

50376
1974
25

N° d'ordre : 431

50376
1974
25

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ
Mention : CHIMIE ORGANIQUE

par

Alain DUPONT

Maître ès Sciences



HYDROGENOLYSE DU TRICYCLENE

SUR Pt / Al₂O₃

Soutenu le 10 Janvier 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM. C. GLACET	Président
	M. PECQUE	Rapporteur
	F. PETIT	Examineur
	Mme G. LECLERCO	Membre Invitée

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. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOFFLAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUJEU 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 A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences 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. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN 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.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	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. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (E.U.D.I.L.)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. NICOLE Jacques	Chimie E.N.S.C.L.
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARZY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
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 et de ma profonde reconnaissance.

A mes FRERE et SŒURS,

A JOSETTE,

A mes AMIS.

A Monsieur Marcel PECQUE,

Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de
Lille,

qui a suggéré et guidé ce travail.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur M. PECQUE de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur C. GLACET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Madame G. LECLERCQ et Monsieur F. PETIT d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à associer à ces remerciements mes camarades de laboratoire, en particulier Monsieur G. RICHEL pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je remercie vivement Mademoiselle N. PHILIPPO pour la part active qu'elle a prise dans la réalisation de ce mémoire.

T A B L E D E S M A T I E R E S

--0000000--

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

P R E M I E R E P A R T I E : T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

I - APPAREILLAGE

- 1° - Circuits de gaz
- 2° - Réacteur
- 3° - Partie Electrique
- 4° - Injection des réactants liquides
- 5° - Trappage des effluants

II - CATALYSEUR

- 1° - Nature du catalyseur
- 2° - Prétraitement
- 3° - Dénomination

III - EVOLUTION DE LA REACTION PAR ENCRASSEMENT DU CATALYSEUR

DEUXIEME PARTIE : R E S U L T A T S

CHAPITRE I : I S O M E R I S A T I O N T R I C Y C L E N E - C A M P H E N E

- 1° - Al_2O_3 Péchiney "A"
- 2° - Essai d'empoisonnement du support
- 3° - Recherche d'un support non actif

CHAPITRE II : H Y D R O G E N A T I O N D U C A M P H E N E

- 1° - Mélange 90% camphène - 10% tricyclène
- 2° - Camphène pur
- 3° - Pt/C
- 4° - Dioxanne-1,4
- 5° - Pt en mousse

CHAPITRE III : H Y D R O G E N O L Y S E D U T R I C Y C L E N E

- 1° - Pt V
- 2° - Pt IV
- 3° - Pt II
- 4° - Pt en mousse

TROISIEME PARTIE : D I S C U S S I O N

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

QUATRIEME PARTIE : P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

HYDROCARBURES :

1° - Tricyclène

2° - Camphène

CATALYSEURS :

1° - Pt/Al₂O₃

2° - Pt/C

3° - Al₂O₃ I.C.I.

4° - Charbon Végétal Actif

5° - ZnO

IDENTIFICATIONS :

1° - Bornylane

2° - Isocamphanes exo et endo

ANALYSE DES PRODUITS

A N N E X E : N O M E M C L A T U R E

B I B L I O G R A P H I E

LEGENDE FIGURE I : APPAREILLAGE

- Md : Mano détendeur double étage
DEOXO: Purification catalytique de l'hydrogène
Va : Vanne aiguille
D : Débitmètre à film de savon
P : Piège à charbon actif et à silicagel
C : Charbon actif
Si : Silicagel
V : Sortie sur vide
r : Robinet à boisseau P.T.F.E.
e : Sortie vers extérieur
S : Surpresseur à mercure
Ve : Venturi
F : Four
Pe : Perfurteur
R : Réacteur
Sp : Spirale de préchauffage
Hg : Garde de mercure

INTRODUCTION

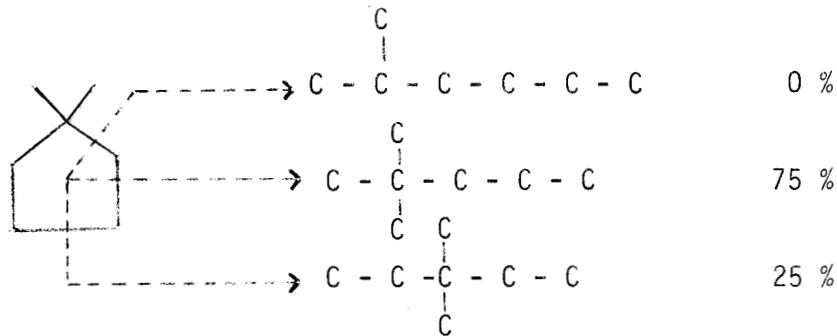
--0000000--

Les cyclanes à petit cycle (C_3 , C_4 et C_5) subissent aisément la réaction d'hydrogénolyse, réaction de rupture du cycle, sous atmosphère d'hydrogène et en présence d'un catalyseur classique d'hydrogénation.

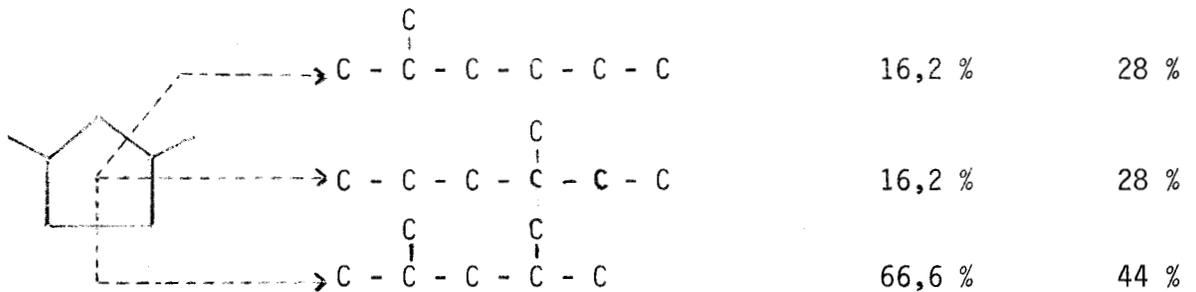
L'hydrogénolyse du cycle cyclopropane se produit déjà dans des conditions particulièrement douces : 20°C sur platine (1). La difficulté s'accroît avec la taille du cycle. L'hydrogénolyse du cyclohexane ne se produit qu'aux hautes températures ($>300^\circ\text{C}$) dans le domaine où la déshydrogénation en aromatique est fortement favorisée thermodynamiquement et nécessite des fortes pressions d'hydrogène (2).

En règle générale, une liaison C-C d'un cycle est d'autant plus difficile à hydrogéner qu'elle est plus substituée. Raik (3) relie cette observation au nombre d'atomes d'hydrogène portés par les carbones de la liaison qui se rompt : pour rompre une liaison C-C, il faut que les deux carbones s'adsorbent successivement, ce qui ne peut se produire qu'avec perte d'hydrogène. Les énergies de dissociation des différentes liaisons C-H étant très voisines, il est raisonnable de penser que la probabilité d'adsorption d'un carbone est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène qu'il porte. Les règles simples énoncées par Raik permettent de prévoir grossièrement la composition des produits d'hydrogénolyse de cyclanes substitués.

Par exemple :



Cette prédiction est en accord avec les produits obtenus par Kazanski (4) sur platine sur charbon à 300°C. La règle de Raik n'est déjà plus si simple lorsqu'il s'agit d'interpréter la rupture d'une liaison C secondaire - C tertiaire : il faut alors supposer que cette rupture ne peut intervenir que si le C tertiaire s'adsorbe le premier. L'accord prévision-expérience n'est déjà plus si bon :



Théorique Expérimental
(4)

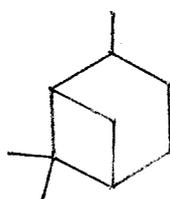
De toute manière cette règle n'a de valeur qu'indicative et est loin de rendre compte de la totalité des observations expérimentales :

- la distribution des produits d'hydrogénolyse varie beaucoup avec la nature du catalyseur : support, concentration superficielle en métal et les conditions de température et de pression d'hydrogène (5) (6).
- l'étude de composés polysubstitués stéréoisomères cis-trans (7) montre que, dans le cas où l'épimérisation du corps de départ n'est pas trop rapide (sur Ni ou Pt par exemple), les deux épimères conduisent à des sélectivités radicalement différentes.

L'hydrogénolyse du cyclopropane (8) est une réaction "facile" au sens où l'entend Boudart (9) tandis que les réactions d'hydrogénolyse des liaisons C-C d'alcane ou de cyclane sont des réactions "exigeantes" sensibles à l'état de dispersion du métal sur le support (10).

Si de nombreux cyclanes polysubstitués à petits cycles ont servi de base à des études d'hydrogénolyse, il est étonnant de constater que la présence de ces petits cycles dans des corps facilement accessibles de la série des terpènes bicycliques n'ait motivé jusqu'à présent que très peu de recherches :

- Ipatieff et ses collaborateurs (11) (12) ont étudié l'hydrogénolyse du cycle cyclobutane du pinane, compliquée d'ailleurs par des réactions d'isomérisation et d'aromatisation :

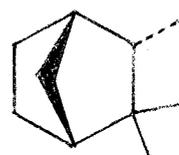


Pinane

- Germain et Gault (13) se sont intéressés à l'hydrogénolyse du cycle cyclopentanique de l'isocamphane à une époque où les moyens d'analyse ne permettant pas de distinguer les stéréoisomères de cet hydrocarbure :

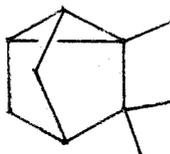


Isocamphane exo

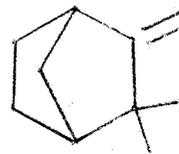


Isocamphane endo

Dans le cadre d'une étude de la stéréochimie de l'hydrogénation catalytique du camphène sur platine sur alumine, nous avons été amenés rapidement à porter notre attention sur les produits d'hydrogénolyse du tricyclène, isomère du camphène possédant un cycle cyclopropanique :



Tricyclène



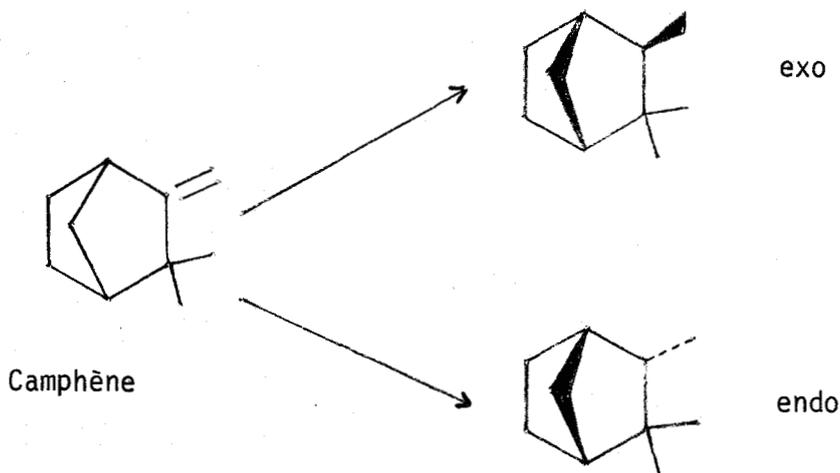
Camphène

En présence de catalyseurs de type acide, camphène et tricyclène tendent à s'équilibrer avec un autre hydrocarbure de squelette bicyclique : le bornylène



