'aide d'un échantillon de norcamphène marqué sur le carbone exocyclique⁽⁵⁾. Cet hydrocarbure insaturé, sélectivement marqué, a été isomérisé à 250°C sur $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ et les produits d'agrandissement de cycle ont été isolés puis dégradés afin de connaître la répartition de la marque.

Pour un taux de conversion voisin de 78 %, les résultats suivants ont été obtenus:

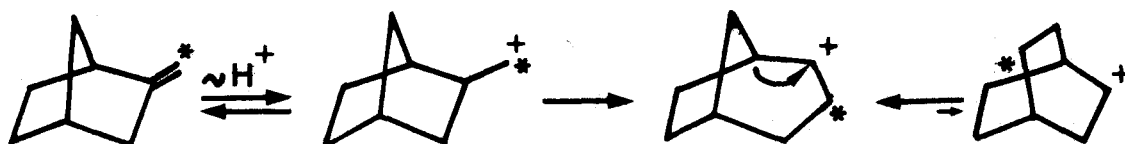


- La répartition presque régulière de l'activité sur tous les carbones de l'oléfine 2 sauf sur le carbone du pont méthylénique C_8 permet de supposer une rotation du pont C_1-C_8 des carbocations bicyclo (3.2.1) octyles 2A et 2B formés par agrandissement de cycle à partir du carbocation primaire 1a obtenu lors de la protonation du méthylène (^{14}C)-2 bicyclo (2.2.1) heptane.



Ce phénomène déjà observé pour un faible taux de conversion du norcamphène, 1⁽⁵⁾ semble indiquer une rotation assez rapide vis à vis de la désorption en oléfine.

- Quant à l'absence d'activité sur le carbone C₈, elle permet de penser qu'au cours de la transposition la formation du carbocation intermédiaire bicyclo (2.2.2) octyle est peu probable ; la symétrie de cet ion carbonium secondaire pouvant avoir comme conséquence une distribution de la marque sur tous les carbones de l'oléfine, 2 (carbone C₈ inclus).

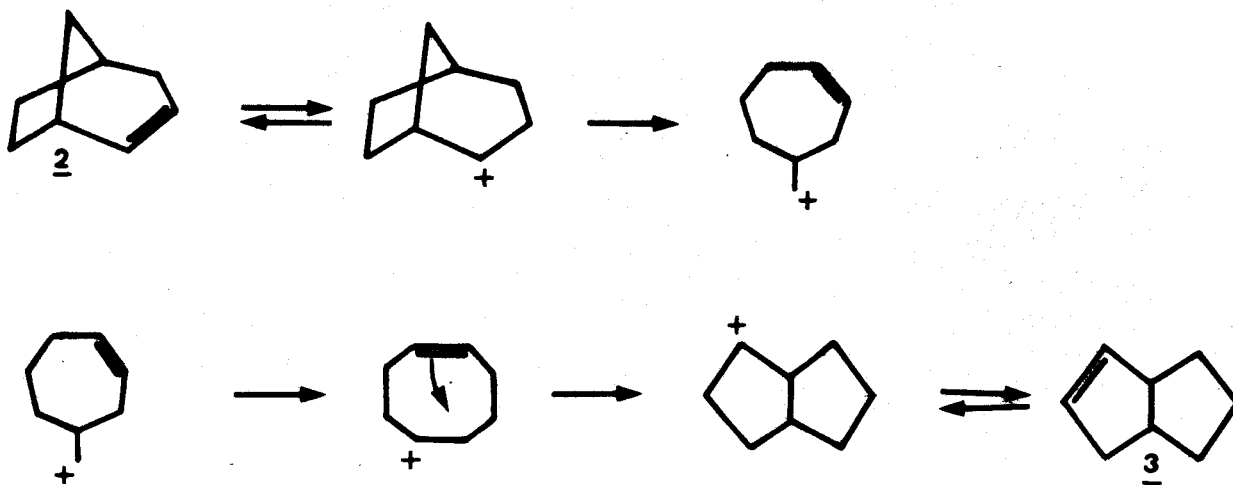


A notre connaissance, deux mécanismes sont actuellement avancés pour expliquer la formation de bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 à partir de bicyclo (3.2.1) octène-2, 2.

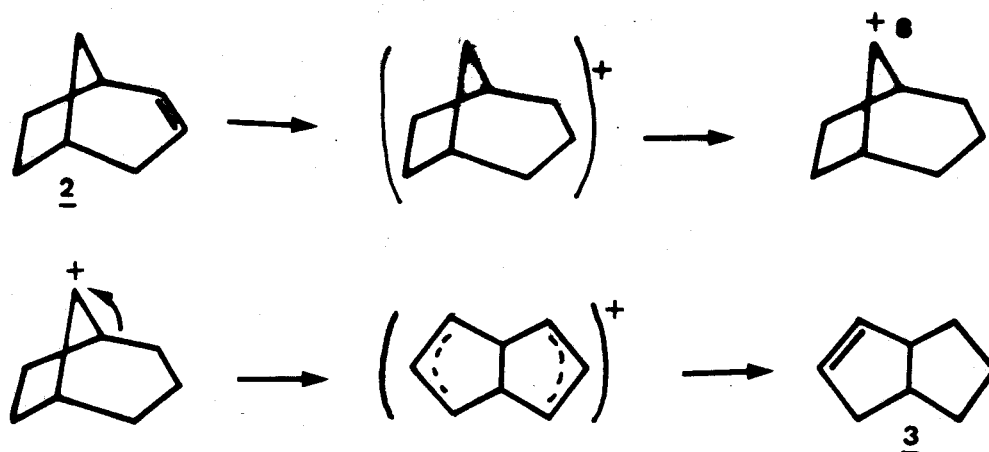
- Le premier dû à Gray et Hart⁽⁶⁾ fait intervenir une rupture du système bicyclique conduisant à un carbocation primaire méthyl cycloheptène qui se cyclise en un ion cyclooctényle. Cet intermédiaire subit ensuite un réarrangement interne aboutissant au bicyclo (3.3.0) octène-2, 3.

- Le second dû à Blanchard et Coll⁽⁷⁾ explique la formation de l'oléfine 3 par l'intermédiaire d'un carbocation très instable, où la charge positive serait sur le carbone C₈. Les auteurs proposent l'intervention d'un saut d'hydrure suivi d'un réarrangement du type Wagner-Meerwein, complété d'une circulation possible de la charge positive dans le carbocation (3.3.0) octyle résultant.

- Mécanisme de Gray et Hart.



- Mécanisme de Blanchard et Coll.

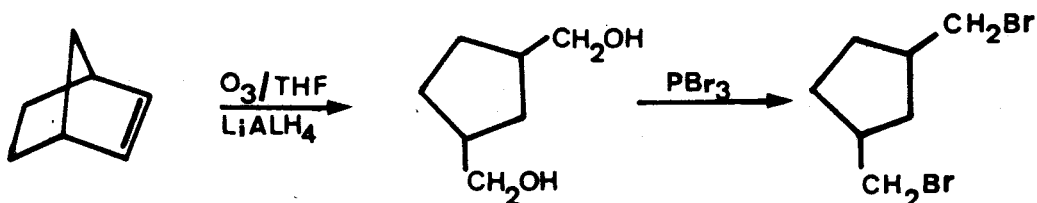


Dans l'isomérisation du norcamphène marqué⁽⁵⁾ il était difficile d'opter avec certitude pour l'un ou l'autre des deux mécanismes précités.

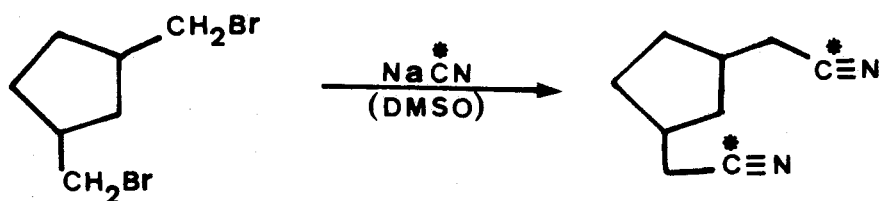
Comme l'isomérisation du méthylène (^{14}C)-2 bicyclo (2.2.1) heptane conduit à la formation initiale, par agrandissement de cycle, d'un bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 marqué sur trois carbones, il nous a donc semblé intéressant de reprendre l'étude du passage oléfine 2 \longrightarrow oléfine 3 à partir d'un bicyclo (3.2.1) octène-2 marqué uniquement sur l'un des carbones de la double liaison ; en l'occurrence le (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 qui est le plus accessible par synthèse.

SYNTHÈSE DU (^{14}C)-3 BICYCLO (3.2.1) OCTÈNE-2

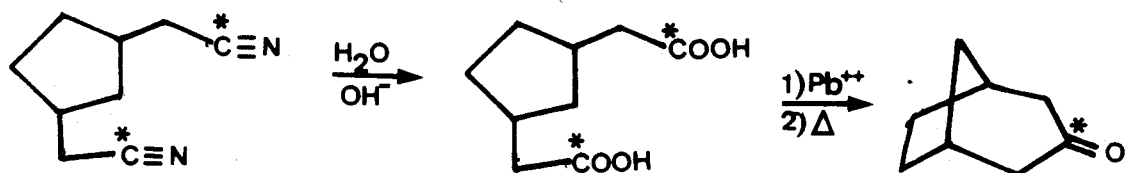
L'ozonolyse réductrice du norbornène fournit le dihydroxyméthyl-1,3 cyclopentane qui se transforme en dibromométhyl-1,3 cyclopentane par réaction avec le tribromure de phosphore.



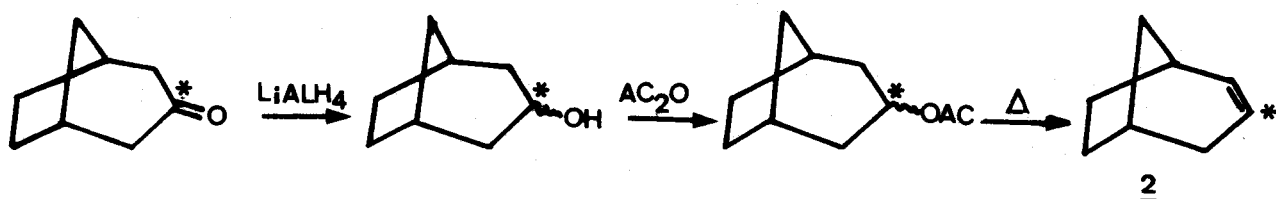
L'étape suivante (transformation du dérivé dibromé en dinitrile) correspond à l'introduction de la marque. Elle a fait l'objet d'un soin particulier concernant les choix de l'agent de cyanuration et du solvant. Ainsi l'utilisation du cyanure de sodium en milieu diméthylsulfoxyde de préférence à celle du cyanure de potassium se traduit par une augmentation notable du rendement (89 % contre 61 %).



Une suite de réactions classiques comportant l'hydrolyse alcaline du dinitrile, la transformation du diacide formé en sel de plomb, suivie d'une cyclisation de Piria aboutit à la (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octanone-3

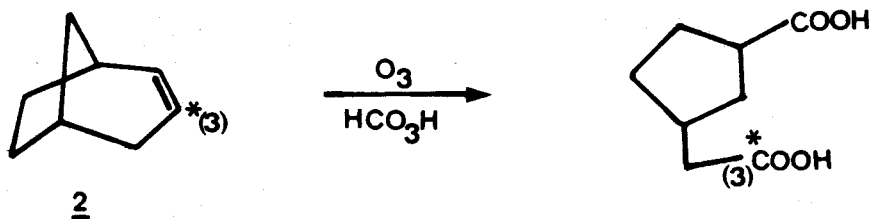


La réduction de cette cétone bicyclique par LiAlH_4 donne un alcool qui par estérification par l'anhydride acétique conduit à l'acétoxy-3 bicyclo (3.2.1) octane. On peut alors aisément accéder au (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 par pyrolyse.

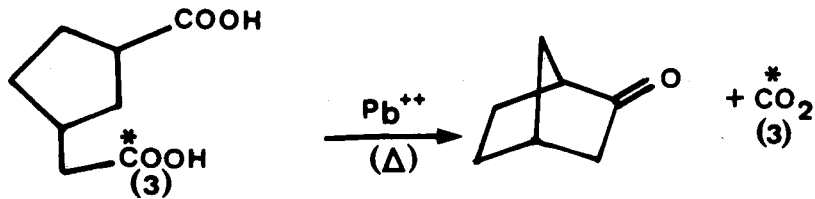


Cette oléfine s'identifie par comparaison de ses spectres IR et de RMN avec ceux d'un échantillon de référence.

L'activité de l'oléfine, 2 ainsi préparée se mesure par combustion du diacide obtenu par ozonolyse oxydante.

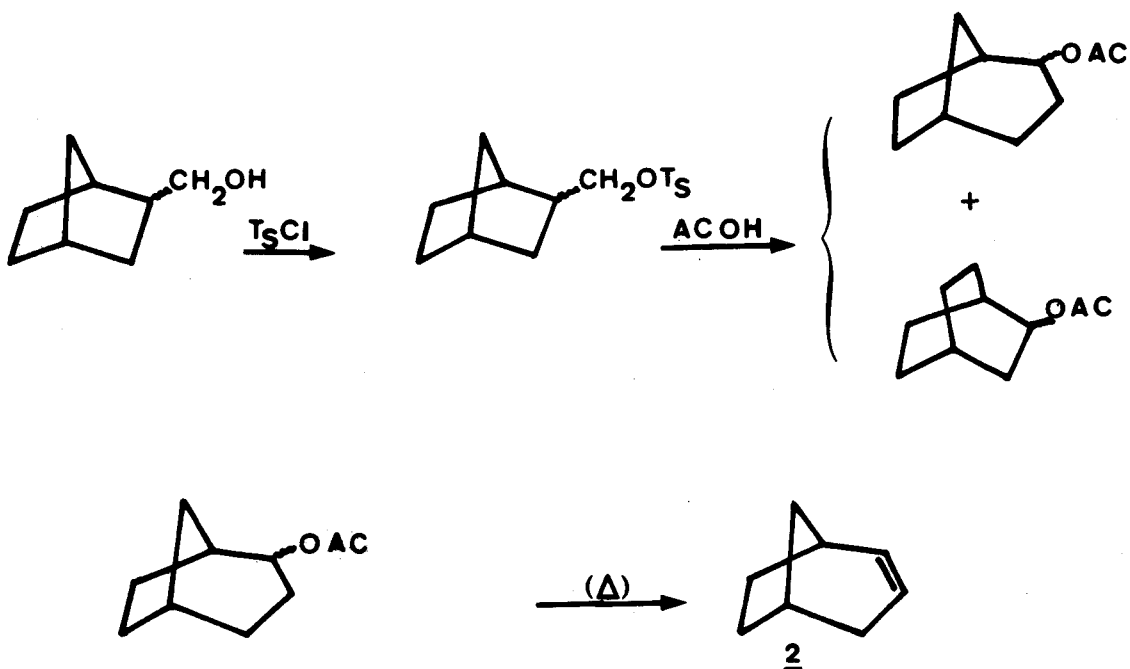


L'absence d'activité du norcamphre obtenu par cyclisation de Piria de ce diacide permet de vérifier que la marque est bien en position-3 sur l'oléfine radioactive préparée⁽⁸⁾.

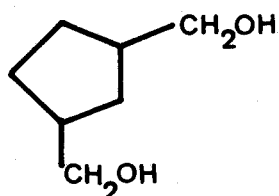


Produit	Activité spécifique (mCi/mole)
Diacide	6
Norcamphre (semicarbazone)	0

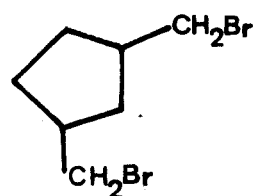
Pour réaliser l'isomérisation, on utilise un (¹⁴C)-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 d'activité 1,33 mCi/mole. Pour cela on dilue l'oléfine bicyclique marquée de synthèse (activité spécifique : 6 mCi/mole) par du bicyclo (3.2.1) octène-2 inactif, préparé à partir d'hydroxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane.



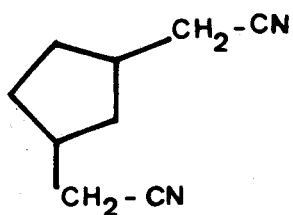
Pour toutes les étapes de la synthèse du (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 les structures des intermédiaires ont été vérifiées par spectroscopie infra-rouge.