Bornylène

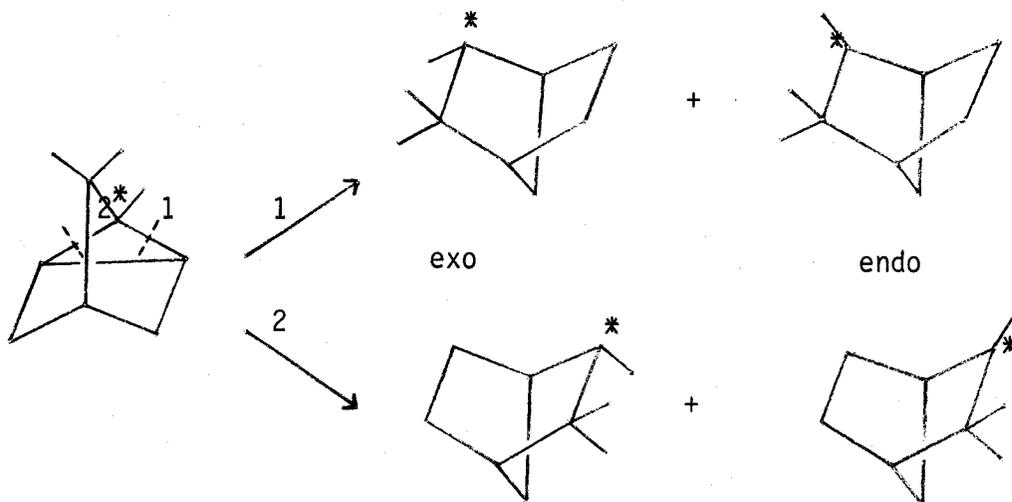
En présence de catalyseurs métalliques d'hydrogénation, le camphène s'hydrogène en isocamphanes :



La stéréochimie endo-exo de cette hydrogénation est sans doute liée à la face d'adsorption du camphène sur le catalyseur. Il faut remarquer que le camphène est un substrat particulièrement intéressant pour une étude stéréochimique de l'hydrogénation. En effet :

- il ne présente pas de possibilité directe de migration de la double liaison, ce qui simplifie considérablement la cinétique de la réaction (14).

- il ne peut donner naissance à une espèce π allylique selon Rooney, Gault et Remball (15).

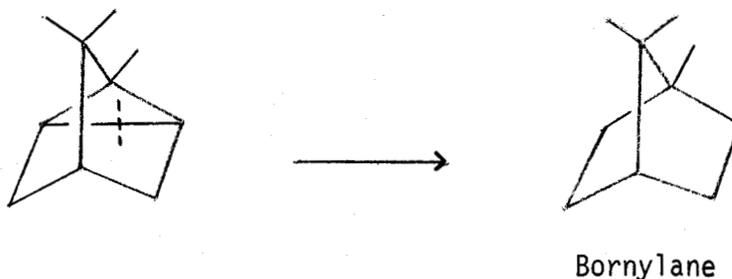


Nous diviserons le compte rendu de notre travail en quatre parties :

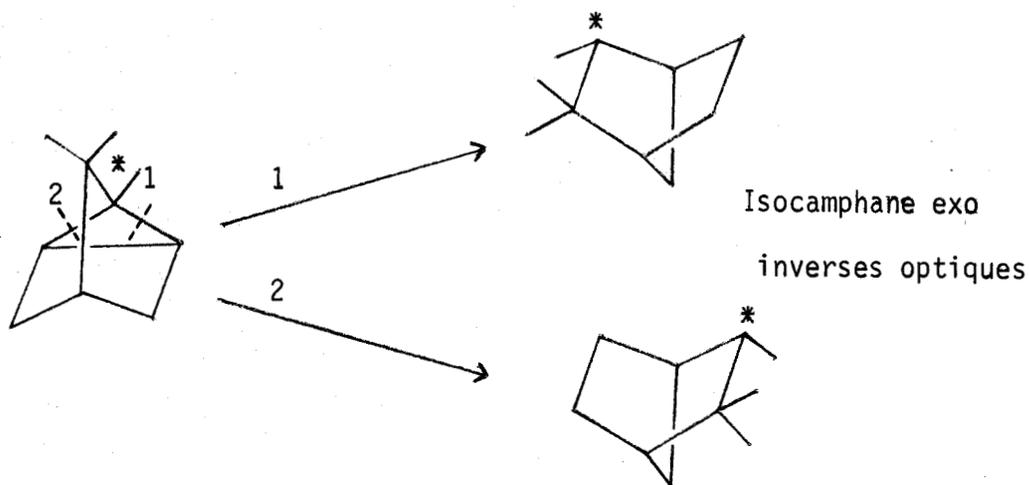
- la première partie expose les techniques expérimentales que nous mettons en oeuvre.
- la seconde partie est consacrée aux résultats que nous avons obtenus dans l'étude de :
 - l'isomérisation tricyclène-camphène
 - l'hydrogénation du camphène
 - l'hydrogénolyse du tricyclènesur différents catalyseurs à base de platine.
- la troisième partie fait la synthèse de ces résultats et les discute.
- la quatrième partie regroupe les détails expérimentaux pratiques.

--ooo0ooo--

Sur les mêmes catalyseurs métalliques, le tricyclène comme tout hydrocarbure possédant un cycle cyclopropanique s'hydrogénolyse (16). La règle de Raik prévoit la rupture préférentielle de la liaison C tertiaire-C tertiaire.



La rupture d'une des deux liaisons symétriques C tertiaire-C quaternaire conduit, si elle se produit, à l'isocamphane exo.



Dans un tel processus d'hydrogénéolyse stéréospécifique, la fixation d'hydrogène sur le carbone (*) "pré-asymétrique" se fait en respectant la configuration de ce carbone. C'est par erreur que Quinn (17) a pu écrire que la rupture (2) conduit à l'isocamphane endo et la rupture (1) à l'isocamphane exo. Nous n'avons pas le droit cependant d'exclure a priori la possibilité d'une hydrogénéolyse non stéréospécifique qui s'accompagnerait d'une inversion, au moins partielle, du carbone (*).

L'étude des réactions à 150°C a nécessité la réalisation d'un appareillage d'hydrogénation en phase gaz. L'encrassement du catalyseur combiné avec des variations de la vitesse spatiale permet de faire évoluer la réaction dont les produits sont analysés par chromatographie en phase gaz.

I - APPAREILLAGE -

Il est représenté schématiquement par la figure I.

1° - CIRCUITS DE GAZ :

Nous avons prévu l'admission de deux gaz :

a) Hydrogène :

Réduction des catalyseurs, hydrogénation, hydrogénolyse. Après double détente de précision (manodétendeur Oxhydrique Prior Précis), l'hydrogène passe sur un purificateur catalytique DEOXO. Le débit est réglé par une vanne aiguille EDWARDS et mesuré à l'aide d'un débitmètre à film de savon. L'hydrogène est ensuite débarrassé des traces d'humidité par passage sur un double lit de silicagel microporeux révélateur et de charbon actif.

b) Azote :

Inerte de purge du réacteur. Il est admis directement dans l'appareil sans purification préalable (double détente, vanne aiguille, débitmètre, trappe SiO₂-C).

Après passage sur silicagel et sur charbon actif, les gaz ne rencontrent plus aucun joint graissé. Les robinets sont à boisseau de polytétrafluoroéthane non lubrifié. Tous les raccords sont réalisés par des manchons de caoutchouc de silicone "versilic". Les trappes sont périodiquement régénérées sous vide à chaud (cordon chauffant).

APPAREILLAGE

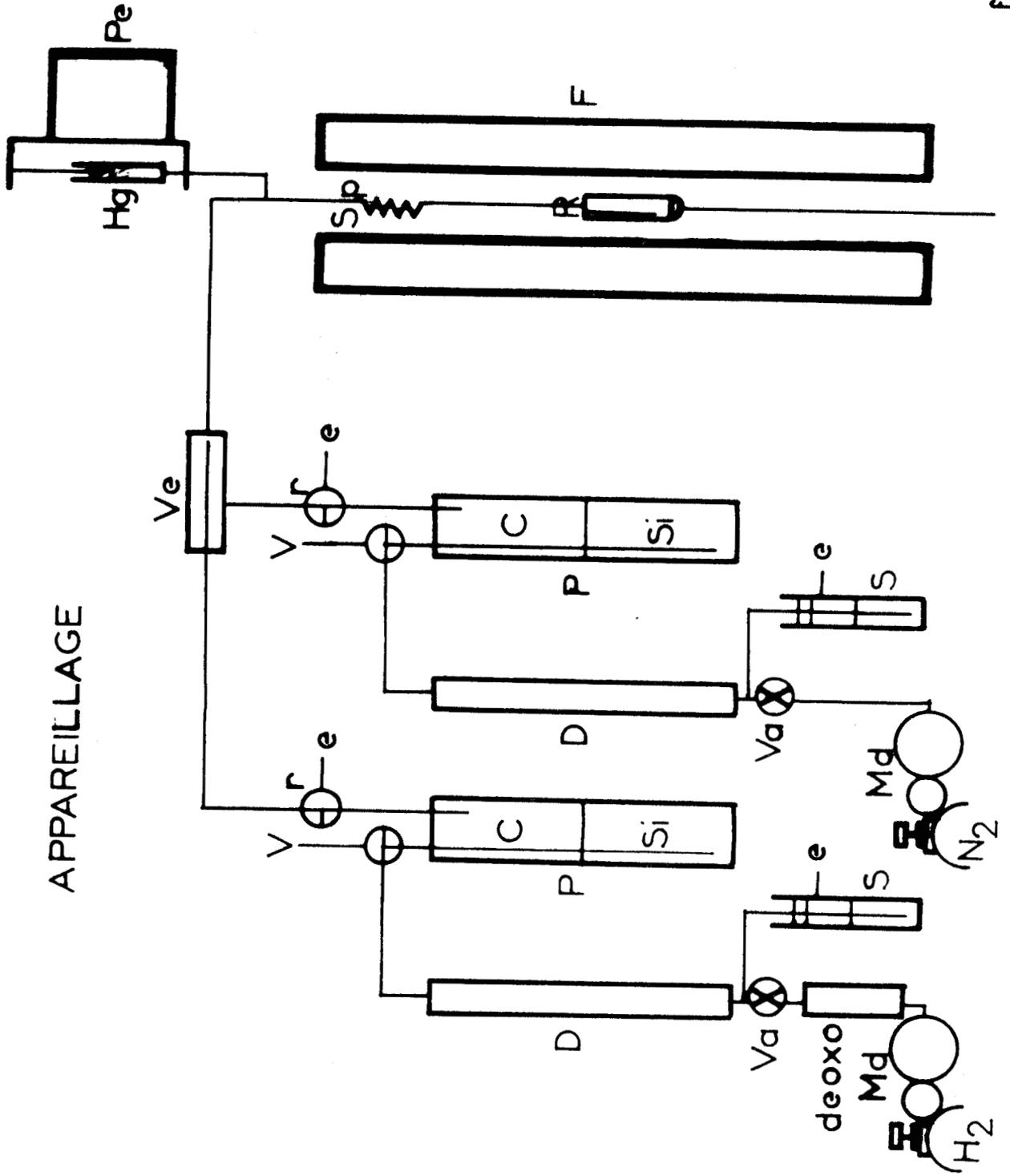


fig 1



2° - REACTEUR :

C'est un tube en pyrex comportant à sa partie inférieure une plaque de verre fritté qui reçoit le catalyseur. Le réacteur est muni d'un puits thermométrique conçu pour recevoir un thermocouple de type Chromel-alumel, l'extrémité du puits plongeant dans le lit catalytique.

3° - PARTIE ELECTRIQUE :

Le four de réaction est un four tubulaire vertical à cheminée d'aluminium chauffée par six colliers résistants (puissance totale 1kW). La température est contrôlée par un régulateur à action proportionnelle (précision 0,1°C).

4° - INJECTION DES REACTANTS LIQUIDES :

Elle est assurée par un perfuseur BRAUN équipé d'une seringue de 5 ml (ou éventuellement de 50 ml) tenue verticalement, l'étanchéité étant assurée par une garde de 1 cm de mercure. Le débit d'hydrogène est calculé en fonction du débit d'entrée des réactants de telle sorte que la pression partielle en hydrocarbures est constamment égale à 0,1 atm (tableau I).

5° - TRAPPAGE DES EFFLUANTS :

La faible volatilité des produits étudiés permet de condenser le catalysat pratiquement sans réfrigération. Les effluants sont recueillis dans des tubes à essais (4cm de hauteur, 8 mm de diamètre), plongés dans l'eau glacée. Ils sont analysés immédiatement par chromatographie en phase gazeuse.

II - CATALYSEUR -

1° - NATURE DU CATALYSEUR :

Le catalyseur étudié est du platine supporté par de l'alumine Péchiney "A" (granulométrie 20-22 AFNOR). Sa préparation est décrite dans la partie expérimentale. Les teneurs en platine varient de 10^{-2} à 10^{-5} gramme de platine par gramme de catalyseur.

T A B L E A U I

Seringue	Position du perforateur	ml d'hydroc./h	m.mole d'hydroc./h	ml H ₂ /h	m.mole H ₂ /h	m.mole total/h: en hydroc.	p. partielle: en H ₂
5 ml	0,1	0,391	3,03	620	25,9	0,105	0,895
5 ml	0,2	0,902	7,04	1440	60,0	0,105	0,895
5 ml	0,5	2,28	17,8	3535	151,5	0,105	0,895
50 ml	0,1	6,0	45,3	9820	408,0	0,1	0,9



2° - PRETRAITEMENT :

Le catalyseur est introduit dans le réacteur tubulaire à température ambiante, puis chauffé progressivement sous courant d'azote jusqu'à 120°C et maintenu à cette température pendant deux heures. Le catalyseur est ensuite chauffé progressivement de 120°C à 300°C sous courant d'hydrogène pour réduire le platine. La réduction est poursuivie durant quatre heures. Le lit catalytique est ensuite refroidi progressivement jusqu'à 150°C, température de toutes nos expériences.

3° - DENOMINATION :

Afin de présenter les différents teneurs et préparations des catalyseurs utilisés, nous avons normalisé la dénomination des catalyseurs. Ainsi le catalyseur est désigné par :

- le symbole chimique du métal (dans notre exposé, ce métal est le platine) : Pt
- un chiffre romain caractéristique de la teneur en métal : III pour 10^{-3} gramme de platine par gramme de catalyseur.
- un chiffre arabe représentant les différentes préparations : 2 pour seconde préparation.
- un second chiffre arabe numérotant les échantillons d'une même préparation.

Par exemple : Pt IV - 2 - 3

- teneur en platine : 10^{-4} de Pt/g de catalyseur
- seconde préparation
- troisième échantillon (prélevé de la seconde préparation).

III - EVOLUTION DE LA RÉACTION PAR ENCRASSEMENT DU CATALYSEUR -

Dans un réacteur tubulaire isotherme en état de régime, la composition du mélange en cours de réaction, en un point donné du réacteur, est constante au cours du temps.

Pour une vitesse spatiale donnée, la composition du catalysat est constante. Une augmentation de la vitesse spatiale, obtenue par une injection plus rapide des réactants, est équivalente à une diminution du temps de contact et donne une composition du catalysat correspondant à un taux de conversion plus faible.

De plus, tout catalyseur se désactive au cours du temps : ce phénomène est connu sous le nom "d'encrassement". L'encrassement ne modifie pas les qualités intrinsèques de la surface catalytique, mais diminue la quantité de matière active, ce qui équivaut à un temps de contact plus faible. La désactivation du catalyseur est généralement attribuée à un dépôt de matières carbonées (coke, goudrons....) qui oblitère peu à peu la surface active. Il faut noter que l'encrassement n'est pas un phénomène irréversible et que le catalyseur peut connaître un regain d'activité par combustion sous oxygène (18).

L'encrassement du catalyseur, combiné avec des variations de la vitesse spatiale, permet de suivre l'évolution de la réaction. A titre d'exemple, la figure II montre l'évolution du catalysat lors d'une hydrogénolyse du tricyclène sur Pt V.

--ooo0ooo--

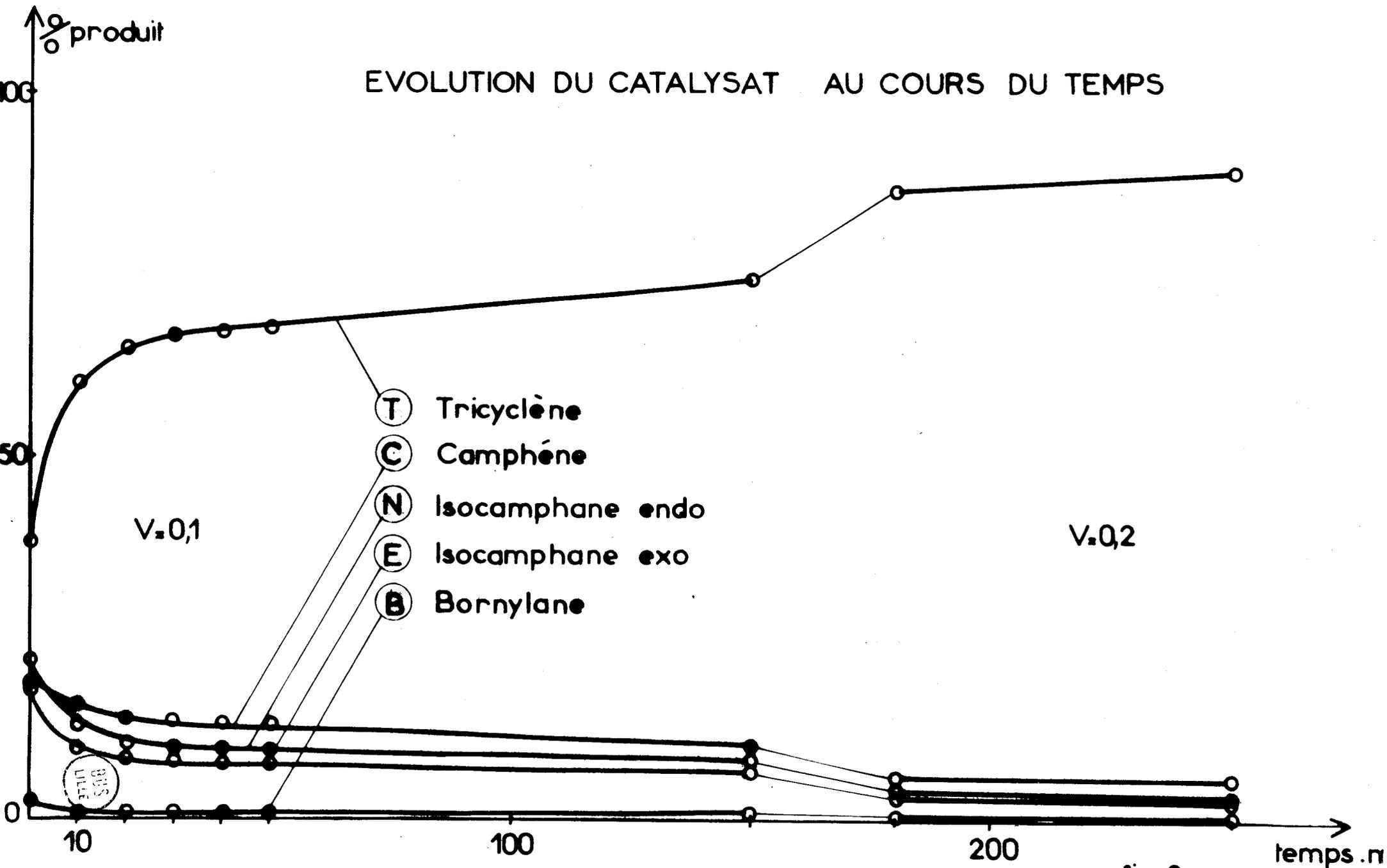
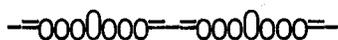


fig 2

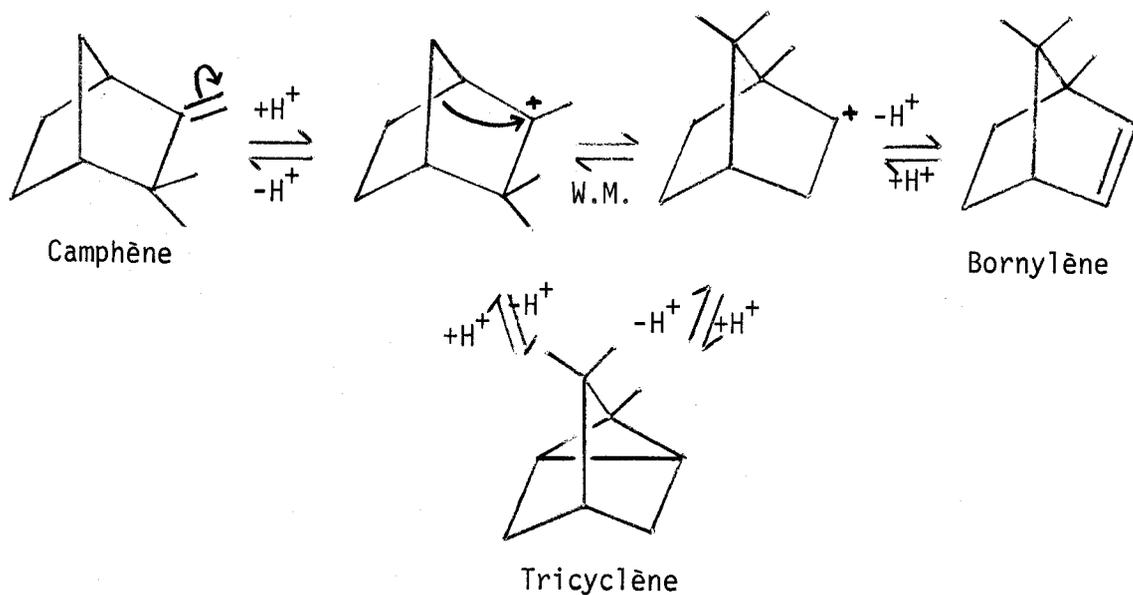
Toutes les études sont effectuées en phase vapeur à 150°C sous des pressions partielles d'hydrocarbures de 0,1 atm. et d'hydrogène (ou d'azote) de 0,9 atm.. Le tricyclène et le camphène sont utilisés en solution dans le cyclohexane, la composition en poids du mélange étant de 50% de cyclohexane et de 50% de tricyclène.