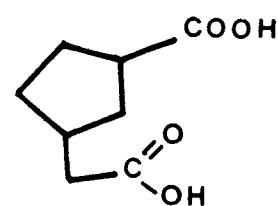
$$\nu_{\text{OH}} = 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C-Br}} = 640\ \text{cm}^{-1}$$

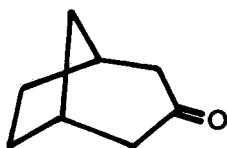


$$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2\ 230\ \text{cm}^{-1}$$

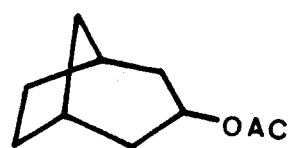


$$\nu_{\text{OH}} = 3500\ \text{et}\ 2650\ \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1695\ \text{et}\ 1705\ \text{cm}^{-1}$$

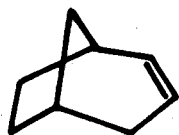


$$\nu_{\text{C=O}} = 1\ 715\ \text{cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=O}} = 1\ 735\ \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C-O}} = 1\ 245\ \text{cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=C}} = 1\ 635\ \text{cm}^{-1}$$

- Caractéristiques RMN du bicyclo (3.2.1) octène-2 -

$\bar{\tau} = 4,13$ p.p.m	massif d'aire 1 (proton vinylique en position 2)
$\bar{\tau} = 4,68$ p.p.m	massif d'aire 1 (proton vinylique en position 3)
$\bar{\tau} = 8,33$ p.p.m	massif d'aire 6 (protons du cyclopentane)

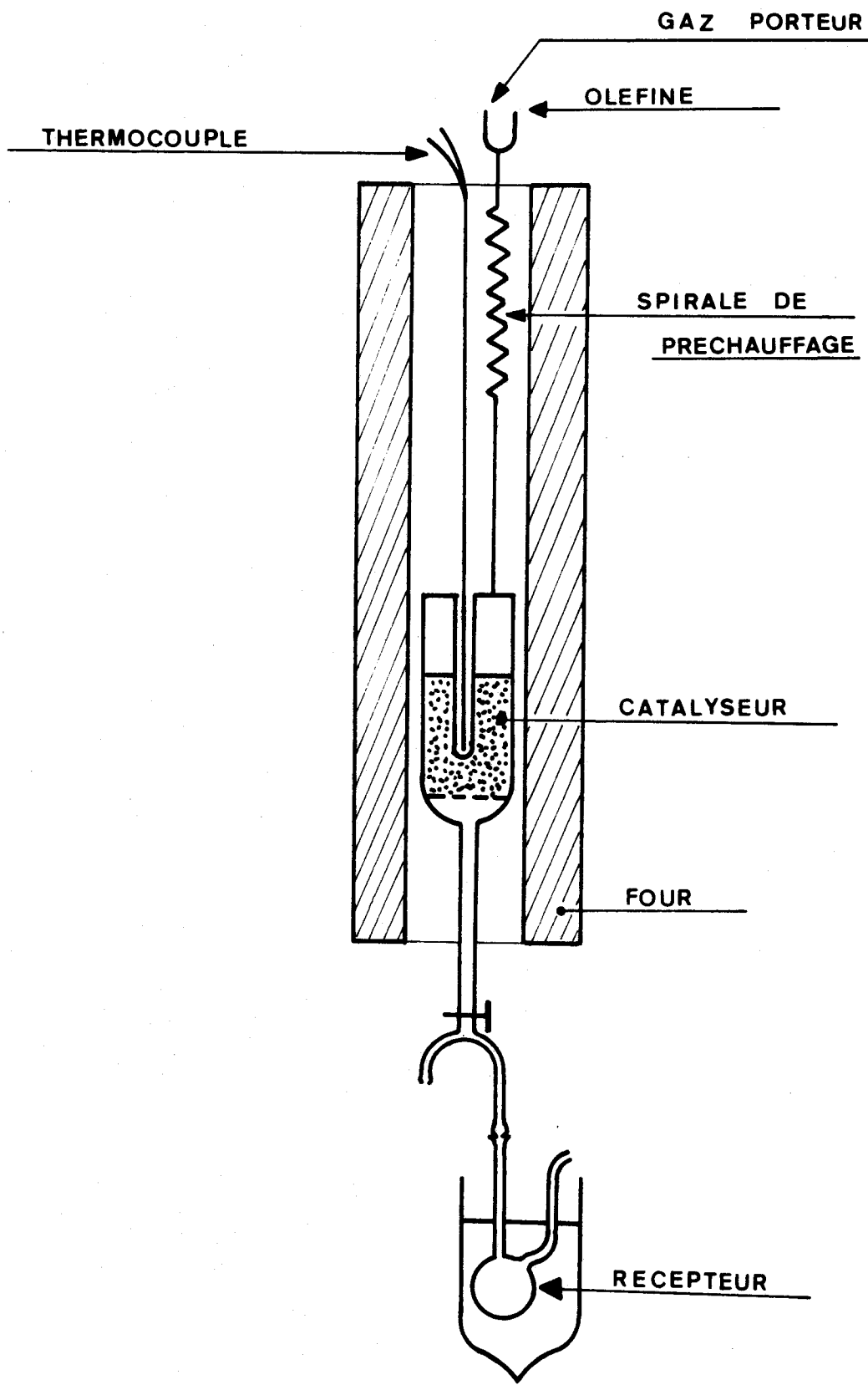


Fig. II



ISOMERISATIONS

On réalise l'isomérisation en phase vapeur à 250°C à l'aide d'un appareillage schématisé sur la figure I sur un catalyseur silico-phosphorique⁽¹⁾ (obtenu par imprégnation d'acide orthophosphorique à 85 % sur du Kieselguhr, suivie d'une évaporation).

Le réacteur (figure II) comprend une spirale de préchauffage où l'oléfine se vaporise et un verre fritté qui maintient le catalyseur. La température du lit catalytique se contrôle au moyen d'un thermocouple.

L'oléfine diluée dans le cyclohexane s'entraîne après vaporisation par un courant d'azote dont le débit est réglé de façon à maintenir constante la pression partielle en hydrocarbure.

Les produits de réaction, condensés dans une fiole réceptrice immergée dans la glace s'analysent par chromatographie en phase vapeur sur une colonne capillaire de 50 m garnie de squalane.

L'isomérisation est faite préalablement avec une oléfine inactive pour connaître l'évolution du catalysat en fonction du temps de contact. Cette étude initiale permet de définir un protocole expérimental pour l'oléfine marquée conduisant à un taux de transformation en bicyclo (3.3.0) octène-2 de l'ordre de 50 %.

Les méthodes traditionnelles de séparation (distillation, chromatographie préparative en phase vapeur) ne permettent pas l'obtention de bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 et de bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 purs avec

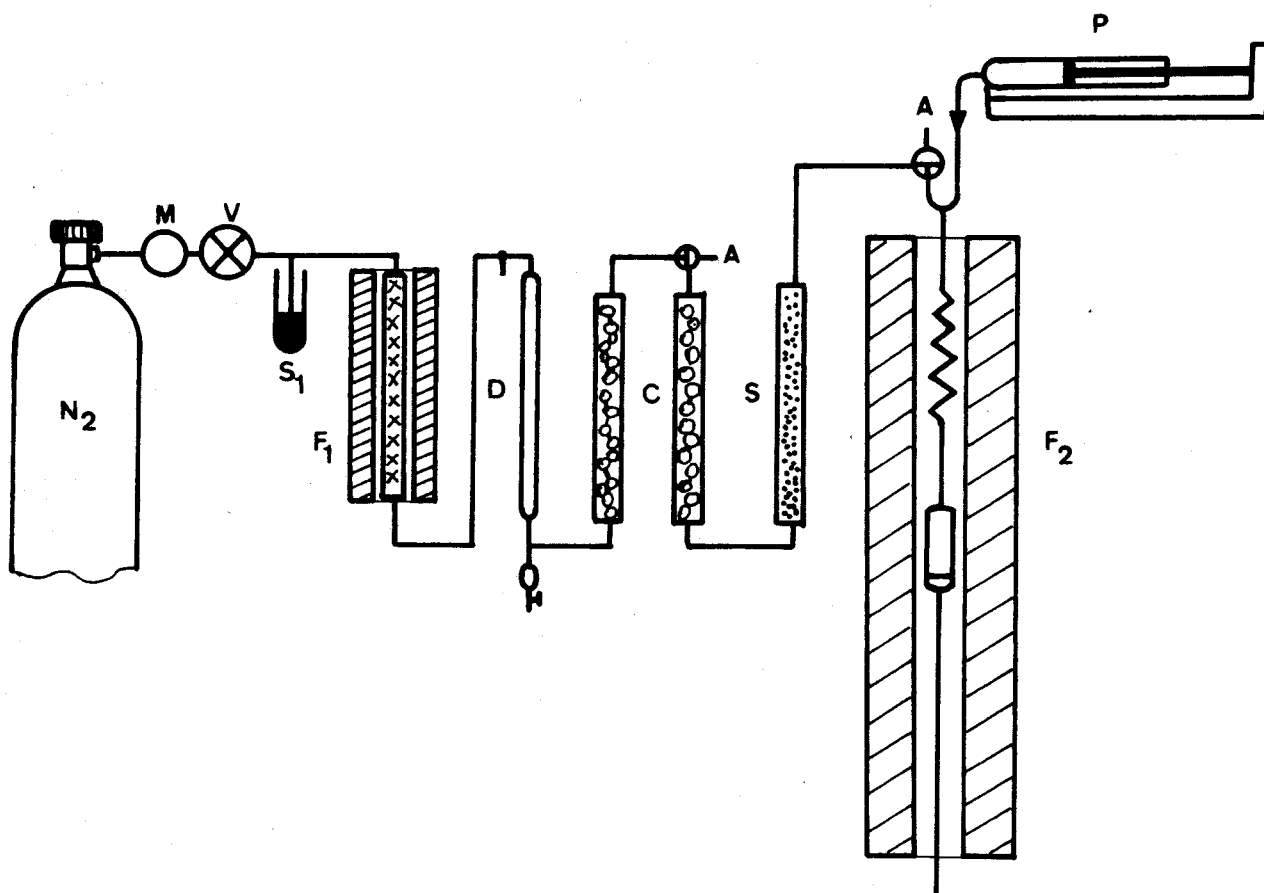


Fig. 1

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE

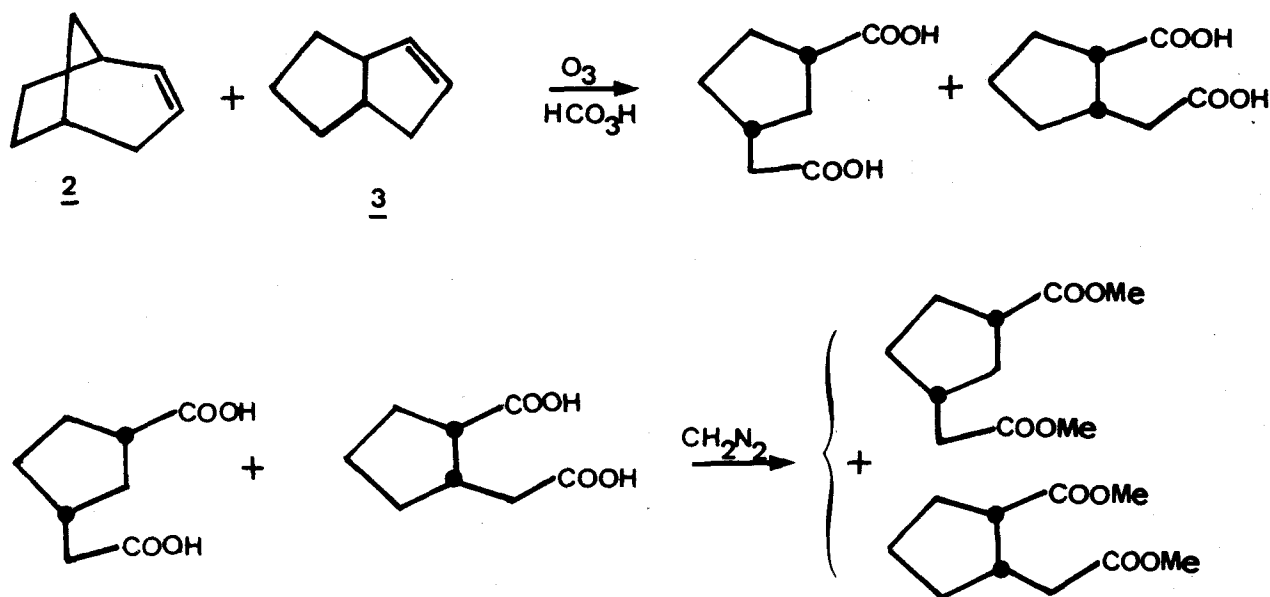
LEGENDE

- M : Manomètre - Détendeur
- V : Vanne aiguille
- S_1 : Surpresseur
- F_1 : Four à cuivre
- C : $CaCl_2$
- S : Silicagel
- P : Perfuseur
- F_2 : Four d'isomérisation
- A : Sortie vers l'atmosphère

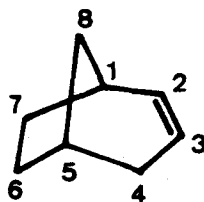


des rendements suffisamment élevés à partir du mélange équimoléculaire d'hydrocarbures "chauds", fourni après isomérisation.

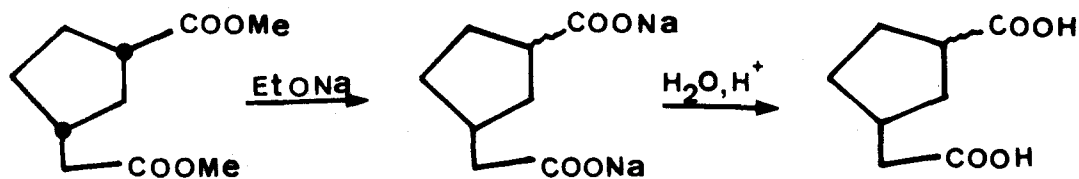
On soumet donc ce mélange à une ozonolyse oxydante conduisant à des diacides qui sont traités par le diazométhane. Les diesters méthyliques formés se séparent alors efficacement et avec un bon rendement par chromatographie préparative en phase vapeur sur une colonne de 5 m, garnie de succinate de diéthylène glycol.



REPARTITION DE L'ACTIVITE DANS LE BICYCLO (3.2.1) OCTENE-2

Activité spécifique du bicyclo (3.2.1) octène-2

L'ester méthylique du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque (épimère cis) isolé précédemment est dilué par de l'ester inactif (dilution voisine de 1/6) puis hydrolysé.

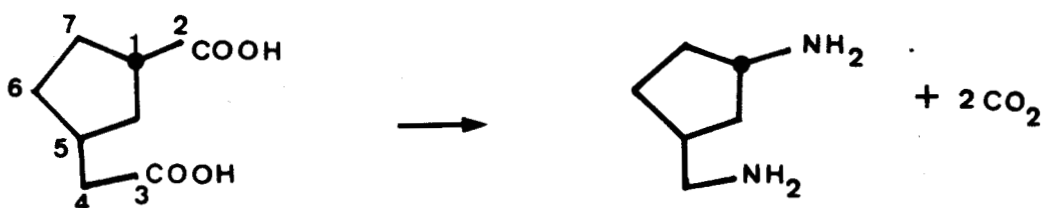


Après plusieurs recristallisations le trans carboxy-3 cyclopentane éthanoïque obtenu est brûlé pour en déterminer l'activité spécifique A_1 . On vérifie alors que celle-ci correspond au 1/6 de l'activité spécifique du bicyclo (3.2.1) octène-2 isomérisé.