CHAPITRE I

ISOMÉRIISATION TRICYCLÈNE - CAMPHÈNE



En présence de catalyseurs acides, le camphène s'isomérisé en tricyclène et bornylène (19). Cette isomérisation se produit par l'intermédiaire de carbocations selon le mécanisme de Wagner-Meerwein (20) :



Nous pouvons craindre qu'une telle isomérisation du tricyclène en camphène et bornylène ne vienne compliquer l'étude de l'hydrogénolyse du tricyclène sur Pt/Al_2O_3 , cette isomérisation pouvant être éventuellement causée par une activité acide du support du catalyseur. Les produits d'hydrogénation des isomères, isocamphanes et bornylane, sont aussi les produits d'hydrogénolyse du tricyclène. Il convient donc de pouvoir faire la part de l'hydrogénolyse directe et la part de l'isomérisation suivie d'hydrogénation et donc, avant tout, d'étudier les propriétés isomérisantes du support de notre catalyseur.

1° - ISOMÉRISEMENT SUR ALUMINE PÉCHINEY "A" :

C'est cette alumine qui nous sert à fabriquer par imprégnation nos différents Pt/Al_2O_3 . Cette alumine recuite à 300°C sous atmosphère d'azote révèle une bonne activité isomérisante qui nous a permis, en partant de camphène et de tricyclène purs et en recyclant plusieurs fois le catalysat sur un nouvel échantillon de 10 grammes d'alumine, d'approcher l'équilibre thermodynamique à 150°C entre ces isomères. La figure III montre l'évolution du catalysat en fonction du nombre de passages. Nous n'atteignons pas l'équilibre, mais nous pouvons le cerner à 5% près :

150°C	24% < Tricyclène < 30%
	70% < Camphène < 76%
	Bornylène ≈ 0,5%

Le bornylène est très défavorisé thermodynamiquement comme l'avait déjà remarqué Guisnet (21) :

250°C	Tricyclène : 25,5%
	Camphène : 71,5%
	Bornylène : 3%

qui attribue cette instabilité à la tension imposée au squelette bicyclique par une double liaison intracyclique.

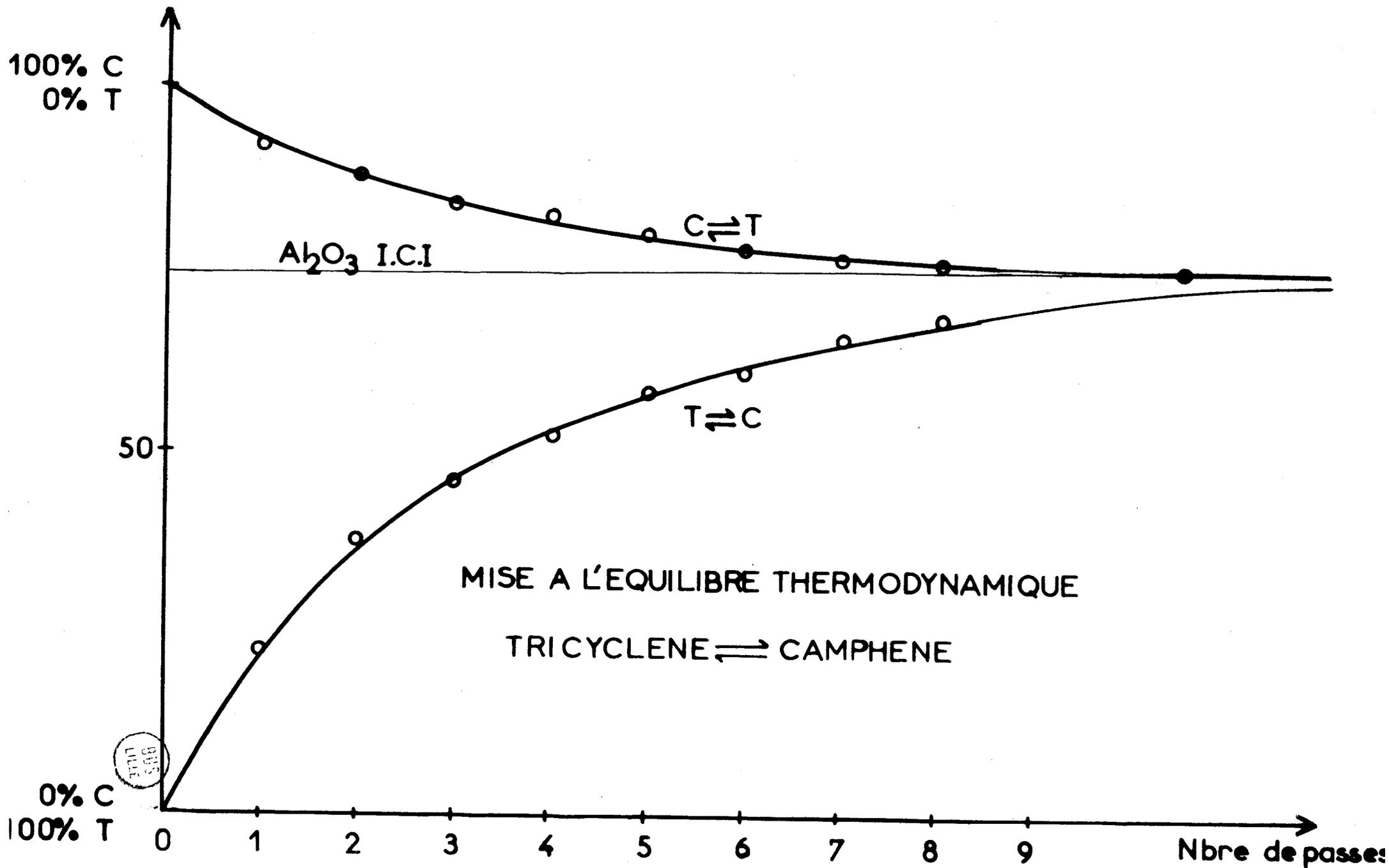


fig 3

Cette faible teneur en bornylène à l'équilibre nous permettra, dans la suite de ce travail, de ne pas tenir compte de ce corps comme intermédiaire de production de bornylane.

2° - ESSAIS D'EMPOISONNEMENT DU SUPPORT :

Notre support présente donc une activité acide non négligeable. Selon Trambouze (22) une base de Lewis telle que le dioxane-1,4 est un poison des sites catalytiques à activité acide de Lewis. Nous vérifions que l'addition à notre mélange injecté de 50% de dioxane-1,4 a pour effet de faire disparaître brutalement toute activité isomérisante de l'alumine Péchiney "A".

3° - RECHERCHE D'UN SUPPORT NON ACTIF :

Dans la série d'alumines dont les activités acides dans l'isomérisation du cyclohexène en méthylcyclopentènes ont été mesurées par Bassery (23), nous avons retenu l'alumine I.C.I. comme étant (tout comme l'alumine Péchiney "A"), parmi les moins actives. Un essai d'injection du tricyclène sur un échantillon d'alumine I.C.I. recuit à 500°C sous N₂ montre qu'une seule passe suffit pour atteindre l'équilibre thermodynamique :

Tricyclène : 22,9%

Camphène : 75,7%

Bornylène : 1,4%

Dans la mesure où nous cherchons à éviter les réactions d'isomérisation sur le support, nous préférons encore l'alumine Péchiney "A" à cette alumine I.C.I..

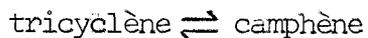
Un charbon végétal actif (Prolabo) est également essayé. Il se révèle également très actif et fournit en une seule passe un mélange proche de l'équilibre thermodynamique :

Tricyclène : 24,1%

Camphène : 75,9%

Bornylène à l'état de traces

Ne connaissant pas l'origine exacte de ce charbon et ne sachant pas comment expliquer cette intense activité "acide", nous nous posons la question de l'éventualité d'une isomérisation :



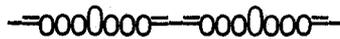
qui serait purement thermique, puisqu'elle semble être "catalysée" par des solides aussi divers que l'alumine ou le charbon. Cependant, de multiples passages du tricyclène à 150°C sur de l'oxyde de zinc (aire spécifique de l'ordre de 20 m²/g) ne donnent aucune trace d'isomérisation. Cette expérience ruine donc l'hypothèse d'une isomérisation thermique.

En conclusion, l'isomérisation tricyclène \rightleftharpoons camphène est une réaction catalysée déjà par l'acidité intrinsèque de notre support, l'alumine Pechiney "A". L'addition de dioxane-1,4 au substrat injecté inhibe cette activité acide. Nous pourrions négliger le bornylane formé via l'isomérisation du tricyclène en bornylène.

--0000000--

CHAPITRE II

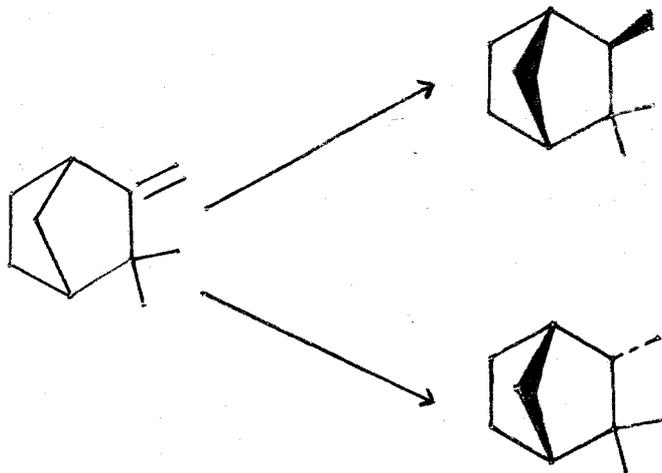
HYDROGÉNATION DU CAMPHÈNE



Le support de notre catalyseur est, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, capable d'isomériser le tricyclène en camphène. Il faut donc s'attendre, lors d'une étude de l'hydrogénolyse du tricyclène, à trouver, à côté des produits d'hydrogénolyse directe, peut être du camphène désorbé mais certainement des produits d'hydrogénation de ce camphène.

En effet, la compétition camphène-tricyclène pour l'adsorption sur la phase métallique peut être très en faveur du camphène, structure insaturée, même si le camphène ne dépasse pas l'état de traces dans la phase fluide.

L'hydrogénation du camphène conduira aux isocamphanes endo et exo :



La stéréosélectivité d'une telle hydrogénation doit surtout être liée à la face d'adsorption de la molécule sur le catalyseur.

1° - MÉLANGE 90% CAMPHÈNE - 10% TRICYCLÈNE :

Nous utilisons, pour une étude préliminaire, un camphène brut qui contient 10% environ de son isomère tricyclène. Nous définissons le taux global de réaction comme étant celui de la disparition du camphène et du tricyclène:

$$\tau = \frac{100 - (\% \text{ camphène} + \% \text{ tricyclène})}{100}$$

La figure IV regroupe sous forme : % des différents produits en fonction du taux global de réaction, les résultats obtenus à 150°C sur trois échantillons différents de Pt/Al₂O₃ de taux d'imprégnation 10⁻⁴ et 10⁻⁵ gramme de Pt/gramme de catalyseur.

Nous constatons que l'hydrogénolyse du tricyclène est fortement inhibée par la présence du camphène : elle ne débute que lorsque le camphène atteint des valeurs inférieures à 2% environ. Il apparaît alors des traces de bornylane (non représentées sur la figure). L'hydrogénation du camphène conduit à un rapport isocamphane exo/isocamphane endo constant:

$$\alpha = \frac{\% \text{ exo}}{\% \text{ endo}} = 0,71$$

Quelques essais effectués sur des catalyseurs à forte concentration métallique (Pt II, Pt III) nous ont fourni quelques points à $\tau = 1$ pour lesquels il n'existe plus dans le catalysat que des traces de bornylane et les isocamphanes en cours d'épimérisation, l'isocamphane endo étant favorisé thermodynamiquement. Ces points expérimentaux se situent sur les prolongements pointillés des courbes de la figure IV. Le rapport $\alpha = 0,71$ mesuré est donc bien un rapport d'hydrogénation et non pas le rapport d'équilibre des isocamphanes dont l'épimérisation est très nettement inhibée par la présence de camphène.

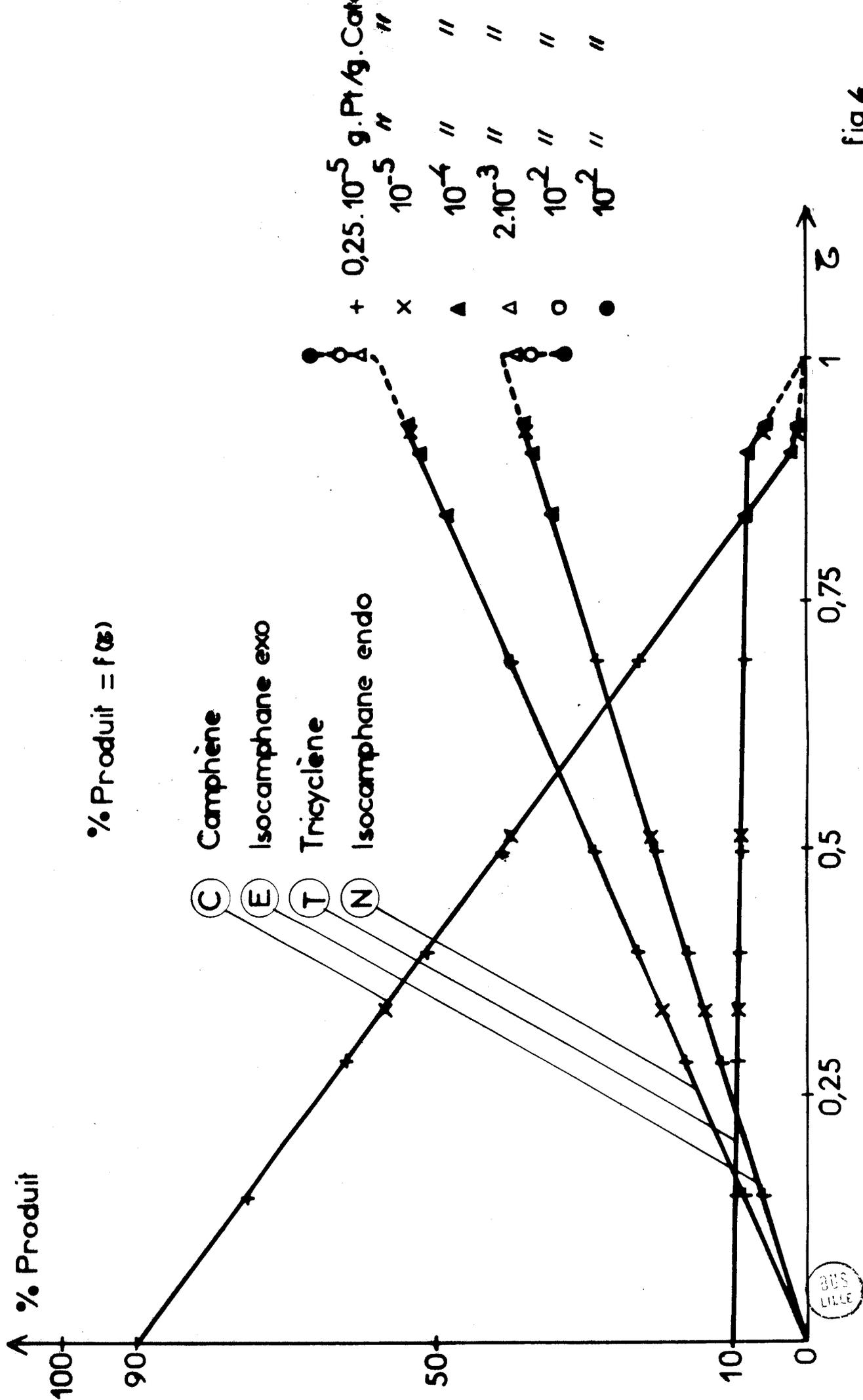


fig 4

2° - CAMPHÈNE PUR :

Le diagramme de la figure V, qui représente % isocamphane exo = f (% isocamphane endo) lors de l'hydrogénation du camphène pur (moins de 1% de tricyclène) sur un Pt V, confirma la valeur :

$$\alpha = 0,72$$

Un peu de tricyclène (2% environ) apparaît en cours d'hydrogénation.

3° - Pt/C :

Pour détecter une éventuelle influence de la nature du support sur la valeur du rapport α , nous hydrogénons du camphène sur un catalyseur Pt sur charbon végétal actif (Prolabo) à 10^{-4} g de Pt par gramme de catalyseur.

Ce catalyseur ne s'encrasse que très lentement. Outre du tricyclène formé par isomérisation (nous avons vu que le support charbon est très actif), les isocamphanes exo et endo sont dans le rapport :

$$\alpha = \frac{\% \text{ exo}}{\% \text{ endo}} = 0,70 \pm 0,01$$

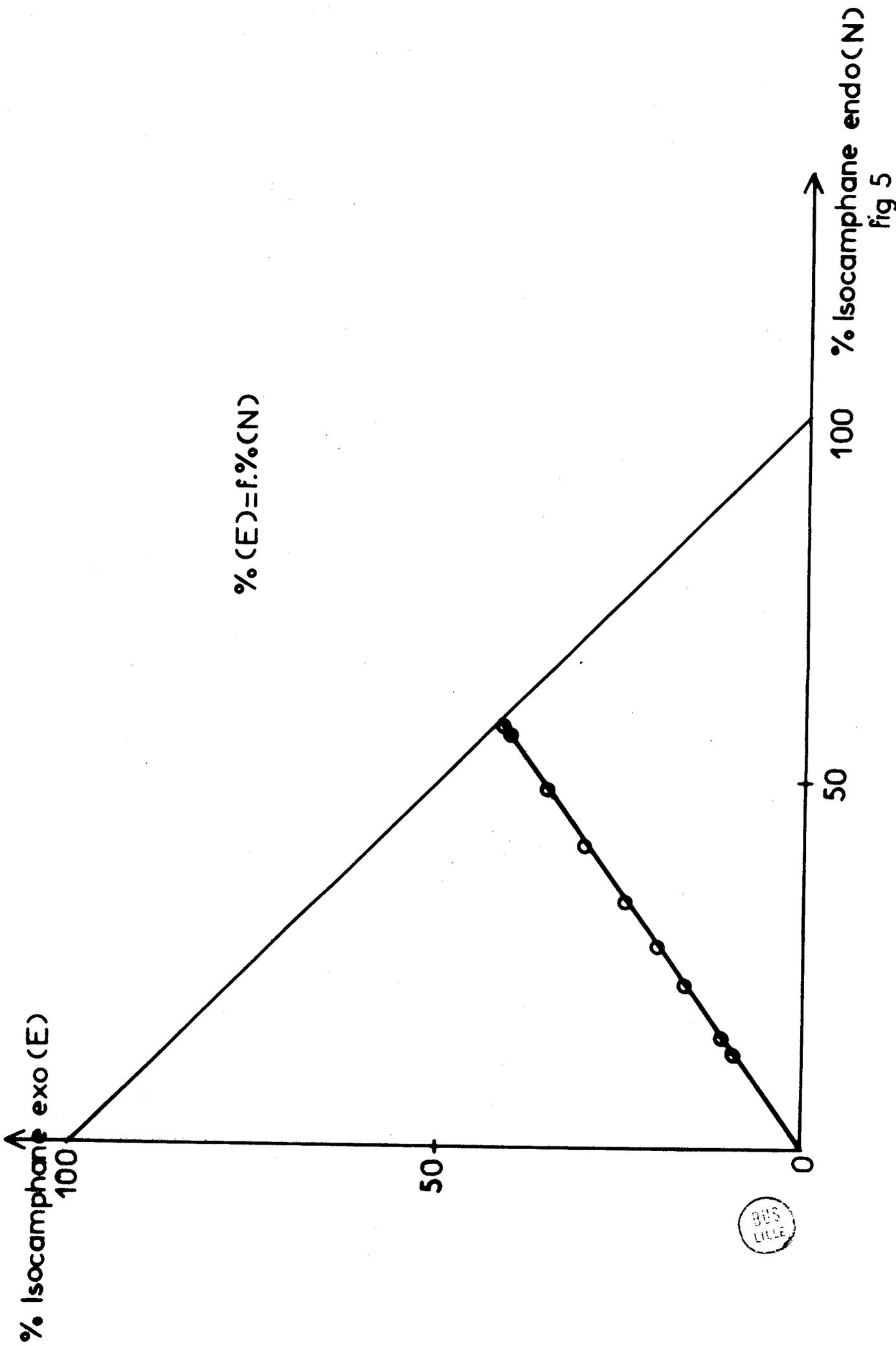
dans les produits d'hydrogénation.