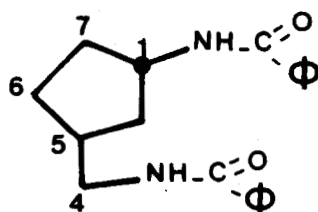
$$A_1 = 0,2318 \text{ mCi mole}^{-1}$$

Dégradation du trans carboxy-3 cyclopentane éthanoïque

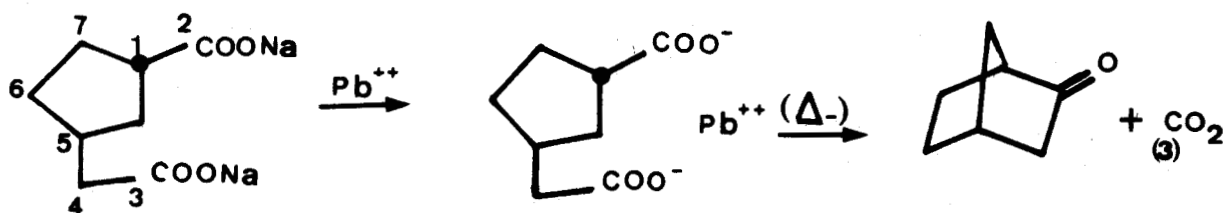
- Une réaction de Schmidt effectuée sur ce diacide élimine les carbones C_2 et C_3 à l'état de gaz carbonique.



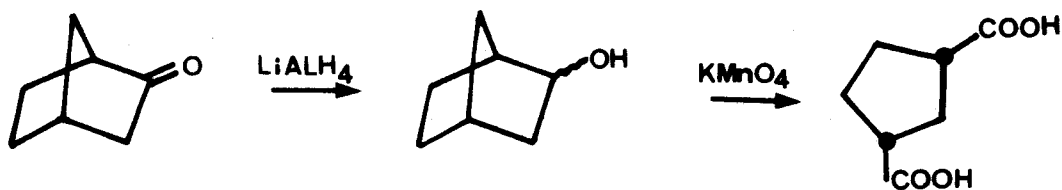
L'activité spécifique A_2 de la diamine se mesure par combustion du dérivé dibenzoylé.



- La cyclisation du diacide en bicyclo (2.2.1) heptanone-2 est également intéressante puisque le carbone éliminé sous forme de dioxyde de carbone provient du carbone C_3 ⁽⁸⁾. Pour cela, le sel de sodium obtenu dans la saponification de l'ester méthylique est transformé en sel de plomb, puis pyrolysé.



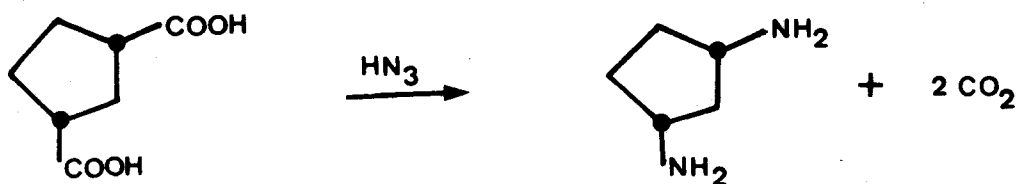
- Le norcamphre ainsi obtenu se réduit par LiAlH_4 en norbornéol et celui-ci s'oxyde par le permanganate en acide cis cyclopentane dicarboxylique-1,3⁽⁹⁾.



L'activité spécifique A_3 se détermine par combustion du diacide :

$$A_3 = 0,1898 \text{ mCi mole}^{-1}$$

- Une réaction de Schmidt permet alors l'obtention de la cyclopentane diamine-1,3



L'activité spécifique A_4 se déduit de celle du dérivé dibenzoylé de cette diamine

$$A_4 = 0,1410 \text{ mCi mole}^{-1}$$

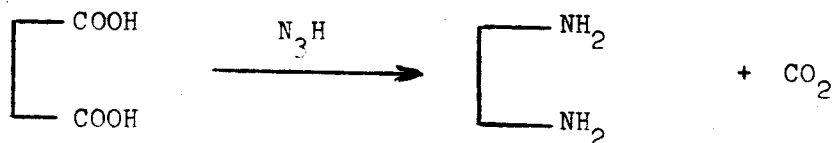
- Une oxydation permanganique la transforme ensuite en acide succinique



- On transforme une partie de l'acide succinique en ester di.p. bromophénacylé dont on mesure l'activité spécifique A_5

$$A_5 = 0,1400 \text{ mCi mole}^{-1}$$

- Enfin une nouvelle réaction de Schmidt aboutit à l'éthylène diamine



La combustion du dérivé dibenzoylé de la diamine permet de connaître l'activité spécifique A_6

$$A_6 = 0,1146 \text{ mCi mole}^{-1}$$

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau II ci-dessous où figurent pour chaque étape les activités spécifiques du composé organique obtenu et celle du ou des carbones éliminés.

Tableau II :

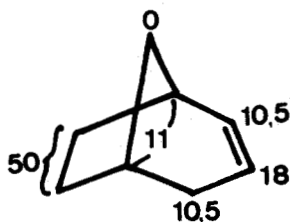
composé organique obtenu	Activité spécifique en mCi mole^{-1} du	carbone éliminé
$A_1 = 0,2318$		
$A_2 = 0,1671$		$C_2 + C_3 = A_1 - A_2 = 0,0647$
$A_3 = 0,1898$		$C_3 = A_1 - A_3 = 0,0420$
$A_4 = 0,1410$		$C_2 + C_3 = A_3 - A_4 = 0,0488$
$A_5 = 0,1400$		$C_8 = A_4 - A_5 = 0,0010$
$A_6 = 0,1146$		$C_1 + C_5 = A_5 - A_6 = 0,0254$
		$C_6 + C_7 = A_6 = 0,1146$

Ces activités nous permettent de calculer la répartition sur les différents carbones du bicyclo (3.2.1) octène-2

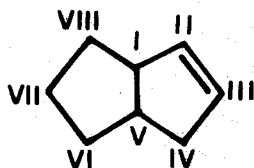
Tableau III :

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
5,5	11,3	18,1	9,8	5,5	24,7	24,7	0

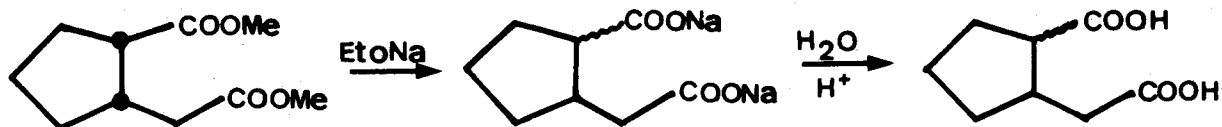
En tenant compte du fait que les activités des carbones C_2 et C_3 sont égales, la répartition de l'activité est donc la suivante



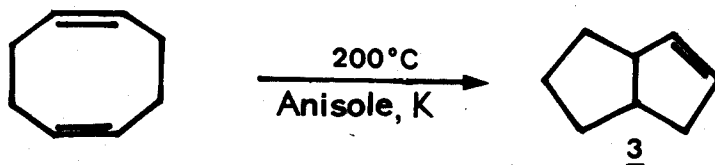
REPARTITION DE L'ACTIVITE DANS LE BICYCLO (3.3.0) OCTENE-2

Activité spécifique du bicyclo (3.3.0) octène-2

L'ester méthylique du carboxy-2 cyclopentane éthanoïque (épimère cis) isolé en CPV du mélange "d'esters chauds" est dilué (dilution voisine de 1/8) puis hydrolysé.



L'ester méthylique de dilution se prépare par estérification au diazométhane du cis carboxy-2 cyclopentane éthanoïque obtenu par ozonolyse oxydante du bicyclo (3.3.0) octène-2. Cette oléfine s'obtient par isomérisation en milieu basique du cyclooctadiène-1,5⁽¹⁰⁾.

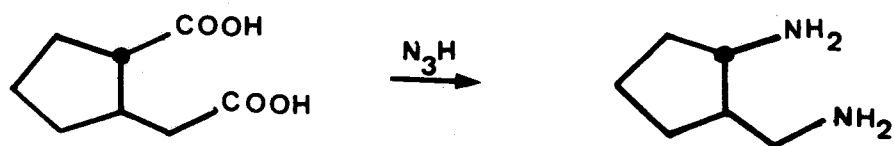


Plusieurs recristallisations nous permettent d'obtenir le diacide trans. L'activité spécifique A_I de son dianilide nous renseigne sur l'activité A du bicyclo (3.3.0) octène-2. ($A \approx 8 A_I$)

$$A_I = 0,162 \text{ mCi/mole}$$

Dégradation du trans carboxy-2 cyclopentane éthanoïque

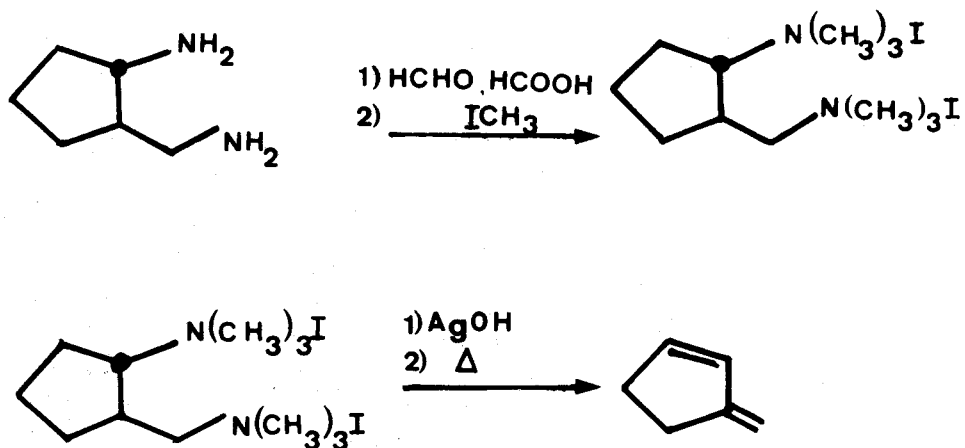
Une réaction de Schmidt transforme ensuite le trans carboxy-2 cyclopentane éthanoïque en méthylamino-2 cyclopentylamine.



L'activité spécifique A_{II} de cette diamine se détermine par combustion de son dérivé dibenzoylé.

$$A_{II} = 0,1240 \text{ mCi/mole}$$

On transforme le diiodure obtenu par perméthylation d'Hofmann de cette diamine en hydroxyde dont la pyrolyse donne le méthylène-3 cyclopentène.

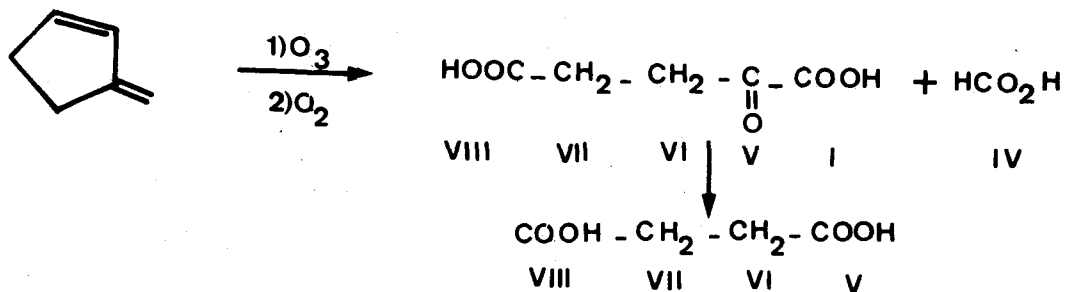


- Ce diène se dégrade par ozonolyse réductrice qui élimine le carbone C_{IV} à l'état de formol. (Activité spécifique de la dimédone du formol $A_{III} = 0,0225$ mCi/mole).

$$A_{III} = 0,0225 \text{ mCi/mole}$$

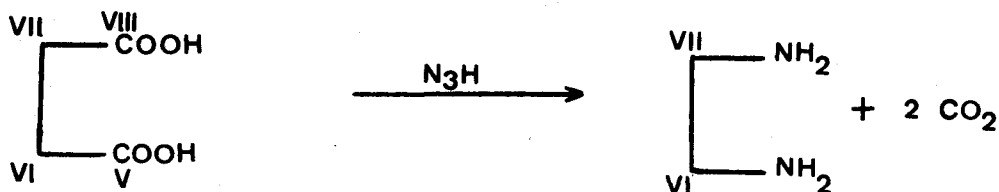
- Une ozonolyse oxydante effectuée sur ce diène donne de l'acide succinique et permet la connaissance de l'activité des carbones C_V , C_{VI} , C_{VII} et C_{VIII} (activité spécifique du diester p. bromophénacyle de l'acide succinique $A_{IV} = 0,0968$ mCi/mole).

$$A_{IV} = 0,0968 \text{ mCi/mole}$$



- L'étape finale est une réaction de Schmidt sur l'acide succinique qui donne l'activité des carbones C_{VIII} et C_V , éliminés sous forme de gaz carbonique d'une part et celle des carbones C_{VII} et C_{VI} qui demeurent dans l'éthylène diamine d'autre part, l'activité spécifique A_V de l'éthylène diamine se mesure par combustion de son dérivé dibenzoylé.

$$A_V = 0,0642 \text{ mCi/mole}$$



L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau IV

Tableau IV :

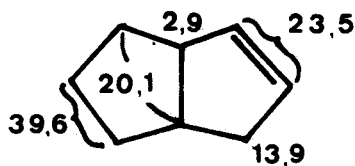
Activité spécifique en mCi/mole du composé organique obtenu	carbone éliminé
$A_I = 0,1620$	
$A_{II} = 0,1240$	$C_{II} + C_{III} = A_I - A_{II} = 0,0380$
$A_{III} = 0,0225$	$C_{IV} = A_{III} = 0,02$
$A_{IV} = 0,0968$	$C_V + C_{VI} + C_{VII} + C_{VIII} = A_{IV} = 0,0968$
$A_V = 0,0642$	$C_{VI} + C_{VII} = A_V = 0,0642$
	$C_V + C_{VIII} = A_{IV} - A_V = 0,0326$

Ces activités nous permettent de calculer la répartition de la marque sur les différents carbones (Tableau V).

Tableau V :

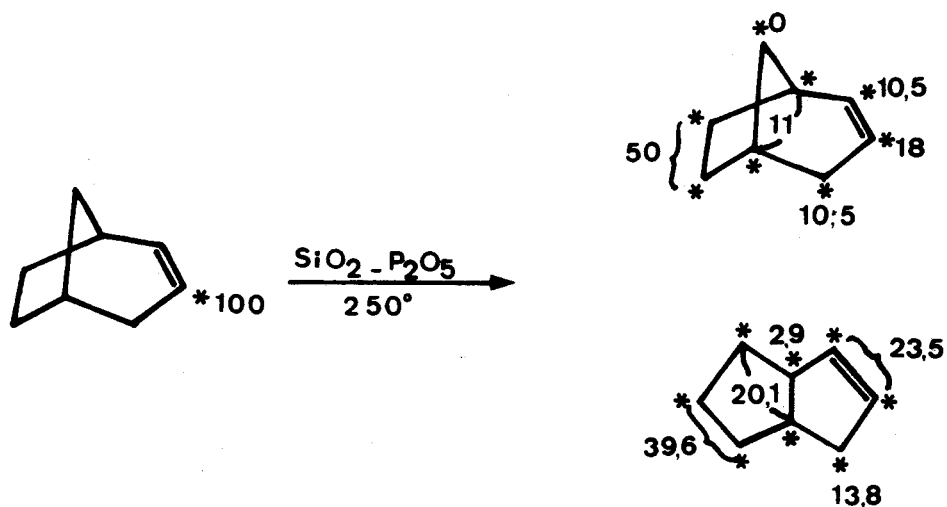
C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
2,9	23,5	13,9	20,1	39,6

Il y a donc répartition de la radioactivité sur tous les atomes de carbone du cycle.



- DISCUSSION DES RESULTATS -

Les résultats obtenus lors de l'isomérisation du (^{14}C) -2 bicyclo (3.2.1) octène-2 peuvent se résumer comme suit

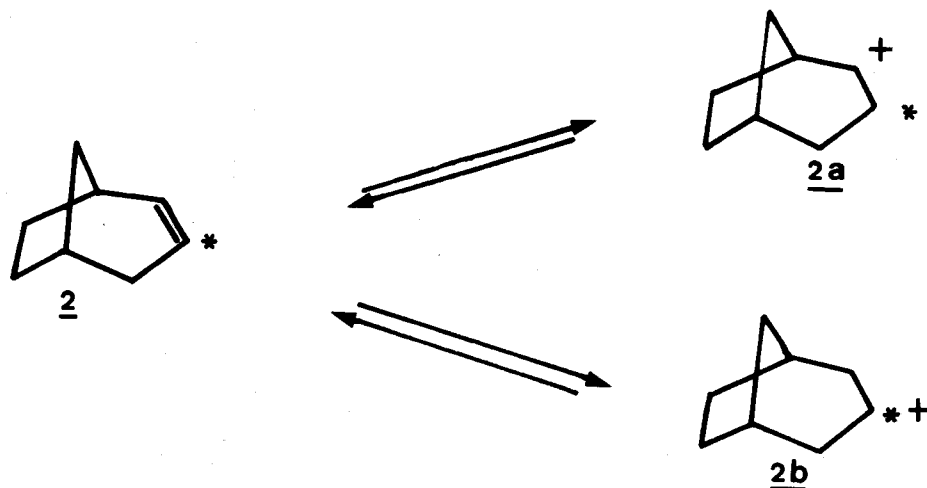


La discussion des résultats porte sur les répartitions respectives de la marque sur le bicyclo (3.2.1) octène-2 récupéré et le bicyclo (3.3.0) octène-2 formé, après isomérisation du (^{14}C)-2 bicyclo (3.2.1) octène-2 (taux de conversion voisin de 50 %).

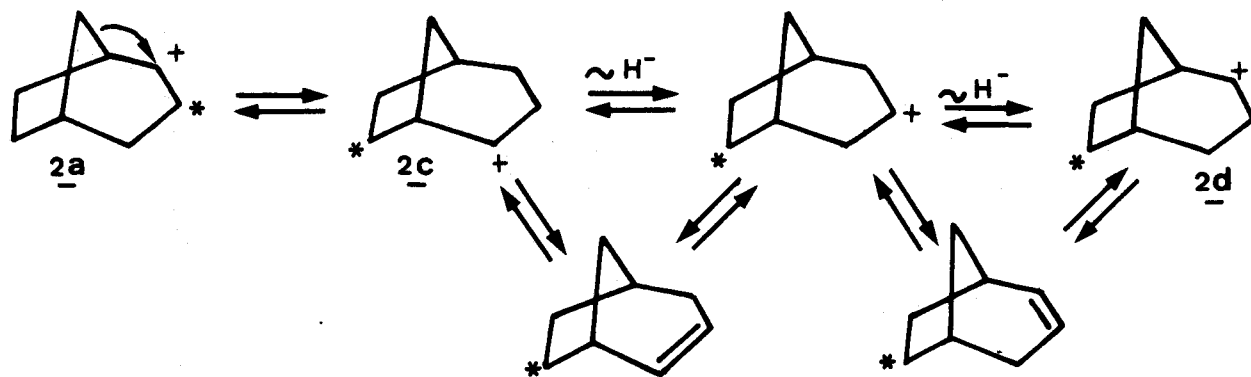
Réarrangement interne du bicyclo (3.2.1) octène-2

Le bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 récupéré dans l'isomérisat a subi une suite de réarrangements internes puisque tous les carbones du cycle sont marqués sauf celui qui forme le pont méthylénique (carbone C_8). On constate en outre que la distribution de la radioactivité n'est pas régulière sinon le pourcentage d'activité sur chacun des carbones serait voisin de 14,3 %.

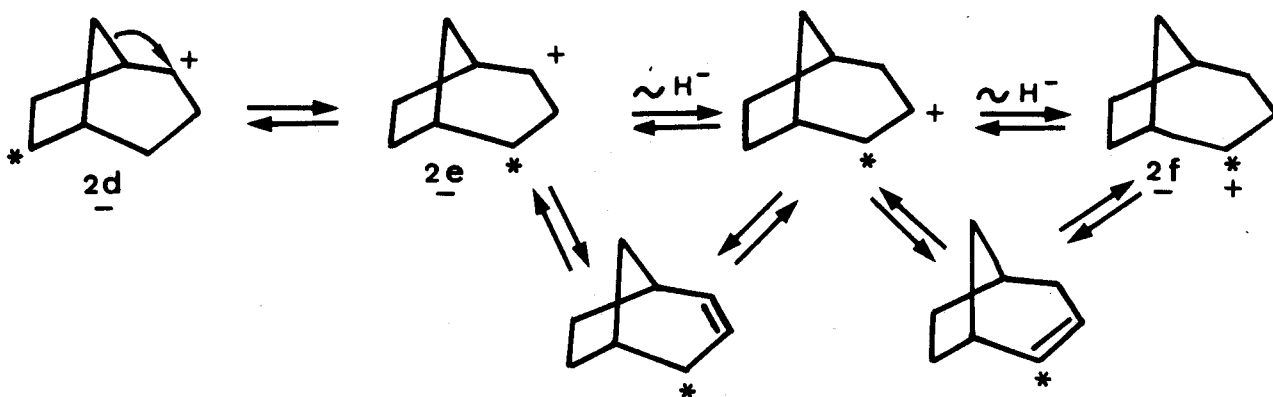
Cet ensemble de résultats permet d'affirmer que les carbocations 2a et 2b formés lors de la protonation du bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 subissent de nombreux réarrangements avant de se désorber en oléfine.



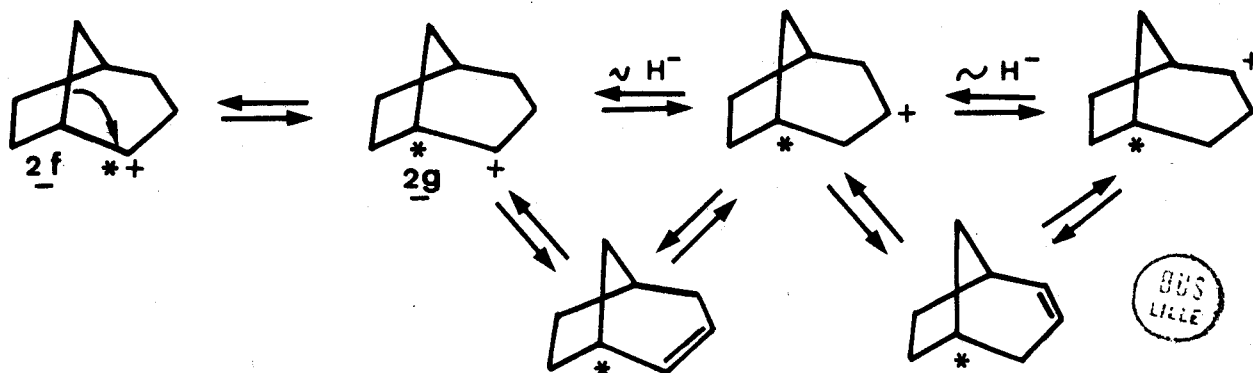
Ainsi le carbocation 2a peut se prêter à une rotation du pont $\text{C}_1\text{-C}_8$ conduisant au carbocation secondaire, 2c dont la charge positive peut migrer sur les carbones C_2 et C_3 par une succession de sauts d'hydrure. L'intervention de ces deux processus justifie l'activité importante observée sur les carbones C_6 et C_7 .



Une nouvelle rotation du pont C_1-C_8 peut se faire dans le carbocation 2d et conduit alors à un nouveau carbocation, 2e dont la charge positive peut à nouveau migrer sur les carbones C_3 et C_4 par une suite de sauts d'hydrures.

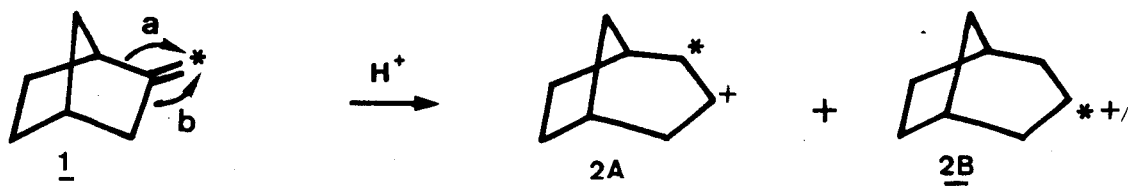


Enfin une dernière série de transpositions (rotation du pont C_1-C_8 , sauts d'hydrure) affectant l'ion carbonium secondaire 2f explique la présence de radioactivité sur les carbones C_1 et C_5 en tête de pont.



BUS
LILLE

La présence d'un pourcentage encore important de la marque sur le carbone C₃ (18 %) du bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 récupéré n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus par EVRARD⁽⁵⁾ car le réarrangement du norcamphène, 1 en carbocations bicyclo (3.2.1) octyles 2A et 2B précurseurs de l'oléfine 2 entraîne déjà une distribution de la marque initiale sur deux des carbonés du système bicyclique.

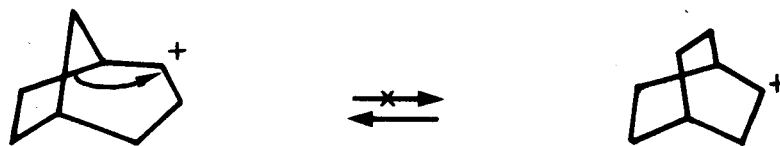


En outre, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude que lors de l'isomérisation du (¹⁴C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 en oléfine 3 réalisée avec un taux de conversion ζ voisin de 50 %, l'équilibre radioactif du réarrangement interne de l'oléfine 2 ait été atteint (distribution de la radioactivité indépendante du taux de conversion ζ). Par contre lors de l'isomérisation du norcamphène marqué cet équilibre radioactif paraissait être atteint pour des $\zeta > 30\%$ ⁽⁵⁾

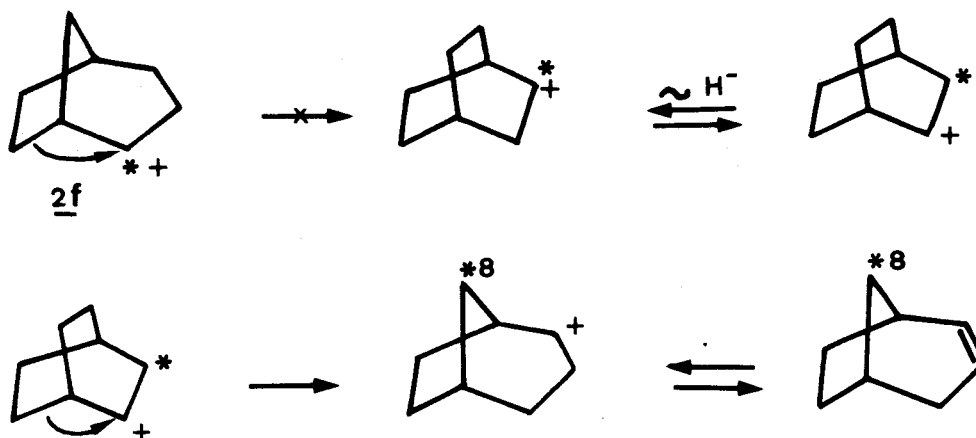
Manipulation	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	ζ
A	95,2 %	3,2 %	1,6 %	33 %
B	7 %	11,5 %	64 %	85 %
C	50 %	14 %	34 %	70 %

Quant à l'absence d'activité sur le carbone C₈ du pont méthylénique elle indique que l'isomérisation du bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 en bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 est, dans nos conditions expérimentales, irréversible et qu'il n'y a pas non plus isomérisation du carboca-

tion bicyclo (3.2.1) octyle en bicyclo (2.2.2) octyle par réarrangement de Wagner-Meerwein.



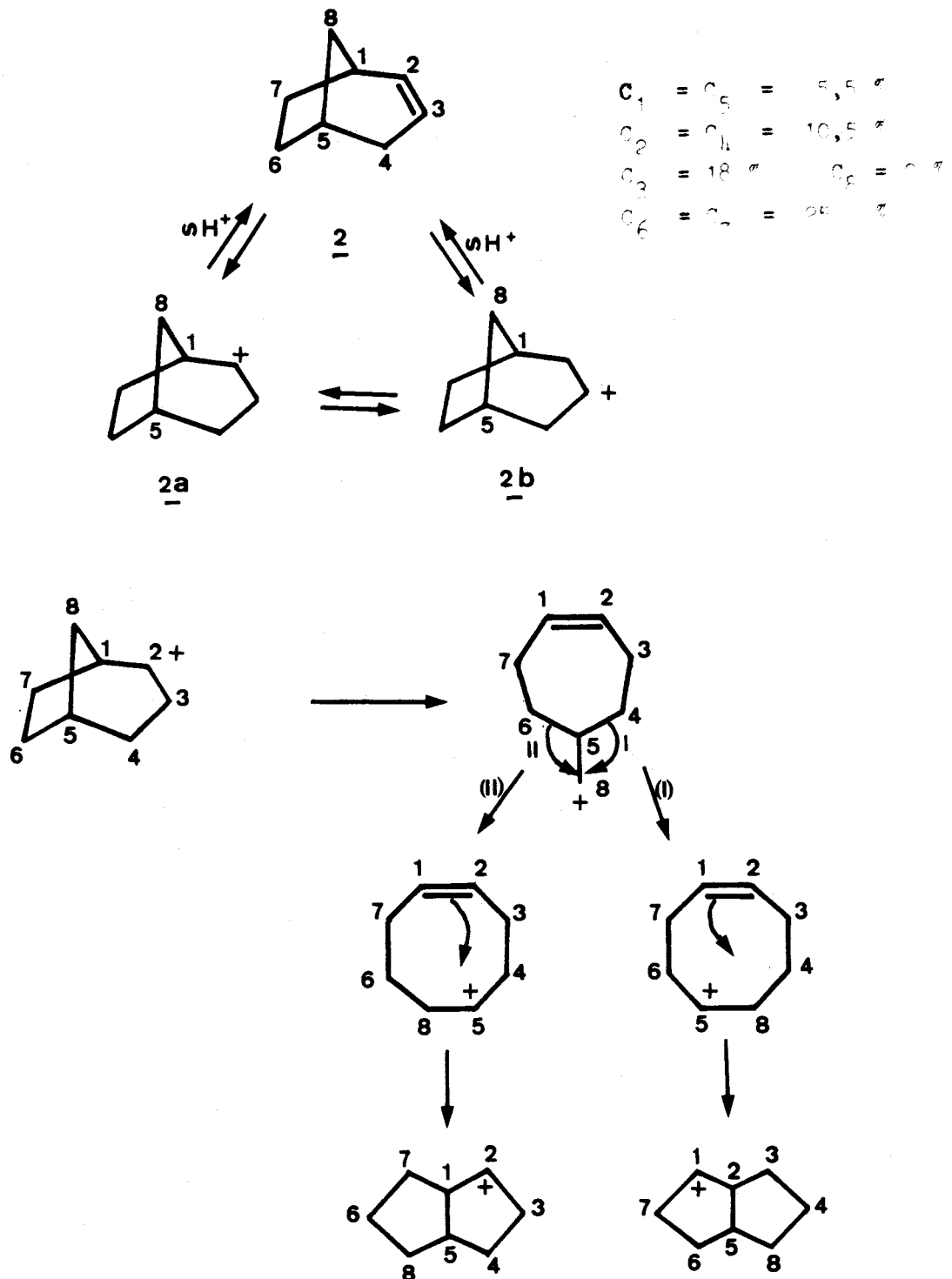
La structure symétrique du carbocation bicyclo (2.2.2) octyle entraînerait l'apparition de marque sur le pont méthylénique C₈. Par exemple, on aurait à partir du carbocation, 2f



Isomérisation en bicyclo (3.3.0) octène-2

Pour expliquer la répartition de la radioactivité observée sur le bicyclo (3.3.0) octène-2, nous nous proposons d'étudier en détail le mécanisme proposé par Gray et Hart ainsi que celui dû à Blanchard et Coll.

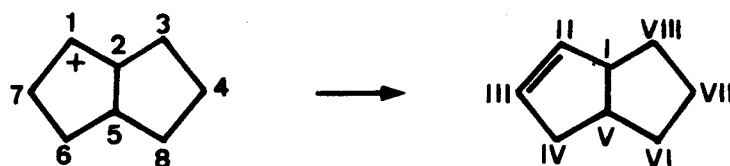
- Mécanisme de Gray et Hart



Ce mécanisme sera successivement appliqué sous sa forme originale⁽⁶⁾ puis selon des variantes qui font état d'une possible circulation de charge dans le carbocation bicyclo (3.3.0) octyle résultant.