Cette valeur de α , obtenue aussi bien pour des Pt/Al₂O₃ que pour des Pt/C, semble être une caractéristique du métal platine.

4° - DIOXANE-1,4 :

Pour achever de démontrer que la nature ou l'état du support n'influe pas sur la valeur de α , nous hydrogénons du camphène sur un Pt/Al₂O₃ (Pt V) en présence de dioxane-1,4. Les seuls produits de la réaction sont les isocamphanes dans le rapport constant :

$$\alpha = 0,71$$



BUS
TITLE

fig 5

5° - Pt EN MOUSSE :

En utilisant un Pt en mousse (Prolabo), nous pensons confirmer la valeur $\alpha = 0,71$ comme caractéristique du métal platine.

En jouant sur la vitesse spatiale des réactants, nous hydrogénons du camphène pur jusqu'à des taux de réaction de 0,80 à 0,99. Nous obtenons les isocamphanes, seuls produits de la réaction, dans un rapport constant qui, contrairement à notre attente, correspond à la valeur :

$$\frac{\% \text{ exo}}{\% \text{ endo}} = 0,54 \pm 0,02$$

Ce rapport peut être interprété par un régime diffusionnel sur un catalyseur trop actif qui pourrait expliquer un mélange d'isocamphanes partiellement épimérisés en présence de camphène désorbé. Une autre explication plausible tient dans la nature des faces cristallines développées d'une part chez un métal massif, d'autre part chez un métal déposé par imprégnation sur un support de grande aire spécifique.

En conclusion, sur un platine dispersé sur un support, le camphène s'hydrogène à 150°C en donnant les isocamphanes dans un rapport constant :

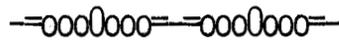
$$\alpha = \frac{\% \text{ exo}}{\% \text{ endo}} = 0,71$$

Nous devons prendre garde à éviter toute comparaison hasardeuse entre le platine massif (Pt en mousse) et les différents platines supportés.

--oooOooo--

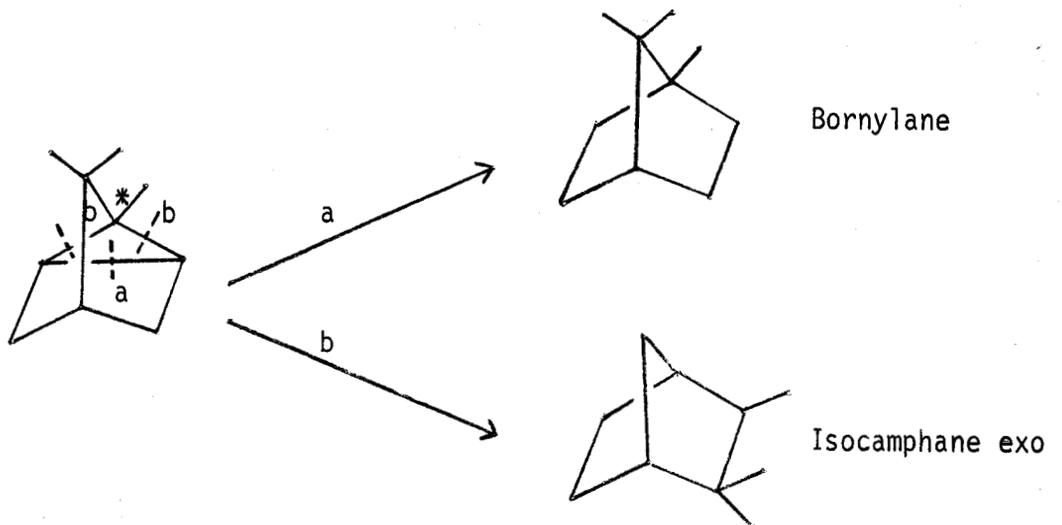
CHAPITRE III

HYDROGÉNOLYSE DU TRICYCLÈNE



L'hydrogénolyse du cycle cyclopropanique du tricyclène fournit :

- le bornylane (ou camphane) par rupture de la liaison C tertiaire-C tertiaire (a)
- l'isocamphane par rupture de l'une des deux liaisons C tertiaire-C quaternaire (b)



Il faut remarquer que si les processus d'hydrogénolyse d'une liaison (b) n'inversent pas la configuration du carbone^(*), l'isocamphane produit est exclusivement exo (hydrogénolyse stéréospécifique). La formation éventuelle d'isocamphane endo devra être attribuée :

- soit à une hydrogénolyse non stéréospécifique avec inversion du carbone
- soit à une isomérisation intermédiaire du tricyclène en camphène suivie d'hydrogénation
- soit à une épimérisation $\text{exo} \rightleftharpoons \text{endo}$.

De nombreux essais d'hydrogénolyse du tricyclène (en solution dans le cyclohexane) à 150°C sur Pt/Al₂O₃ nous ont montré que les produits de réaction sont limités aux corps suivants :

- le bornylane
- dans certains cas le camphène
- les isocamphanes exo et endo en proportions variables.

Ces essais utilisent des catalyseurs à 10⁻⁵, 10⁻⁴ et 10⁻² gramme de Pt par gramme d'alumine Péciney "A".

1° - Pt V :

Sur catalyseurs Pt V (10⁻⁵ g de Pt par gramme de catalyseur), les résultats expérimentaux sont très dispersés d'un échantillon de catalyseur à l'autre, même si ces échantillons proviennent d'une opération d'imprégnation unique. Cette mauvaise reproductibilité des résultats se traduit par des variations importantes de l'activité des catalyseurs et par des différences notables dans la composition des produits.

Le camphène est toujours présent, parfois simplement à l'état de traces, parfois en proportions importantes (14% pour un taux global de disparition du tricyclène de 47%).

Le bornylane constitue parfois le produit principal (14% pour un taux de 21%), parfois le produit le moins abondant (9% seulement pour un taux de 47%).

Les isocamphanes exo et endo sont formés en proportions très variables :

$$0,74 < \frac{\% \text{ exo}}{\% \text{ endo}} < 1,80$$

Ce rapport varie de plus en cours de manipulation dans le sens d'une décroissance, sans qu'il soit possible de préciser si ce phénomène est lié à l'état d'encrassement de plus en plus poussé du catalyseur ou à la variation du taux de réaction. Nous notons cependant que :

- les valeurs les plus élevées du rapport exo/endo sont obtenues quand il n'y a pratiquement pas de camphène formé.
- les valeurs les plus basses (0,74) de ce rapport sont obtenues quand il y a beaucoup de camphène désorbé. Nous reconnaissons de plus dans le rapport exo/endo = 0,74 une valeur voisine de celle que donne l'hydrogénation du camphène (0,71).

Malgré leur mauvaise reproductibilité, ces résultats montrent déjà que, sur les catalyseurs Pt V, les deux réactions, hydrogénolyse du tricyclène et isomérisation du tricyclène en camphène, sont concomitantes. L'isomérisation est, comme nous l'avons montré au chapitre I, favorisée par l'acidité du support. Nous vérifions d'ailleurs qu'en diluant un Pt V avec de l'alumine support non imprégnée, nous accroissons considérablement la production de camphène (18% pour un taux global de 29%). Il semble bien que sur ces catalyseurs, dont la très faible teneur en métal laisse accessible de larges surfaces du support nu, les deux fonctions :

- métallique du platine (hydrogénolyse du tricyclène-hydrogénation du camphène)
- acide du support (isomérisation du tricyclène en camphène),

coexistent à des degrés divers. La dispersion des résultats expérimentaux est le reflet de la mauvaise reproductibilité des importances relatives de ces deux fonction.

2° - Pt IV :

Sur catalyseurs Pt IV, à 10^{-4} gramme de Pt par gramme de catalyseur, nous retrouvons la même dispersion des résultats. Il suffit de comparer les courbes des figures VI et VII. Ces courbes montrent l'évolution du catalysat en cours d'encrassement de deux échantillons de Pt IV en fonction du taux de transformation global du tricyclène.