- Mécanisme de Gray sans circulation de charge

. Voie I : Migration du bras C₄-C₅ , mécanisme (G_I)



$$C_I = C_2 = 10,5$$

$$C_{II} = C_1 = 5,5$$

$$C_{III} = C_7 = 25$$

$$C_{IV} = C_6 = 25$$

$$C_V = C_5 = 5,5$$

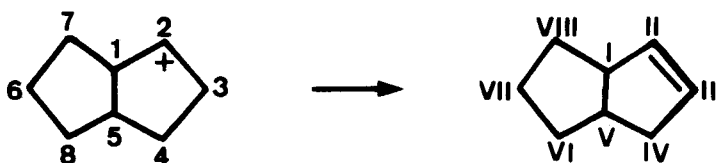
$$C_{VI} = C_8 = 0$$

$$C_{VII} = C_4 = 10,5$$

$$C_{VIII} = C_3 = 18$$

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme (GI)	10,5	30,5	25	23,5	10,5

. Voie II : Migration du bras C₅-C₆ , mécanisme (G_{II})



$$C_I = C_1 = 5,5$$

$$C_{II} = C_2 = 10,5$$

$$C_{III} = C_3 = 18$$

$$C_{IV} = C_4 = 10,5$$

$$C_V = C_5 = 5,5$$

$$C_{VI} = C_8 = 0$$

$$C_{VII} = C_6 = 25$$

$$C_{VIII} = C_7 = 25$$

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme (GII)	5,5	28,5	10,5	30,5	25

Voies I + II : Mécanisme (G)

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme (G)	8	29,5	17,75	27	17,75

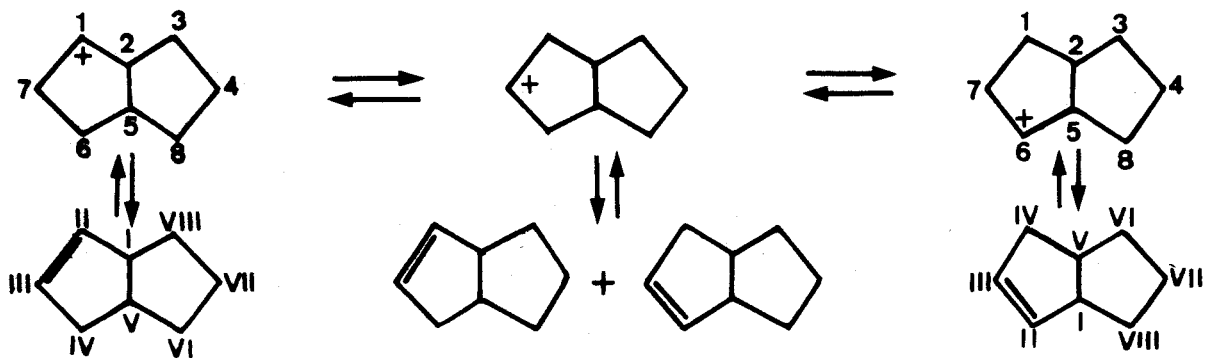
Le tableau VI montre clairement qu'aucun des 3 mécanismes n'explique les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau VI : Mécanisme du type G

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
G _I	: 10,5	30,5	25	23,5	10,5
G _{II}	: 5,5	28,5	10,5	30,5	25
G	: 8	29,5	17,75	27	17,75
Exp	: 2,9	23,5	13,8	20,1	39,6

- Mécanisme de Gray avec circulation de la charge sur le cycle portant la charge initiale

. Voie I : Mécanisme (G' I)



$$C_I = C_V = \frac{C_2 + C_5}{2} = 8$$

$$C_{III} = C_7 = 25$$

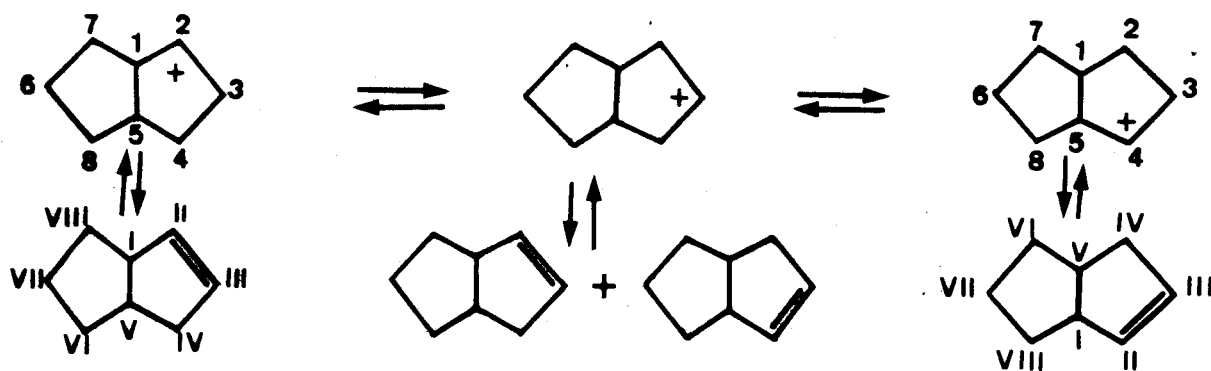
$$C_{VII} = C_4 = 10,5$$

$$C_{II} = C_{IV} = \frac{C_1 + C_6}{2} = 15,25$$

$$C_{VI} = C_{VIII} = \frac{C_3 + C_8}{2} = 9$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (G' I)	8	40,25	15,25	17	19,5

. Voie II : Mécanisme (G' II)



$$C_I = C_V = \frac{C_1 + C_5}{2} = 5,5$$

$$C_{III} = C_3 = 18$$

$$C_{VII} = C_6 = 25$$

$$C_{II} = C_{IV} = \frac{C_2 + C_4}{2} = 10,5$$

$$C_{VI} = C_{VIII} = \frac{C_7 + C_8}{2} = 12,5$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (G' II)	5,5	28,5	10,5	18	37,5

Voies I + II : Mécanisme (G')

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme (G')	6,75	34,4	12,9	17,5	28,5

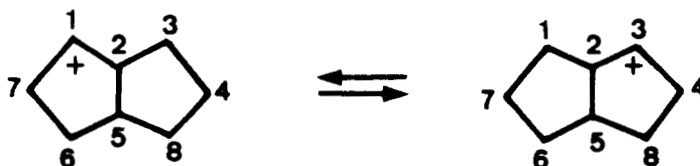
Le tableau VII permet une comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus à l'aide des mécanismes de Gray où intervient une circulation de charge sur le cycle portant la charge positive initiale.

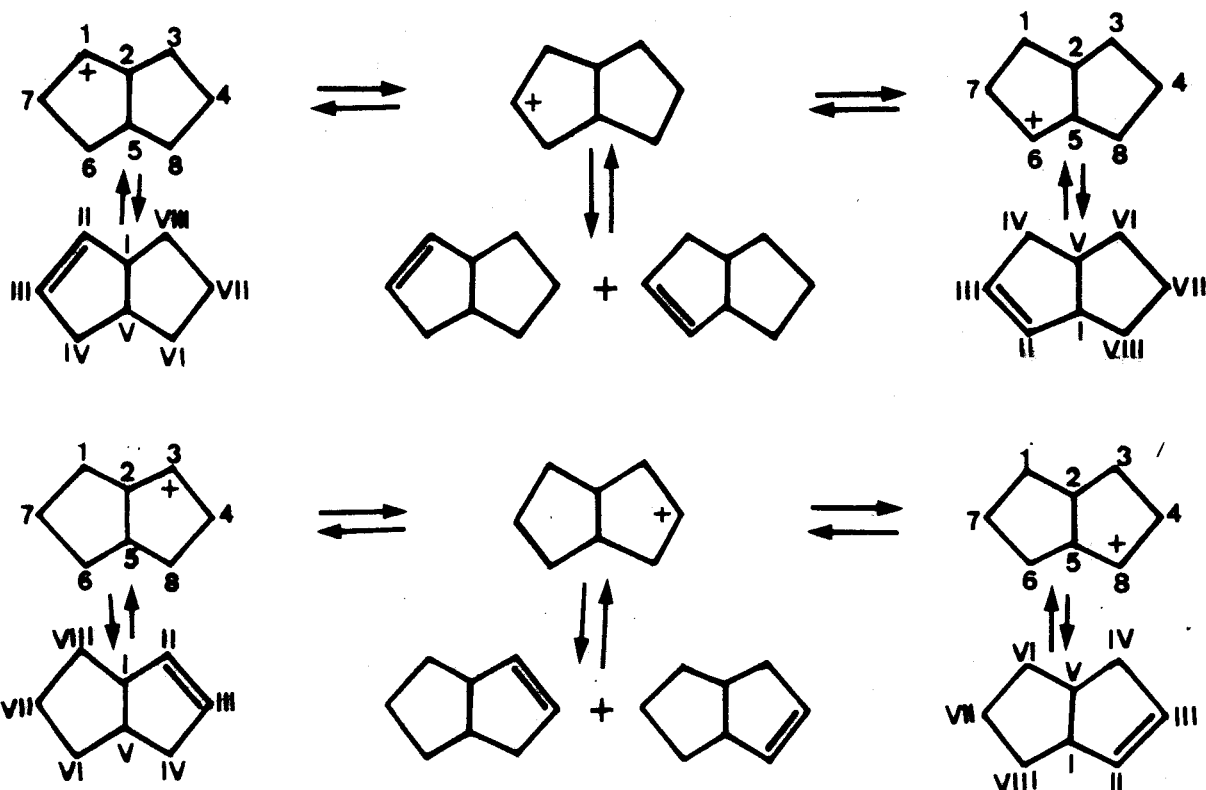
Tableau VII : Mécanisme du type G'

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme (G' I)	: 8	40,25	15,25	17	19,5
(G' II)	: 5,5	28,5	10,5	18	37,5
(G')	: 6,75	34,4	12,9	17,5	28,5
Exp	: 2,9	23,5	13,8	20,1	39,6

- Mécanisme de Gray avec circulation de la charge sur les deux cycles

. Voie I (Mécanisme G'' I)





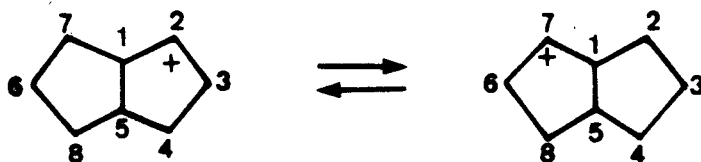
$$C_I = C_V = \frac{C_2 + C_5}{2} = 8$$

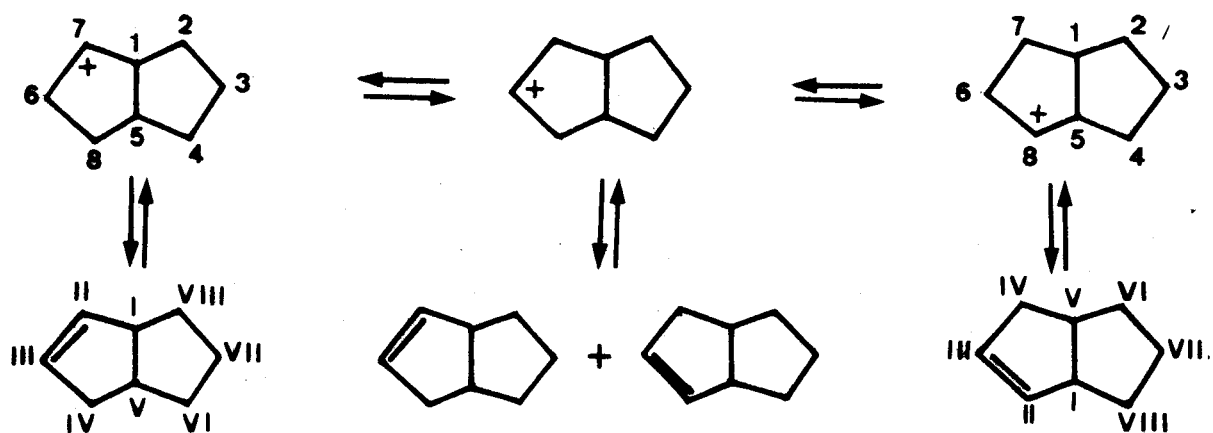
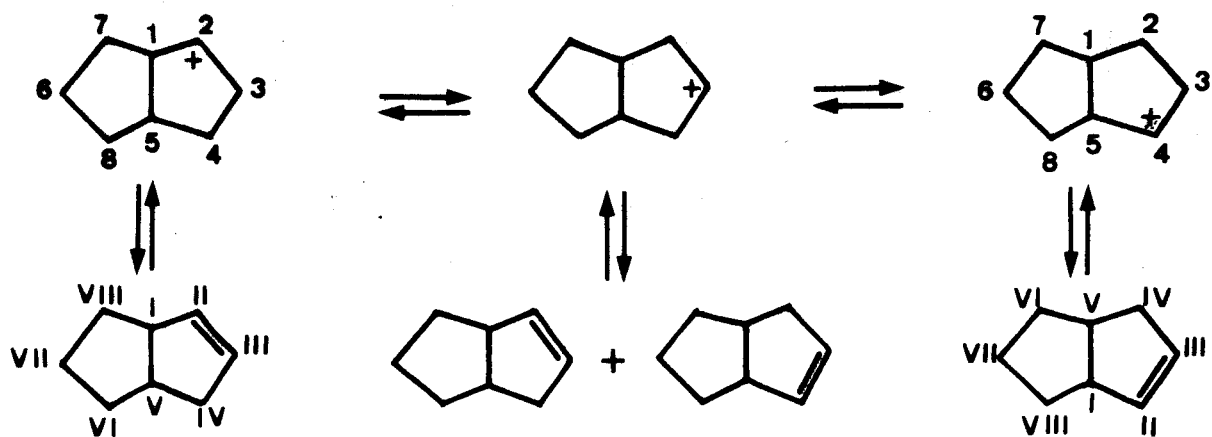
$$C_{III} = C_{VII} = \frac{C_4 + C_7}{2} = 17,75$$

$$C_{II} = C_{IV} = C_{VI} = C_{VIII} = \frac{C_1 + C_3 + C_6 + C_8}{4} = 12,12$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (G ^o I)	8	29,9	12,1	20,1	29,9

. Voie II (Mécanisme G^o II)





$$C_I = C_V = \frac{C_1 + C_5}{2} = 5,5$$

$$C_{III} = C_{VII} = \frac{C_3 + C_6}{2} = 21,50$$

$$C_{II} = C_{IV} = C_{VI} = C_{VIII} = \frac{C_2 + C_4 + C_7 + C_8}{4} = 11,5$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (G''II)	5,5	33	11,5	17	33

. Voies I + II : Mécanisme (G'')

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (G'')	6,75	31,45	11,8	18,55	31,45

Le tableau IX permet de conclure qu'il n'y a aucun accord entre la répartition radioactive expérimentale constatée sur l'oléfine 3 et celle trouvée par des mécanismes du type (G'')

Tableau IX : Mécanisme du type (G'')

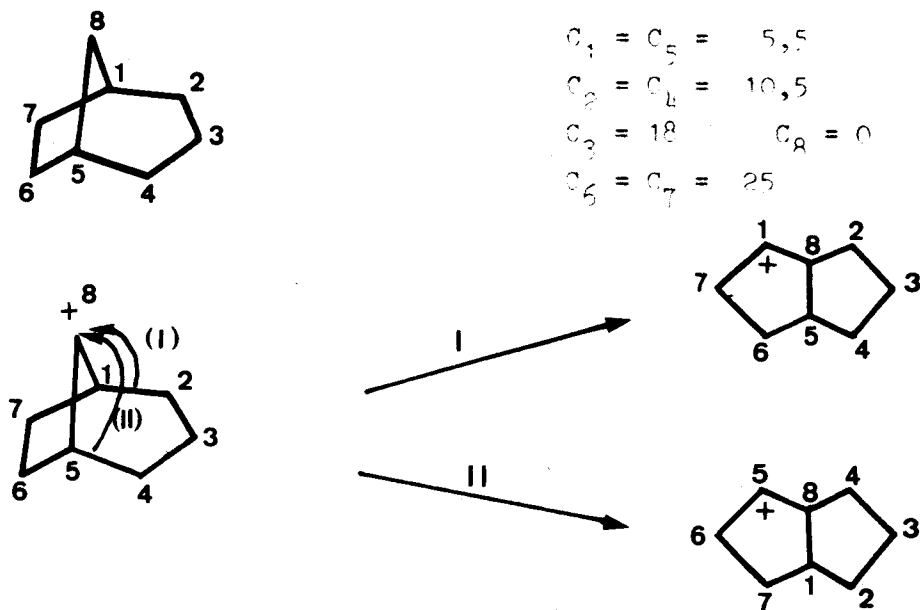
Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme					
(G'' I)	: 8	29,9	12,1	20,1	29,9
(G''II)	: 5,5	33	11,5	17	33
(G'')	: 6,75	31,45	11,8	18,55	31,45
Exp	: 2,9	23,5	13,8	20,1	39,6

Le tableau X récapitule les résultats obtenus lors de l'application des variantes du mécanisme de Gray. Aucune d'entr'elles ne permet d'expliquer la répartition de la radioactivité trouvée sur l'oléfine 3

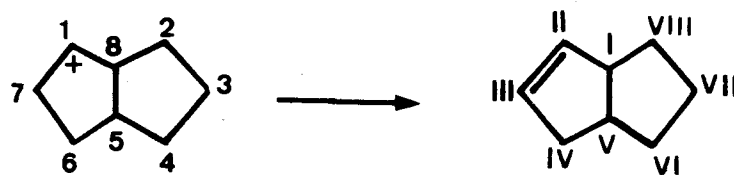
Tableau X : Mécanisme de Gray

Carbone	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme					
(G I)	10,5	30,5	25	23,5	10,5
(G II)	5,5	28,5	10,5	20,5	25
(G)	8	29,5	17,75	27	17,75
(G' I)	8	40,25	15,25	17	19,5
(G'II)	5,5	28,5	10,5	18	37,5
(G')	6,75	34,4	12,9	17,5	28,5
(G'' I)	8	29,9	12,1	20,1	29,9
(G''II)	5,5	33	11,5	17	33
(G'')	6,75	31,45	11,8	18,55	31,45
Exp	2,9	23,5	13,8	20,1	39,6

- Mécanisme de Blanchard



- Mécanisme de Blanchard sans circulation de la charge

. Voie I : Migration du bras C_1-C_2 , mécanisme (BI)

$$C_I = C_8 = 0$$

$$C_{II} = C_1 = 5,5$$

$$C_{III} = C_7 = 25$$

$$C_{IV} = C_6 = 25$$

$$C_V = C_5 = 5,5$$

$$C_{VI} = C_4 = 10,5$$

$$C_{VII} = C_3 = 18$$

$$C_{VIII} = C_2 = 10,5$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (BI)	0	30,5	25	16	28,5

. Voie II : Migration du bras C_4-C_5 mécanisme (B II)



$$C_I = C_8 = 0$$

$$C_{II} = C_5 = 5,5$$

$$C_{III} = C_6 = 25$$

$$C_V = C_7 = 25$$

$$C_V = C_1 = 5,5$$

$$C_{VI} = C_2 = 10,5$$

$$C_{VII} = C_3 = 18$$

$$C_{VIII} = C_4 = 10,5$$

Carbone	C_I	$C_{II}+C_{III}$	C_{IV}	C_V+C_{VIII}	$C_{VI}+C_{VII}$
Mécanisme (B II)	0	30,5	25	16	28,5

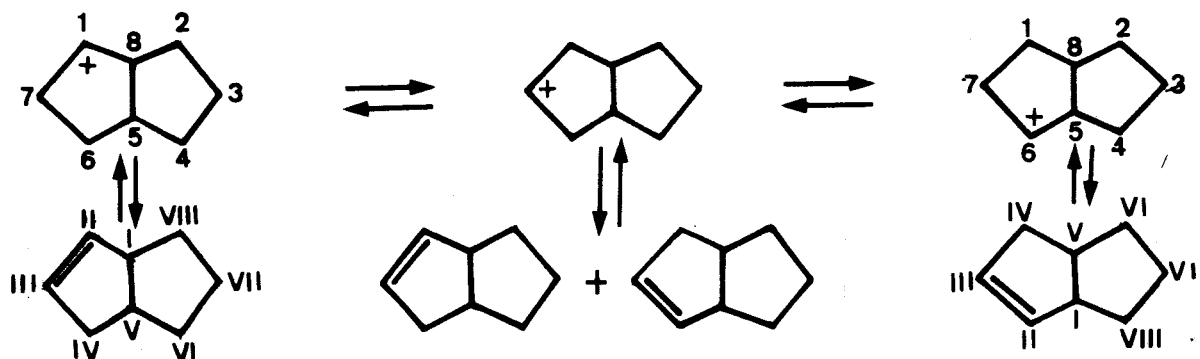
Le mécanisme (B II) donne des résultats analogues à ceux obtenus avec le mécanisme (B I). Quels que soient la migration de bras (C_1-C_2 ou C_4-C_5) et le type de mécanisme envisagés cette identité persistera pratiquement.

. Voies I + II = Mécanisme (B)

Carbone	C_I	$C_{II}+C_{III}$	C_{IV}	C_V+C_{VIII}	$C_{VI}+C_{VII}$
Mécanisme (B)	0	30,5	25	16	28,5

- Mécanisme de Blanchard avec circulation de charge sur le cycle portant la charge initiale : Voie I, Voie II ou Voies I + II

mécanisme (B')



$$C_I = C_V = \frac{C_5 + C_8}{2} = 2,75$$

$$C_{III} = C_7 = 25$$

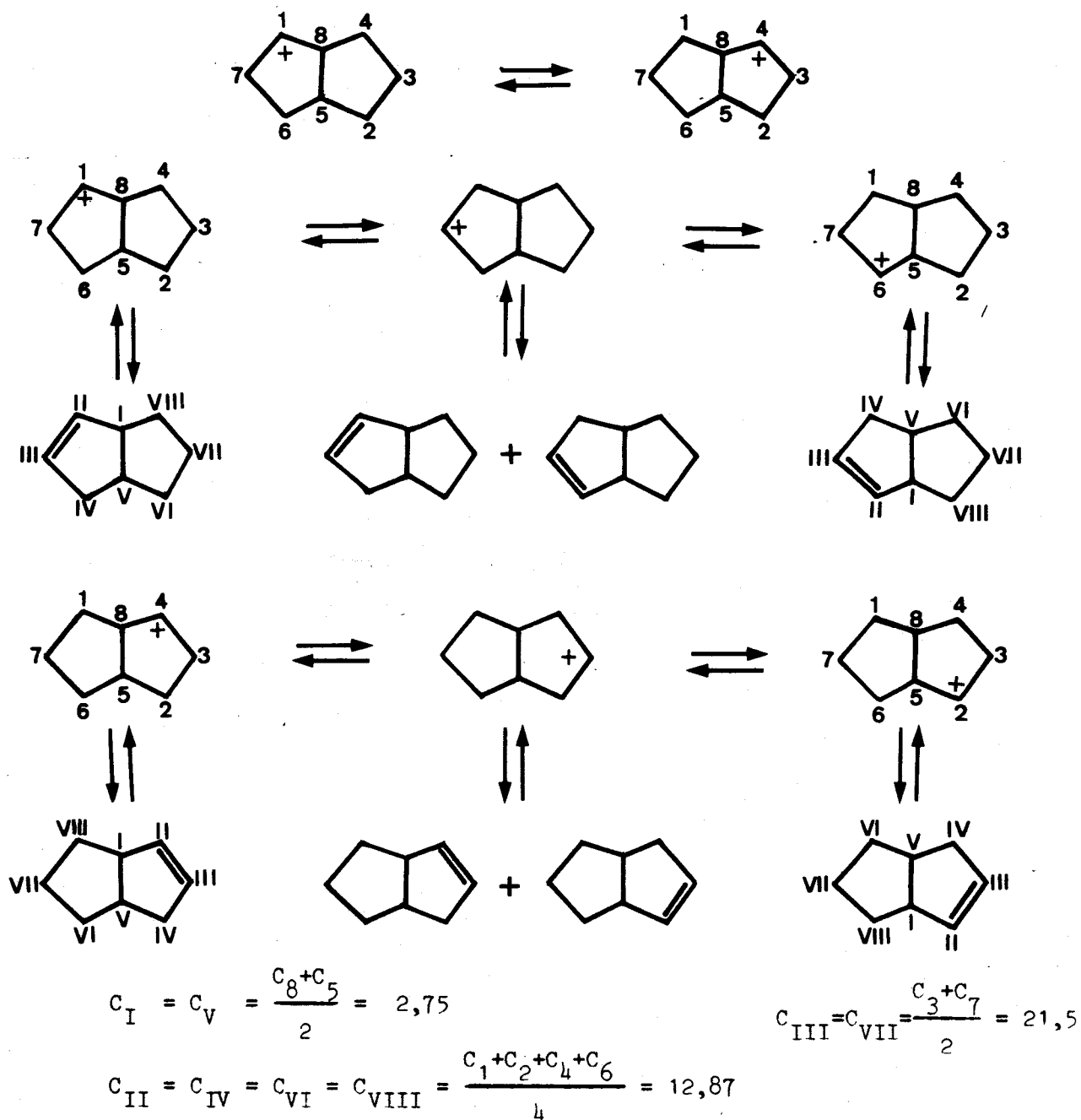
$$C_{VII} = C_3 = 18$$

$$C_{II} = C_{IV} = \frac{C_1 + C_6}{2} = 15,25$$

$$C_{VI} = C_{VIII} = \frac{C_2 + C_4}{2} = 10,5$$

Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme -(B')	2,75	40,25	15,25	13,25	28,5

- Mécanisme de Blanchard avec circulation de la charge sur
les deux cycles : Mécanisme (B'')



Carbone	C_I	$C_{II} + C_{III}$	C_{IV}	$C_V + C_{VIII}$	$C_{VI} + C_{VII}$
Mécanisme (B'')	2,75	34,4	12,9	15,6	34,4

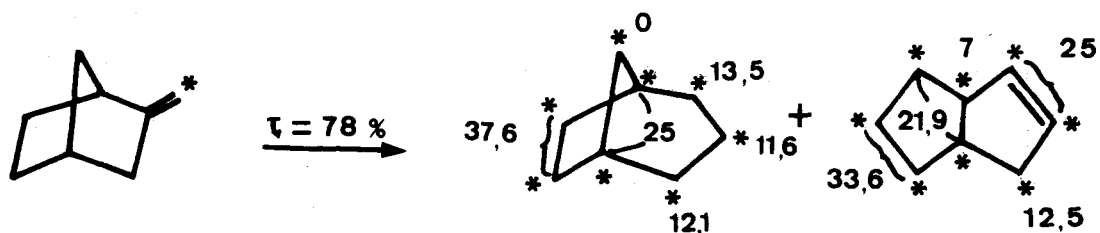


Le tableau XI ci-dessous résume les résultats obtenus par application des différentes variantes du mécanisme proposé par Blanchard

Tableau XI : Mécanisme de Blanchard

Carbones	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme					
(B)	0	30,5	25	16	28,5
(B')	2,75	40,25	15,25	13,25	28,5
(B'')	2,75	34,4	12,9	15,65	34,4
Exp	2,9	23,5	13,8	20,1	39,6

La valeur trouvée pour le carbone C_I, par application des mécanismes (B') et (B'') est sensiblement la même que celle fournie par l'expérience. Néanmoins aucune des variantes du mécanisme de Blanchard ne rend compte des valeurs trouvées pour les autres carbones. Avant de conclure définitivement, nous avons cependant appliqué le mécanisme de Gray ainsi que celui de Blanchard aux résultats obtenus lors de l'isomérisation du norcamphène marqué.



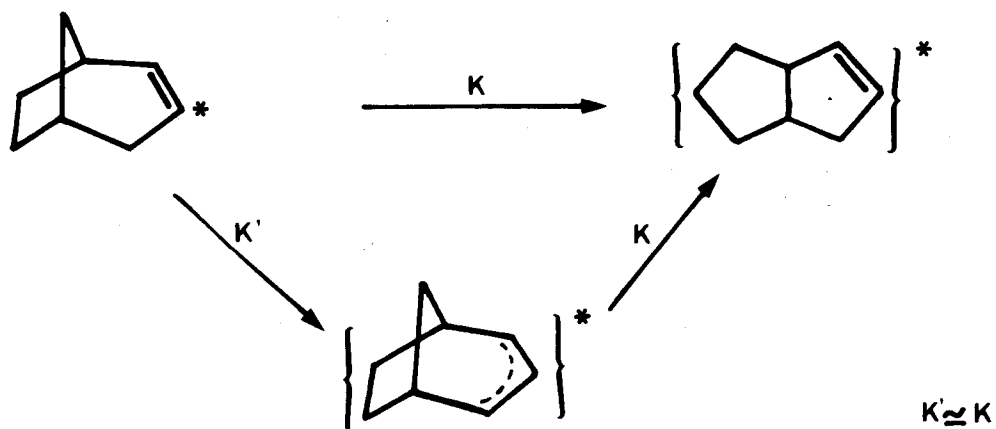
L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau XII

Tableau XII

Carbones	C _I	C _{II} +C _{III}	C _{IV}	C _V +C _{VIII}	C _{VI} +C _{VII}
Mécanisme					
(G I)	13,8	31,3	18,8	23,8	12,1
(G II)	12,5	25,1	12,1	31,3	18,8
(G)	13,15	28,2	15,45	27,55	15,45
(G' I)	13,15	34,45	15,65	18,8	17,75
(G' II)	12,5	24,25	12,95	21,9	28,2
(G')	12,8	29,35	14,3	20,35	23
(G'' I)	13,15	26,1	10,65	23,8	26,1
(G'' II)	12,5	26,2	11,2	23,7	26,2
(G'')	12,8	26,15	10,9	23,75	26,15
(B I)	0	31,3	18,8	26,3	23,4
(B II)	0	31,3	18,8	24,6	25,1
(B)	0	31,3	18,8	25,45	24,25
(B')	6,25	34,45	15,65	19,20	24,25
(B'')	6,25	29,35	14,3	20,55	29,35
Exp	7	25	12,5	21,9	33,6

La distribution de la radioactivité trouvée dans le bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 lors des isomérisations du (¹⁴C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 et du méthylène (¹⁴C)-2 bicyclo (2.2.1) heptane ne peut s'expliquer en appliquant les deux mécanismes étudiés au bicyclo (3.2.1) octène-2 récupéré.

L'hypothèse d'une vitesse de passage direct oléfine 2 → oléfine 3 sensiblement égale à celle du réarrangement interne est probablement à retenir.



Un essai portant sur un taux de conversion voisin de 10 % ayant montré qu'environ 90 % de la marque restait localisé sur les carbones 2 et 3 de l'oléfine 2 semble d'ailleurs confirmer cette hypothèse. L'isomérisation d'un bicyclo (3.2.1) octène-2, préalablement amené à l'équilibre radioactif doit être envisagée.

- C O N C L U S I O N -

Après avoir mis au point la synthèse du (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 nous avons isomérisé cet hydrocarbure sur un catalyseur silicophosphorique à un taux de transformation en bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 voisin de 50 %.

La dégradation du bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 récupéré de l'isomérisat en établissant la présence de marque sur tous les atomes de carbone sauf sur le carbone méthylénique C_8 montre que cette oléfine se réarrange par une rotation des ponts $\text{C}_1\text{-C}_8$ et $\text{C}_5\text{-C}_8$, suivie d'une suite de sauts d'hydrure.

La distribution de la marque dans le bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 obtenu n'a pu s'expliquer par application des mécanismes de Gray ou de Blanchard à partir de celle trouvée sur le bicyclo (3.2.1) octène-2, 2 récupéré de cette isomérisation car la vitesse de passage oléfine 2 \rightarrow oléfine 3 est probablement égale ou légèrement supérieure à celle du réarrangement interne de l'oléfiné 2.

Dans un but de simplification, nous nous proposons d'étudier la répartition de la marque dans un bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 obtenu par passage sur $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ d'un bicyclo (3.2.1) octène-2 possédant une répartition en carbone 14 correspondant à l'équilibre radioactif. Cette étude permettra

probablement de connaître le mécanisme réactionnel correspondant à l'isomérisation oléfine 2 → oléfine 3 puisque les étapes relatives au réarrangement interne du bicyclo (3.2.1) octène-2 n'auront pas lieu.

La stabilité du carbocation bicyclo (3.3.0) octyle pourra éventuellement faire l'objet d'une étude approfondie au cas où l'hypothèse d'une circulation de la charge positive sur ce carbocation s'avèrerait nécessaire.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Les analyses des différents catalysats sont effectuées par chromatographie en phase vapeur (CPV) à l'aide d'un appareil GIRDEL type 75 FS 2 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée est une capillaire de 50 m garnie de squalane. Les conditions de travail les plus usuelles sont les suivantes :

Température du four = 80°C	Pression d'azote : 2 bars
Diviseur d'entrée = 100	Débit N ₂ dans la colonne : 2,5 cm ³ /mn
Injections : 0,3 μl.	