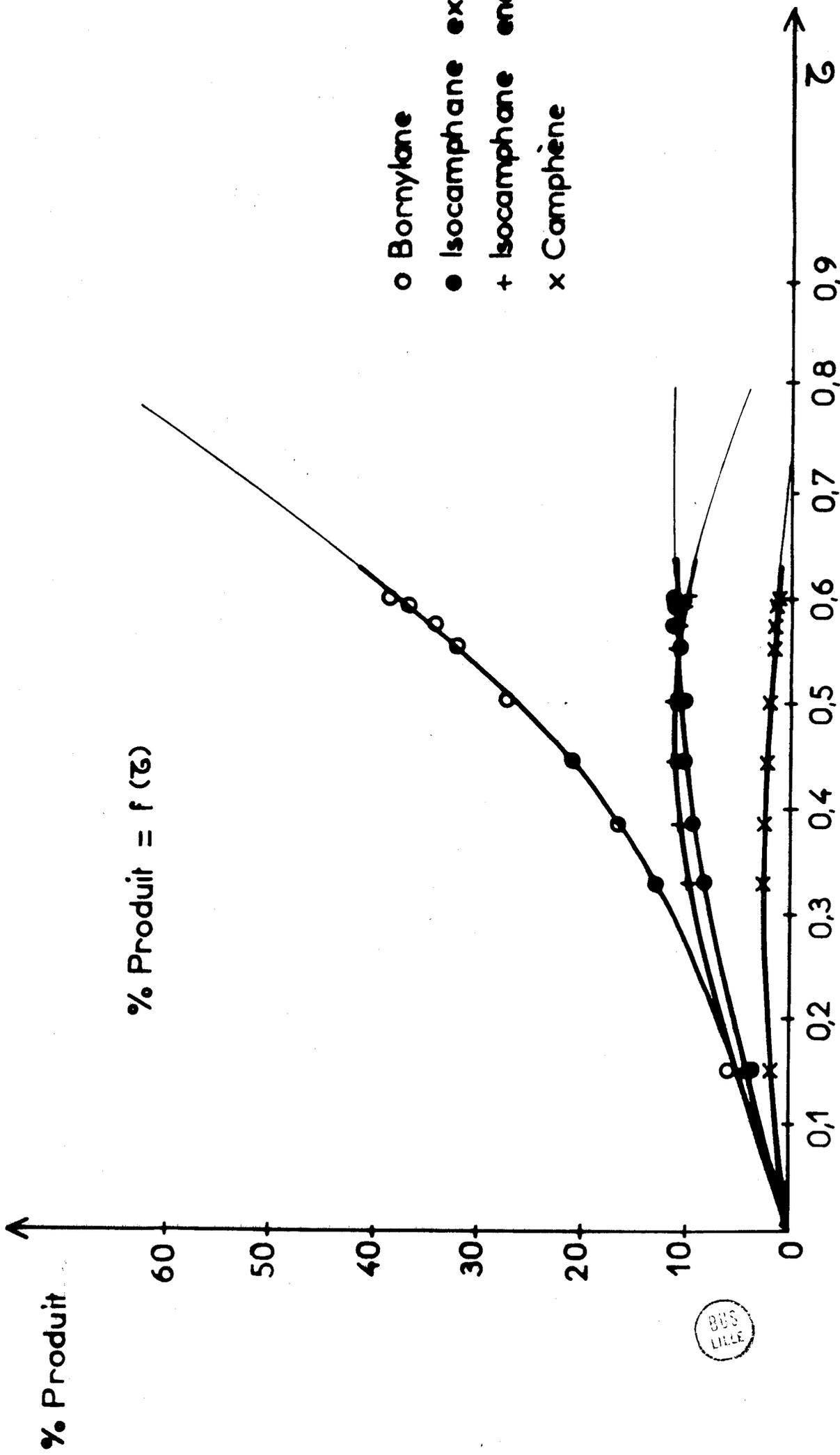


fig 6

BDS
LILLE

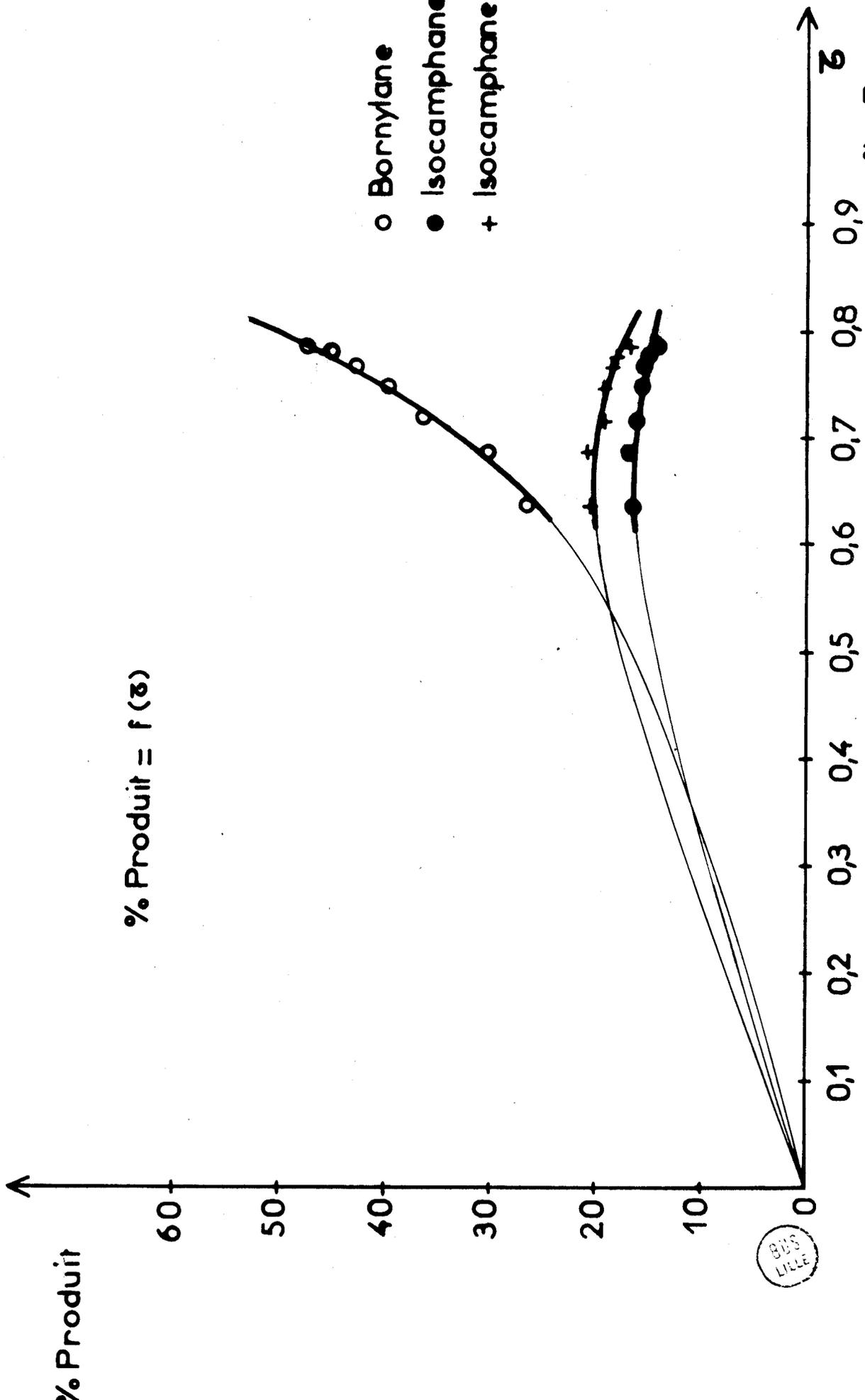


fig 7

BUS
LILLE

Nous remarquons, sur la figure VI, l'apparition de 2,5% de camphène désorbé et l'inversion des proportions relatives des isocamphanes exo et endo. Nous n'avons pas porté, sur la figure VII, le pourcentage de camphène qui ne dépasse pas 0,5%.

Certains faits expérimentaux sont cependant observés régulièrement sur les catalyseurs Pt IV :

- le bornylane est toujours le produit dominant (jusqu'à 76% pour un taux de 92%) surtout sur un catalyseur peu encrassé, c'est-à-dire au début de sa mise en oeuvre. L'encrassement a toujours pour effet de diminuer l'importance relative de bornylane dans les produits.

- les quantités de camphène désorbé restent toujours très faibles (maximum observé : 2,5%).

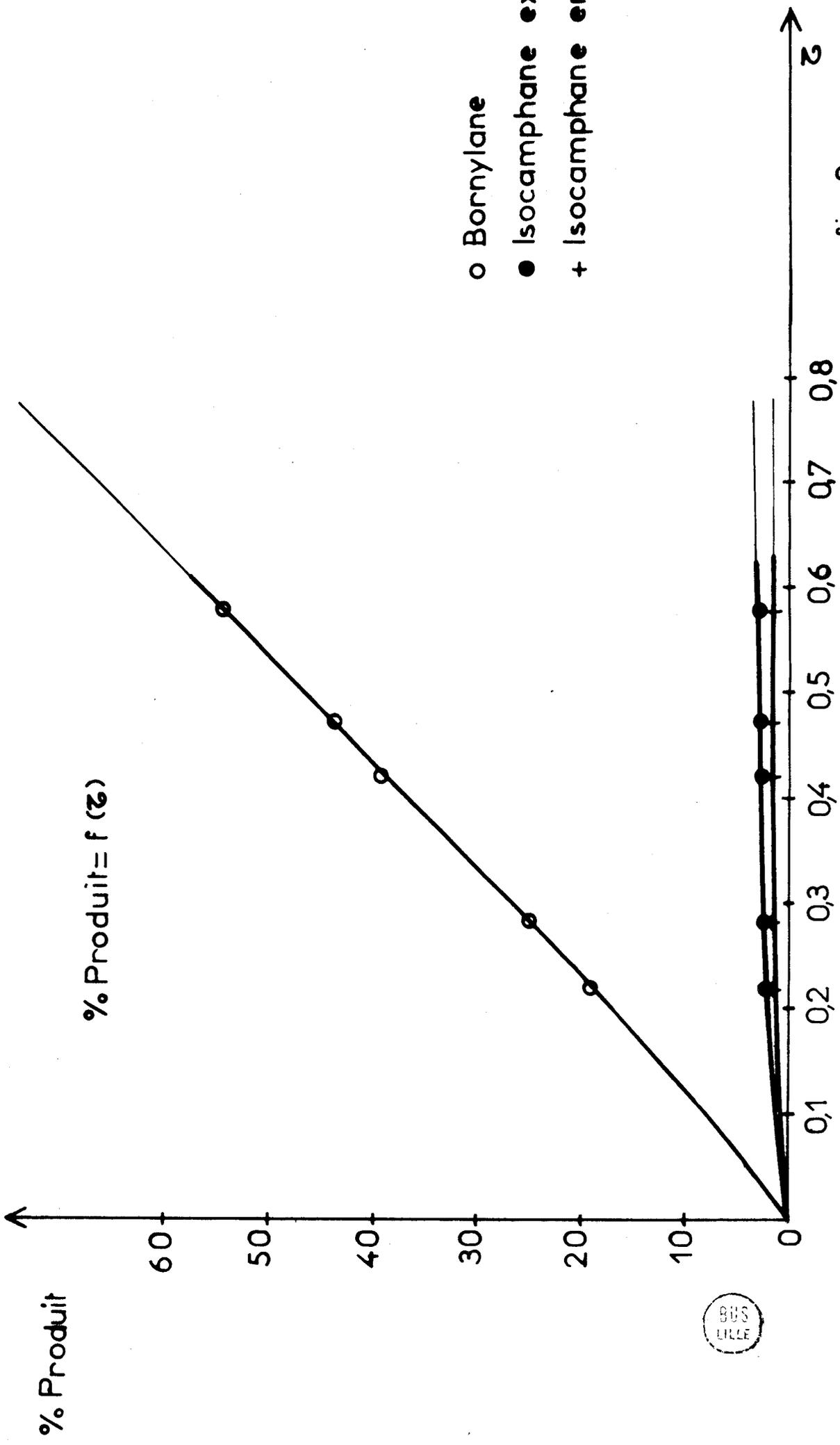
Ces observations sont toujours en accord avec une interprétation basée sur la "bifonctionnalité" du catalyseur :

- une partie du tricyclène, adsorbée sur des sites métalliques, s'hydrogénéolyse en donnant du bornylane (plus abondant sur Pt IV que sur Pt V) et des isocamphanes (exo exclusivement ? endo et exo ?).

- l'autre partie, accédant à des sites acides du support, s'isomérisé en camphène. Ce camphène intermédiaire, toujours détectable, s'hydrogène ensuite sur le métal en donnant des isocamphanes.

Outre la mauvaise reproductibilité des échantillons de catalyseur du point de vue de l'importance relative de ses deux fonctions, il semble que l'encrassement affecte plus vite les sites métalliques que les sites acides, en diminuant la production de bornylane.