La fraction molaire d'un constituant à été calculée comme étant proportionnelle au produit : hauteur du pic multiplié par le temps de rétention.

Les chromatographies préparatives ont été faites sur Auto-prep Aérogaph modèle A 700, équipé de colonnes de 20 pieds de long et de 3/8 de pouce de diamètre, garnies en général de succinate de diéthylène glycol ou de Réoplex.

Les distillations analytiques ont été effectuées à l'aide d'une colonne Nester-Faust à bande tournante (modèle NFT 51)

Les points de fusion sont déterminés au banc chauffant Kofler et les analyses effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 457. Ceux de RMN sur les modèles JEOL JNMC 60 et VARIAN A 60, les glissements chimiques étant exprimés par rapport au TMS.

Les mesures de radioactivité sont effectuées dans une chambre d'ionisation de 250 ml associée à un électromètre à condensateur vibrant CARY-LOENCO.

Les composés organiques sont brûlés à 800°C dans un tube à combustion HERMAN MORITZ garni de quartz pilé, le gaz carbonique étant entraîné par le courant d'oxygène nécessaire à la combustion d'abord à travers de la ponce argentée, du perchlorate de magnésium, puis dans la chambre préalablement mise sous vide ($7 \cdot 10^{-3}$ torrs). Les combustions sont faites sur des masses voisines de 10 mg et les activités obtenues directement en mV/mn (méthode de la vitesse de charge) sont ensuite exprimées en mCi/mole grâce à un étalonnage avec un produit d'activité connue.

Les ozonolyses sont faites par un ozoniseur type Welsbash.

SYNTHESE DU BICYCLO (3.2.1) OCTENE-2

Synthèse de l'oléfine marquée

- 20 g de norbornylène dissous dans 250 cm³ de THF, fraîchement distillé sur LiAlH₄, sont soumis à une ozonolyse (Débit O₃ = 30mg/mn, durée : 6H20 mn, T = 70°C). Dans une deuxième étape on additionne lentement la solution d'ozonide formée à une suspension de 25 g de LiAlH₄ dans 250 cm³ de THF anhydre de façon à entretenir un léger reflux. Après 12 h d'agitation, on hydrolyse par un excès d'eau et on élimine les hydroxydes formés par addition d'HCl 15 %. La phase aqueuse obtenue par décantation est extraite 96 h en continu par de l'éther. Les phases organiques sont ensuite rassemblées, neutralisées par une solution saturée de bicarbonate de sodium, lavées à l'eau, séchées. Après évaporation du solvant, on obtient par distillation sous pression réduite 16,55 g d'hydroxyméthyl-1,3 cyclopentane. Rdt = 60 %

$$Eb_{1,5} = 118^{\circ}C$$

229 g de diol pur ont ensuite été obtenus par ozonolyse réductrice de 271 g de bicyclo (2.2.1) heptène-2.

- A 1,5 g de tribromure de phosphore, refroidis à -10°C, on ajoute goutte à goutte et sous vive agitation 69 g du diol précédemment préparé. On porte le mélange formé à 80-85°C durant 12 h puis on hydrolyse par 150 cm³ d'eau. La phase aqueuse est décantée puis extraite par du chlorure de méthylène. Les phases organiques, traitées par une solution diluée de Na₂CO₃ sont finalement séchées. Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, on recueille par distillation sous vide 92,8 g de dibromométhyl-1,3 cyclopentane. Rdt = 68 %

$$Eb_{3,5} = 106^{\circ}C$$

$$n_D^{30} = 1,5298$$

La transformation de 175 g d'hydroxyméthyl-1,3 cyclopentane conduit à 203 g de dérivé dibromé.

- Dans un tricol d'un litre, un mélange composé de 250 cm³ de diméthylsulfoxyde, 25 g de cyanure de sodium et d'une solution de Na¹⁴CN dans 4 cm³ d'éthanol (activité voisine de 5 mCi) est amené à 80°C. On procède ensuite à l'addition lente de 105 g de dibromométhyl-1,3 cyclopentane de façon à maintenir la température inférieure à 90°C. Une fois l'addition terminée, la température est maintenue pendant 1h30 à 100°C. On ajoute à nouveau 19,1 g de NaCN dissous dans 100 cm³ de DMSO et on laisse 2 h à 90°C. Le contenu du ballon est ensuite agité 12 h puis dilué par 600 cm³ d'eau. La phase organique obtenue par une extraction continue à l'éther du mélange réactionnel est acidifiée par 2 cm³ d'HCl 6N, lavée à l'eau et séchée sur CaCl₂. Une distillation permet d'obtenir 55 g de dicyanométhyl-1,3 cyclopentane. Rdt = 91 %.

69,25 g de dérivé dicyané ont a nouveau été préparés à partir de 133,6 g de dibromométhyl-1,3 cyclopentane.

- Dans un ballon d'un litre, on porte 24 h à reflux un mélange composé de 55,2 g de dinitrile radioactif et d'une solution alcaline (80 g NaOH, 450 g H₂O). Après refroidissement et acidification par de l'acide chlorhydrique 5N, un précipité blanc apparaît. Ce dernier est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. On sèche ensuite l'ensemble des phases organiques sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on récupère un résidu solide que l'on recristallise dans le benzène. 46,4 g de diacide sont obtenus. Rdt = 67 %.

F = 139°C-141°C

Litt⁽¹¹⁾

F = 13°C-140°C

Une seconde manipulation portant sur 69,25 g de dinitrile donne 58,6 g de carboxy-3 cyclopentane éthanoïque.

- 17,3 g de diacide en solution dans 250 cm³ d'eau sont neutralisés par une soude 2,5 N puis précipités par une solution de nitrate de plomb (130 cm³ H₂O, 32,3 g Pb (NO₃)₂). La masse poudreuse obtenue

est lavée plusieurs fois à l'eau froide jusqu'à disparition des ions nitrates. Après filtration sur fritté on sèche sous vide le sel de plomb (29,09g) Deux autres précipitations faites sur 87,68 g de carboxy-3 cyclopentane éthanique ont donné 160,32 g de sel de plomb.

- Dans un ballon muni d'une entrée d'azote, surmonté d'une très courte colonne à distiller on pyrolyse à 250°C le sel de plomb (29g) fraîchement préparé en maintenant un débit régulier de distillat. Ce dernier est repris par de l'éther, lavé à l'eau, séché sur $MgSO_4$. L'évaporation du solvant donne un résidu blanc que l'on purifie par sublimation. 26,15 g de (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octanone-3 sont ainsi isolés. Rdt = 46 %.

$Eb_{760} = 154^{\circ}C$	Litt ⁽¹²⁾ = $Eb_{760} = 154^{\circ}C$
Semicarbazone F : $93^{\circ}C$	Litt ⁽¹²⁾ = $93-93,5^{\circ}C$

16 autres cyclisations, portant chacune sur 11 g de sel de plomb permettent d'obtenir 53,74 g de cétone radioactive.



- A une suspension de 6 g de $LiAlH_4$ dans 100 cm^3 d'éther anhydre on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, 11,3 g de bicyclo (3.2.1) octanone-3 dissoute dans 50 cm^3 d'éther, de manière à entretenir un léger reflux qui est poursuivi pendant 1h. Après 16 h d'agitation, on décompose par 150 cm^3 d'HCl à 15 %, extrait à l'éther (8 x 25 cm^3), sèche et concentre sous vide. On recueille 10,77 g de (^{14}C)-3 hydroxy-3 bicyclo (3.2.1) octane sous forme d'un solide blanc très propre. Rdt = 94 %

$Eb_6 = 76^{\circ}C$	Litt ⁽¹³⁾	$Eb_5 = 72^{\circ}C$
----------------------	----------------------	----------------------

Une seconde réduction portant sur 14,15 g de cétone fournit 13,2 g d'alcool.

- 13,10 g de bicyclo (3.2.1) octanol dissous dans un minimum d'éthanol sont ajoutés goutte à goutte à 33 cm^3 d'anhydride acétique à reflux. Le mélange est ensuite laissé 20 h à reflux. Après refroidissement, on lave à l'eau, à la soude 10 %, à l'eau puis on sèche sur $MgSO_4$

On distille ensuite l'acétate sous vide. Rdt = 83 % (14,6 g)

$$E_{b_{15}} = 94,5^{\circ}\text{C}$$

$$n_D^{27} = 1,4630$$

Une seconde estérification effectuée sur les 9,4 g d'alcool restant fournit 11,93 g d'acétoxy-3 bicyclo (3.2.1) octane.

- A 500°C , on pyrolyse 26 g d'acétate précédemment obtenu à la vitesse de $30\text{ cm}^3/\text{h}$ par passage dans un réacteur garni de laine de verre. Le liquide retenu dans un condenseur à eau et dans un piège à carboglace est lavé à l'eau, à la soude 10 %, à l'eau et séché, on distille le (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 (12,02 g) et l'acétate non pyrolysé sous vide (1,35 g).

Taux de conversion : 95 %

Rdt : 78,5 %

$$E_{b_{760}} = 130^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Litt}^{(14)} = 130-132^{\circ}\text{C}$$

- Synthèse de l'oléfine inactive

- 220 g de chlorure d'acide paratoluène sulfonique, préalablement purifiés par SOCl_2 sont dissous dans 250 cm^3 de pyridine anhydre. On additionne à ce mélange une solution de 125 g d'hydroxyméthyl bicyclo (2.2.1) heptane (préparé par synthèse diénique de l'acroléine avec le cyclopentadiène puis hydrogénation catalytique sur nickel de Raney de l'aldéhyde obtenu) dans 60 cm^3 de pyridine.

On laisse agiter 25 h à 20°C , puis on verse le produit sur 600 g de glace pilée, additionnée de 2500 cm^3 d'éther. On neutralise doucement par HCl concentré jusqu'à $\text{pH} = 2,5$ et on lave à l'eau la couche étherée. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation de l'éther sous vide, il reste 260 g de tosylate sous forme d'une huile jaune très visqueuse. Rdt = 92 %.

- Dans un tricol de 3l, on mélange les 260 g de tosylate brut, 300 cm³ d'acide acétique, 1400 cm³ d'eau et 2,5 g d'acide paratoluène sulfonique. On porte 24 h à reflux sous agitation. Après refroidissement on extrait à l'éther et décante la phase organique. Celle-ci après une suite de lavages à la soude 10 % et à l'eau est finalement séchée sur MgSO₄. Une distillation sous pression réduite donne un mélange d'acétates composé de 80 % d'acétoxy-2 bicyclo (3.2.1) octane et 20 % d'acétoxy-2 bicyclo (2.2.2) octane.

Une suite de chromatographies en phase liquide (phase stationnaire : silice G, éluant : éther-éther de pétrole 75/25) permet la récupération d'acétoxy-2 bicyclo (3.2.1) octane pur (80,5 g). Rdt : 60 %

- La pyrolyse de l'acétoxy-2 bicyclo (3.2.1) octane (80,5g) est réalisée suivant le mode opératoire déjà décrit lors de la pyrolyse de l'acétoxy-3 bicyclo (3.2.1) octane radioactif. Rdt : 82 % (59,4 g). Taux de conversion : 90 %.

Spectre RMN :

$\tau = 4,13$ p.p.m	massif d'aire 1	(proton vinylique en position 2)
$\tau = 4,68$ p.p.m	massif d'aire 1	(proton vinylique en position 3)
$\tau = 8,63$ p.p.m	massif d'aire 6	(protons du cycle cyclopentane)

ISOMERISATION DU (^{14}C)-3 BICYCLO (3.2.1) OCTÈNE-2Préparation du catalyseur

Le catalyseur silicophosphorique d'Ipatieff est préparé par imprégnation de 75 g de Kieselguhr (qualité 240) avec 350 g d'acide phosphorique à 80 %. La pâte obtenue étalée dans des boîtes de Pétri est séchée pendant 48 h à 145°C, concassée et tamisée rapidement (Afnor 31-33)

Dilution du (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2

12,02 g de (^{14}C)-3 bicyclo (3.2.1) octène-2 sont dilués par 53,51 g d'oléfine inactive. L'activité spécifique de l'hydrocarbure obtenu est voisine de 1,35 mCi/mole.

Isomérisation catalytique

A 250°C, on injecte le bicyclo (3.2.1) octène-2 radioactif (1,35 mCi/mole) en solution dans le cyclohexane (solution à 29 % en oléfine) à la vitesse de 30 cm³/h dans un réacteur garni de 8 g de SiO₂-P₂O₅. Un courant d'azote permet de maintenir la pression partielle en oléfine égale à 0,2 atmosphère.

Vu la faible quantité de catalyseur utilisé, ce dernier a une certaine tendance à s'encrasser, par suite il est indispensable de surveiller constamment son activité. Pour cela, on effectue à intervalles de temps réguliers des prises d'essais qui sont analysées par chromatographie

en phase vapeur sur une colonne capillaire de 50 m garnie de squalane. Lorsqu'il y a disparition du palier d'activité, le temps de contact est modifié de façon à maintenir un taux de conversion à peu près constant.

L'isomérisat, trappé par un condenseur à eau, neutralisé par de la soude 10 %, lavé à l'eau puis séché sur MgSO_4 est finalement analysé par CPV. L'analyse révèle un taux d'isomérisation voisin de 50 %.

Séparation des isomères

- 10 g d'un mélange équimoléculaire radioactif de bicyclo (3.2.1) octène-2 et de bicyclo (3.3.0) octène-2, dilués dans 200 cm^3 de méthanol sont traités à -75°C par un courant d'ozone (30 mg/mn). On laisse absorber un équivalent molaire d'ozone. Le méthanol est ensuite évaporé sous vide à température ordinaire. Les produits non volatils sous forme d'un sirop visqueux sont dissouts dans 70 cm^3 de HCOOH à 98 % et 40 cm^3 d' H_2O_2 à 30 %. La solution est ensuite chauffée à 52° , une réaction très exothermique s'en suit, qui maintient un reflux durant 45 mn. Un chauffage d'une heure à reflux permet la destruction de l'excès de peroxyde. La solution est finalement évaporée à sec sous pression réduite et fournit 10,08 g d'un mélange brun visqueux de diacides, se solidifiant au bout de quelques heures.

Une deuxième ozonolyse oxydante réalisée sur 15 g d'oléfines "chaudes" donne 16,44 g de diacides.

- A 26,52 g de diacides dissous dans 400 cm^3 d'éther, on ajoute progressivement sous forte agitation une solution étherée de diazométhane, préparée à partir de 35 g de nitrosométhylurée et 350 cm^3 d'éther. L'addition est arrêtée lorsque cesse le dégagement d'azote ; le milieu réactionnel prend alors une couleur jaune. L'éther est chassé sous vide et la distillation du résidu sous vide poussé conduit à un mélange de diesters méthyliques (24,56 g)

$$85^{\circ}\text{C} < \text{Eb}_1 < 95^{\circ}\text{C}$$

Litt⁽¹⁵⁾ Diester méthylique du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque cis
 $\text{Eb}_1 = 93 - 94^{\circ}\text{C}$

Litt⁽²⁰⁾ Diester méthylique du carboxy-2 cyclopentane éthanoïque cis
 $\text{Eb}_1 = 86 - 87^{\circ}\text{C}$

Par chromatographie préparative sur colonne de 5 m garnie de succinate de diéthylène glycol, portée à 215°C , éluee par un débit de $150 \text{ cm}^3/\text{mn}$ d'hélium, on sépare avec un rendement de 75 % les deux diesters à raison d'injections voisines de $300 \mu\text{l}$. 22,57 g du mélange de diesters méthyliques ont conduit à 9,61 g de diester substitué 1,3 (pureté 98 %) et 7,34 g de diester substitué 1,2 (pureté 99 %).

DEGRADATION DU CARBOXY-3 CYCLOPENTANE ETHANOÏQUE

*(Répartition de la radioactivité sur le bicyclo (3.2.1) OCTENE-2)*Dilution du diester méthylique du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque

8,84 g de diester méthylique d'activité 1,33 mCi/mole sont dilués par 40,7 g de diester inactif, préparé à partir du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque obtenu par ozonolyse oxydante du bicyclo (3.2.1) octène-2.

Dégradation du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque

- 49,54 g de diester méthylique du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque sont saponifiés par une solution d'éthanoate de sodium dans l'alcool, préparée à partir de 50 g de sodium et 600 cm³ d'alcool éthylique. Le mélange réactionnel est maintenu 2 h à reflux, puis le précipité formé est essoré sur fritté et lavé à l'éthanol. On obtient 52,1 g de sel de sodium du diacide. Rdt : 98 %.

- Une solution de 5,5 g de ce sel est acidifié par HCl dilué. Une extraction à l'éther suivie d'une évaporation du solvant permet de récupérer les diacides (cis+trans) formés. Une recristallisation dans un solvant mixte benzène-éther de pétrole donne l'isomère trans pratiquement pur. Rdt : 70 % (3,1g)

	F = 130 - 131°C	Litt ⁽¹⁶⁾	F = 130°C	
Microanalyse :		C	H	O
Calc % :		55,81	6,98	37,21
Tr % :		55,82	7,00	37,22

Activité du carboxy-3 cyclopentane éthanoïque $A_1 = 0,2318$ mCi/mole

La décarboxylation effectuée sur 1 g de diacide trans radioactif est réalisée sous azote à l'aide d'une solution 1,2 N de N_3H dans du chloroforme. Le gaz carbonique est éliminé sous forme de $BaCO_3$ au moyen d'un piège contenant une solution de baryte décarbonatée.

Après 24 h d'agitation à $45^\circ C$, le contenu du ballon est refroidi à $0^\circ C$ puis dilué par 40 cm^3 d'eau. La phase organique est extraite à l'eau ($5 \times 15\text{ cm}^3$). Les extraits réunis, rendus basiques par addition de soude 5N sont évaporés à sec et le distillat est recueilli dans 10 cm^3 d'une solution d'HCl 2N. Le solide résiduel est repris par l'eau et plusieurs entrainements à la vapeur de la diamine sont effectués. Après évaporation de l'eau, on récupère 1,05 g de chlorhydrate de diamine. Rdt : 97 %

0,6 g de chlorhydrate sont transformés en dérivé dibenzoylé d'activité 0,1671 mCi/mole.

Microanalyse	C	H	N
Calc %	74,53	6,83	8,69
Tr %	74,80	6,90	8,62

Le carbonate de baryum, lavé à l'abri de l'air par 2 l d'eau permutée bouillie est mis à digérer durant 24 h dans de l'acétone à reflux puis isolé sur fritté. On récupère 1,59 g de $BaCO_3$ (Rdt : 69 %) Activité : 0,030 mCi/mole.

46,6 g du sel de sodium de l'acide carboxy-3 cyclopentane éthanoïque sont précipités à l'état de sel de plomb. La pyrolyse de celui-ci fournit 9,95 g de norcamphre. Rdt : 41 %

F = $198^\circ C$

Litt⁽¹⁷⁾

F = $198^\circ C$

La réduction de 9,5 g de norcamphre par $LiAlH_4$ donne 9,05 g de norbornéol. Rdt : 94 %

F = $145-150^\circ C$

Litt⁽¹⁸⁾

F = $145-150^\circ C$

- A une solution de 9 g de norbornéol dans 140 cm³ d'hexane sont ajoutés 40 g de KMnO₄ solide et 400 cm³ de potasse froide à 20%. Pendant la réaction, le ballon est refroidi dans un bain de glace et agité magnétiquement. Après 8 h de réaction, on fait barbotter du SO₂ dans le mélange réactionnel afin d'éliminer MnO₂ et l'excès de permanganate. Après avoir acidifié par HCl dilué et saturé la solution en NH₄Cl on extrait en continu à l'éther pendant 24 h. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée sous vide. Après décoloration sur noir animal et recristallisation dans le benzène, on obtient 7,4 g d'acide cyclopentane dicarboxylique-1,3. Rdt : 59%

	F = 121°C	Litt ⁽¹⁹⁾	F = 119-120°C
Microanalyse		C	H O
Calculée %		53,16	6,33 40,51
Trouvée %		53,39	6,25 40,54

Activité du diacide : 0,1898 mCi/mole

- La décarboxylation est opérée sur 6,43 g de diacide selon le mode opératoire de la réaction de Schmidt, déjà décrit. 3,89 g de dichlorhydrate de cyclopentane-1,3 diamine sont obtenus. Rdt : 56 % Une petite partie de ce dichlorhydrate est transformée en dérivé dibenzoylé.

	F = 215°C	Litt ⁽¹⁹⁾	F = 213-215°C
Microanalyse		C	H N
Calc. %		74,02	6,49 9,09
Tr %		73,95	6,60 9,14

On récupère en outre 12 g de BaCO₃ (Rdt 76 %) d'activité 0,024 mCi/mole.

-3,15 g de dichlorhydrate, 120 cm³ d'eau et 12 g de KMnO₄ sont mis à reflux. Une fois l'oxydation terminée, le mélange est refroidi et le bio-

xyde de manganèse apparu est lavé soigneusement plusieurs fois à l'eau. Les filtrats sont acidifiés par HCl, décolorés par SO₂ puis extraits en continu pendant 48 h par de l'éther. Après séchage, la phase organique est évaporée sous vide. Le précipité d'acide succinique obtenu est collecté par filtration puis recristallisé dans l'eau. L'oxydation conduit à 0,37 g d'acide pur.

F = 183°C

Litt⁽¹⁹⁾

F = 188 - 189°C

0,2 g d'acide succinique ont été transformé en diester p. bromophénacylé.

F = 214°C

Litt⁽¹⁹⁾

F = 213 - 215°C

Microanalyse :	C	H	Br	O
Calc. %	46,87	3,13	31,25	18,75
Tr %	46,92	3,23	31,09	18,97

Activité du diester : 0,1400 mCi/mole

Une seconde oxydation conduit à 0,45 g d'acide succinique.

- Une nouvelle réaction de Schmidt effectuée sur 0,6 g de diacide donne 380 mg de chlorhydrate d'éthylène diamine. Celui-ci est finalement transformé en dérivé dibenzoylé.

F = 246°C

Litt⁽¹⁹⁾

F = 248 - 250°C

Microanalyse :	C	H	N
Calc. %	71,64	5,97	10,44
Tr %	70,54	5,97	10,07

Activité du dérivé dibenzoylé : 0,1146 mCi/mole

Activité du BaCO₃ : 0,011 mCi/mole.

DEGRADATION DU CARBOXY-2 CYCLOPENTANE ETHANOÏQUE

*(Répartition de la radioactivité sur le bicyclo (3.3.0) octène-2)*Dilution du diester méthylique du carboxy-2 cyclopentane éthanoïque

- 6,68 g de diester méthylique d'activité 1,33 mCi/mole sont dilués par 49 g de diester inactif préparé à partir du cis carboxy-2 cyclopentane éthanoïque obtenu par ozonolyse oxydante du bicyclo (3.3.0) octène-2.

Synthèse du diester méthylique du carboxy-2 cyclopentane éthanoïque inactif

- 5,2 g de potassium, 7,2 g d'anisole et 88 g de cyclooctadiène-1,3 sont chauffés sous agitation à 200°C pendant 18 h dans un autoclave de 300 cm³. Après refroidissement, le catalyseur est décomposé par le méthanol et la phase organique lavée à l'eau, séchée, est distillée soigneusement sous pression atmosphérique à l'aide d'une colonne à bande tournante. 55,4 g de bicyclo (3.3.0) octène-2, 3 sont finalement obtenus. Rdt : 63%

$$Eb_{760} = 131^{\circ}C$$

Litt⁽¹⁰⁾

$$Eb_{760} = 131-132^{\circ}C$$

RMN : $\tau = 8,53$ p.p.m massif d'aire 7 (protons de cycle cyclopentane)
 $\tau = 4,56$ p.p.m massif d'aire 2 (proton vinyliques)
 $\tau = 6,98$ p.p.m massif d'aire 1 (proton allylique en tête de pont)
 $\tau = 7,58$ p.p.m massif d'aire 2 (protons allyliques)

2 autres manipulations ont permis la récupération de 120 g d'oléfine 3

- L'ozonolyse oxydante du bicyclo (3.3.0) octène-2 conduit au cis carboxy-2 cyclopentane éthanoïque que l'on estérifie au diazométhane. Le mode opératoire est identique à celui employé lors de l'ozonolyse oxydante du mélange oléfine 2, oléfine 3.

Dégradation du carboxy-2 cyclopentane éthanoïque

- 55 g de diester méthylique sont saponifiés par une solution d'alcoolate de sodium (55 g Na, 700 cm³ C₂H₅OH). Après 24 h de reflux le mélange réactionnel est acidifié par HCl 5N. Le résidu solide obtenu par évaporation des solvants est repris par 100 cm³ d'éther. La phase organique est filtrée, séchée sur MgSO₄ et évaporée. On récupère un mélange de diacides (cis + trans) que l'on recristallise dans un mélange éther de pétrole-benzène. 28,5 g de trans carboxy-2 cyclopentane éthanoïque sont obtenus. Rdt : 64,5 %.

Une petite partie de ce diacide trans est convertie en dianilide.

	F = 217°C	Litt ⁽²⁰⁾	F = 214°C
Microanalyse :	C	H	N
Calc % :	74,53	6,83	8,69
Tr % :	74,39	6,98	8,50

Activité du dianilide trans : 0,1620 mCi/mole.

- Une réaction de Schmidt effectuée sur 1,5 g de trans carboxy-2 cyclopentane éthanoïque conduit à 1,04 g de dichlorhydrate de diamine. Rdt : 65 %.

Le sel obtenu est entièrement transformé en dérivé dibenzoylé.

F = 164°C

Activité : 0,1240 mCi/mole.

Microanalyse	:	C	H	N
Calc. %	:	74,53	6,83	8,69
Tr. %	:	74,35	6,84	8,69

Les 2,18 g de BaCO₃ obtenus après purification (Rdt : 59 %) ont une activité égale à 0,0177 mCi/mole.

Le diacide restant (27 g) traité en trois fois donne 31,94g de chlorhydrate de diamine.

- Dans un ballon de 500 cm³, 15 g de chlorhydrate de diamine, 155 cm³ de formol à 30 % et 63 cm³ d'acide formique à 90 % sont portés 6 h à reflux. La solution est refroidie, concentrée à l'évaporateur rotatif puis extraite par 10 x 50 cm³ d'éther. La phase étherée est séchée sur baryte anhydre. L'amine tertiaire est distillée sous azote après évaporation du solvant. Rdt : 51 % (7,35 g).

Eb₇₆₀ = 111°C

Litt (7)

Eb₇₅₀ = 115-117°C

Une deuxième manipulation effectuée sur 16,18 g de chlorhydrate de diamine fournit 8,87 g de diamine tertiaire.

- A une solution de 8 g de diamine dans 30 cm³ de méthanol on verse goutte à goutte 49 g d'ICH₃ dissous dans 100 cm³ de CH₃OH. Le léger

reflux provoqué par cette addition est maintenu pendant 16 H. On ajoute ensuite 50 cm³ d'éthanol et concentre à petit volume, l'iodure d'ammonium quaternaire précipite. Alors après recristallisation dans l'alcool on récupère 11,3 g de ce produit. Rdt = 55 %

F = 244°C

Litt⁽⁷⁾

F = 244°C

13,85 g d'iodure d'ammonium quaternaire sont à nouveau synthétisés à partir de 8,22 g de diamine.

- A une solution d'iodure dans l'eau (25,5 g dans 100 cm³ d'eau) on ajoute une suspension d'oxyde d'argent fraîchement préparée (42,1 g d'AgNO₃, 19 g KOH et 100 cm³ H₂O). Après 10 mn d'agitation, on laisse sédimenter, filtre sous azote la liqueur surnageante et on concentre le filtrat sous vide à 35°C. On récupère 18 cm³ d'un liquide grisâtre visqueux.

- La pyrolyse est effectuée à 160°C dans une petite poire à distiller et les produits de la réaction sont entraînés sous très faible courant d'azote vers un ballon récepteur, refroidi fortement, renfermant de l'hydroquinone. L'hydroxyde est introduit goutte à goutte de manière à éliminer les mousses. Le pyrolysate ainsi récupéré (11,37 g) est repris par de l'éther, lavé avec HCl 2N puis à l'eau et séché sur MgSO₄.

- La solution étherée du méthylène-3 cyclopentène, diluée par 50 cm³ d'acétate d'éthyle est ozonisée à -70°C (Débit O₃ 25 mg/mn, durée 110 mn). L'éther est ensuite évaporé.

25 cm³ de la solution d'ozonide, dégazée sous vide sont hydrogénés catalytiquement par du Pt d'Adams à 0°C. Le formol obtenu est isolé sous forme de dimédone.

F = 191°C

Activité = 0,0225 mCi/mole

Microanalyse	:	C	H	O
Calc. %	:	69,86	8,22	21,92
Tr. %	:	70,06	8,20	21,92

• L'ozonide contenu dans les 25 cm³ de solution restante est oxydé par un mélange acide formique eau-oxygénée. L'acide succinique formé est recueilli après évaporation sous vide des produits volatils. Par recristallisation dans l'eau, on obtient 750 mg d'acide succinique (Rdt:13,3% calculée à partir de la diamine tertiaire).

250 mg d'acide sont transformés en diester p. bromophénacylé, que l'on recristallise dans un mélange alcool-dioxane (50/50)

F = 214°C Litt⁽¹⁹⁾ F = 214°C

Activité du diester = 0,0968 mCi/mole

Microanalyse	C	H	Br	O
Calc. %	46,87	3,13	31,25	18,75
Tr. %	47,09	3,10	31,15	18,59

— Une réaction de Schmidt faite sur 0,508 g d'acide succinique fournit 0,38 g de chlorhydrate d'éthylène diamine. Rdt : 73 %

Dérivé dibenzoylé F = 247°C Activité : 0,0642 mCi/mole

Microanalyse	:	C	H	N
Calc. %		71,64	5,97	10,44
Tr %		71,19	6,03	10,27

1,12 g de BaCO₃ sont obtenus lors de cette décarboxylation. Rdt : 66 %.

Activité de BaCO₃ = 0,0155 mCi/mole.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) V.N. IPATIEFF Brevets U.S. 1993513, 201 8066, 2020649, 2057433, 20060871
- (2) J.E GERMAIN et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1960, 473
- (3) G. JOACHIMSMANN, DUFRESNE et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1968, 385
- (4) F.PETIT, M.EVRARD et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1971, 4176
- (5) M.EVRARD-HEUDE, F.PETIT et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1971, 2545
- (6) A.C.G. GRAY et H. HART, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2569
- (7) M.EVRARD, Thèse Lille 1970
- (8) C. DELRUE, M.HEUDE, C. BOUCHOULE et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., 1971, 1026
- (9) J.D. ROBERTS, C.C. LEE et W.H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4501
- (10) P.R. STAPP et R.F. KLEINSCHMIDT, J. organic Chemistry, 1965, 30, 3006
- (11) S. FUJISE, H. OBARA et K. KUROSAWA, Nippon Kagachu Zashi, 1960, 81, 370
- (12) B. WAEGELL et C.W. JEFFORD, Bull. Soc. Chim., 1964, 844
- (13) P. NEDENSKOV, H. HEIDE, N.C. KASS, Acta Chem. Scand., 1962, 16, 4709
- (14) J. KNOTERMS et H. SCHILLING, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1964, 83, 1185
- (15) A. BHATI, Essential Oil Record, 1962, 53, 223
- (16) J.A. BERSON et P. REYNOLDS WARNHOFF, J. amer. chem. Soc., 1954, 86, 608
- (17) W.G. WOOD, J.D. ROBERTS, J. Org. Chem., 1957, 22, 1124
- (18) K. ALDER et H.F. RICKERT, Ann. Chem., 1940, 343, 16
- (19) J.D. ROBERTS, C.C. LEE et W.H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4501
- (20) R.P LINSTEAD et E.M. MEADE, J. chem. Soc., 1934, 935

S O M M A I R E

	Pages
I - INTRODUCTION	1
II - SYNTHESE DU BICYCLO (3.2.1) OCTENE-2	6
III - ISOMERISATIONS	11
IV - REPARTITION DE L'ACTIVITE DANS LE BICYCLO (3.2.1)OCTENE-2	13
V - REPARTITION DE L'ACTIVITE DANS LE BICYCLO (3.3.0)OCTENE-2	18
VI - DISCUSSION DES RESULTATS	22
VII - CONCLUSION	42
VIII- PARTIE EXPERIMENTALE	44