Le rôle primordial joué par l'acidité intrinsèque du support est mis en évidence en injectant sur Pt IV du tricyclène en solution dans du cyclohexane contenant 50% de dioxanne-1,4. Le dioxanne-1,4 est connu (22) pour être un poison sélectif des sites acides de Lewis qui doit, par sa présence, inhiber les réactions via le camphène. La figure VIII montre en effet une production de bornylane importante, presque proportionnelle au taux de transformation global du tricyclène. Les isocamphanes sont peu abondants et dans un rapport exo/endo de l'ordre de 2. Le camphène n'est plus détectable. L'essai décrit par la figure IX est encore plus démonstratif. Il débute par l'injection d'une solution de tri-



- Bornylane
- Isocamphane exo
- + Isocamphane endo

fig 8



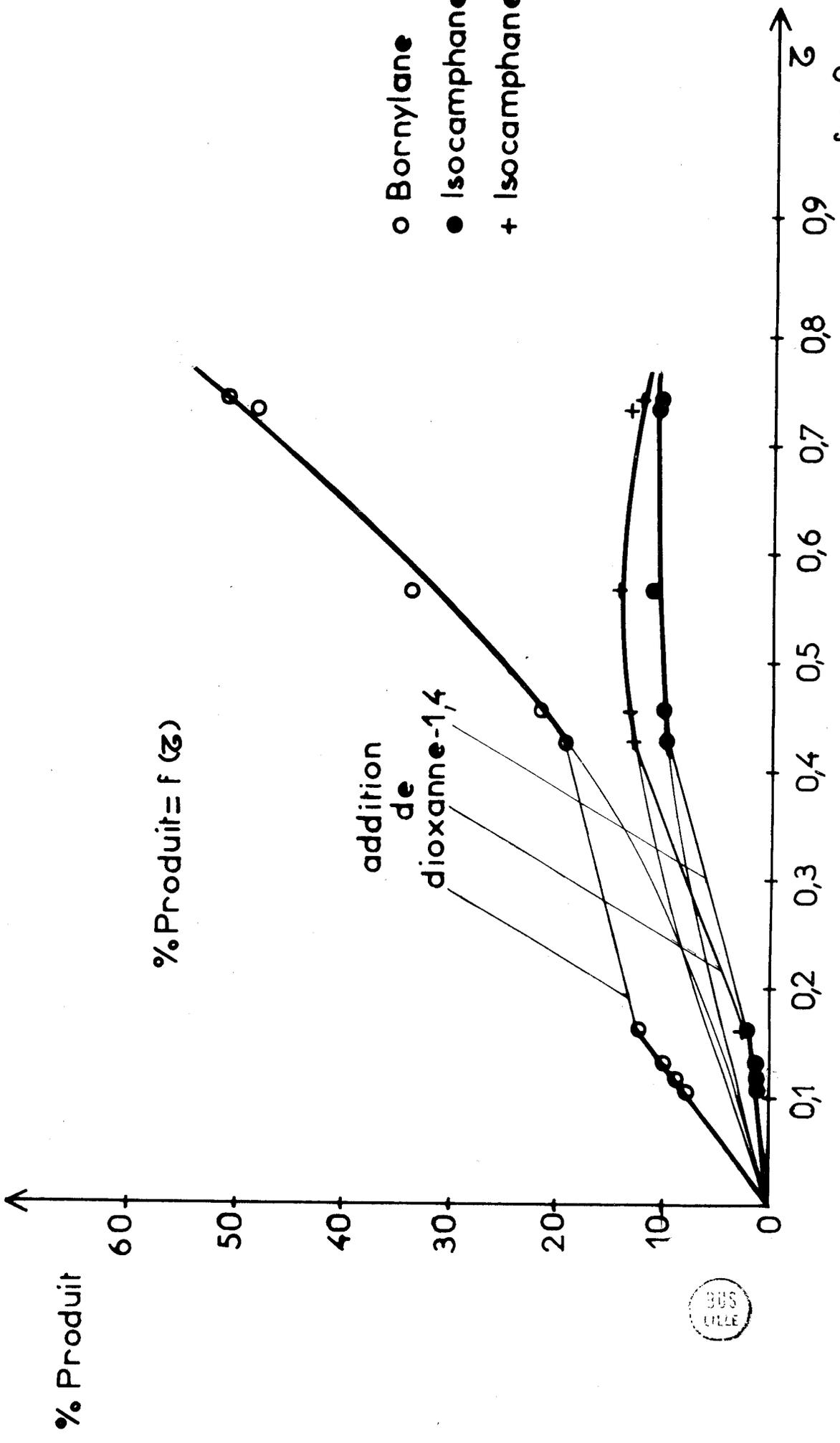


fig 9

cyclène dans du cyclohexane pur : la partie droite (taux élevés) du diagramme est qualitativement comparable aux diagrammes des figures VI et VII. En cours de manipulation, nous ajoutons du dioxanne-1,4 à la solution injectée. Il s'ensuit une baisse brutale du taux de transformation global du tricyclène : la partie gauche du diagramme est tout à fait comparable à la figure VIII. L'isocamphane exo ne devenant que très légèrement supérieur à l'isocamphane endo, nous ne les avons pas distingués sur la figure IX.

3° - Pt II :

Les divers échantillons étudiés sont très actifs et donnent, à la limite de nos possibilités expérimentales en matière de vitesse spatiale, des transformations complètes. Pour obtenir des taux de réaction inférieurs à 1, nous devons avoir recours à la technique d'encrassement (ou empoisonnement) intentionnel par addition de dioxanne-1,4. Nous obtenons alors des diagrammes semblables à celui de la figure X qui est comparable, au moins qualitativement, à la figure VIII. Les trois produits : bornylane, isocamphanes exo et endo sont en proportions constantes quel que soit le taux de réaction. Ces proportions, différentes de celles de l'équilibre thermodynamique et constantes, montrent déjà que la réaction d'hydrogénolyse ne s'accompagne d'aucune réaction parasite d'épimérisation ou d'isomérisation squelettale bornylane-isocamphanes. Il faut cependant noter que sur Pt II, plus riche en métal que Pt IV, les isocamphanes représentent 18% des produits contre 6% sur Pt IV. Dans les conditions où nous opérons, nous espérons avoir inhibé totalement l'acidité du support, donc les réactions via le camphène, et obtenir par conséquent les seuls produits d'hydrogénolyse. Nous pouvons alors nous étonner de trouver 5% d'isocamphane endo dans les produits, ce qui peut être dû à une hydrogénolyse non stéréospécifique.

4° - PLATINE EN MOUSSE :

Sous réserve des remarques faites au chapitre précédent, ce catalyseur doit présenter une nette activité métallique (hydrogénolyse directe) et par contre, dépourvu d'acidité, ne doit pas favoriser les réactions via le camphène.

Les résultats obtenus sur 1g de Pt en mousse (Prolabo), représentés sur la figure XI, sont conformes à cette attente : il n'y a pas de camphène désorbé. Le bornylane et l'isocamphane exo sont pratiquement les produits exclusifs, ce qui est cette fois conforme à une hydrogénolyse stéréosélective du tricyclène. En effet, la teneur en isocamphane endo ne dépasse guère 0,5%.

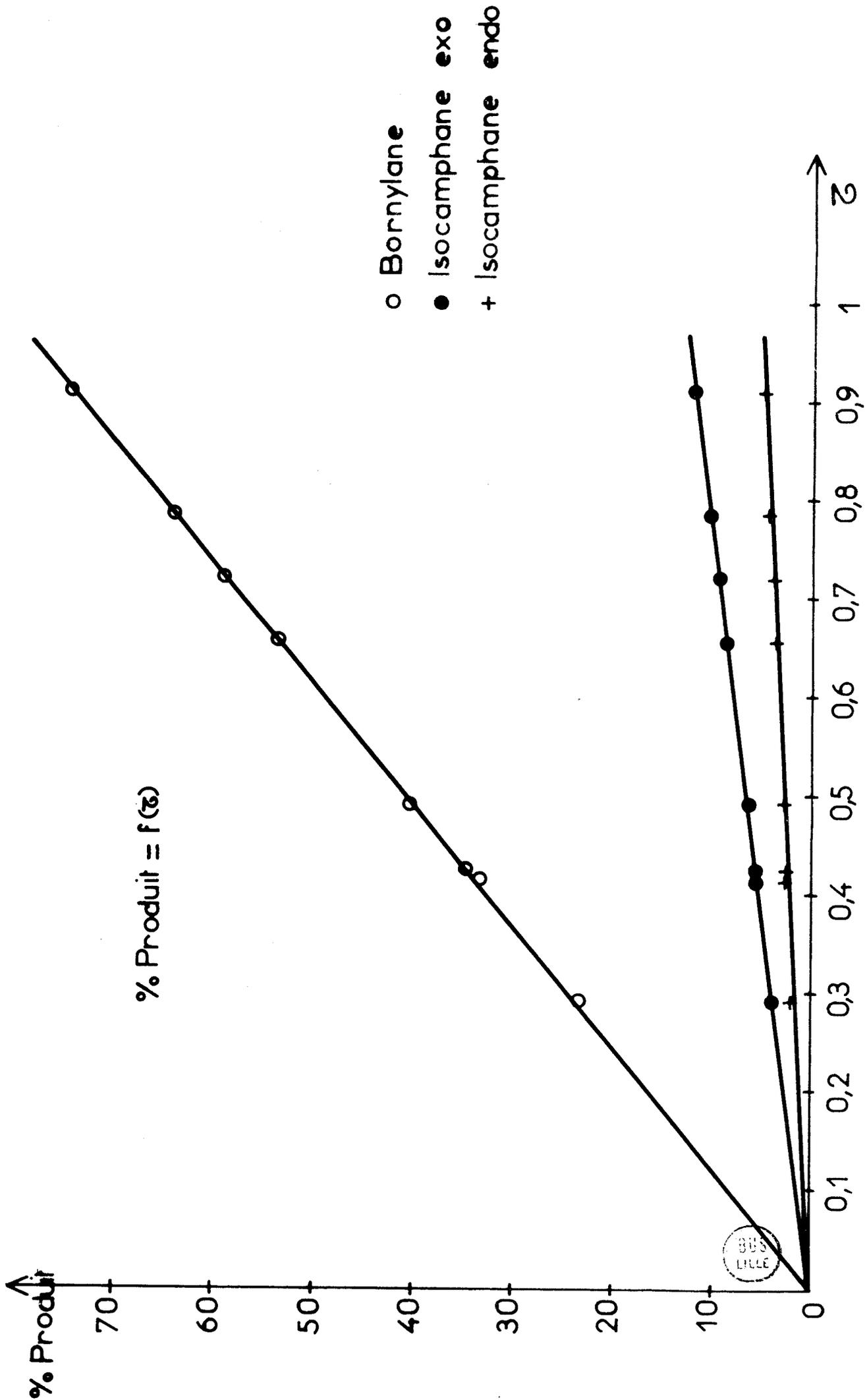
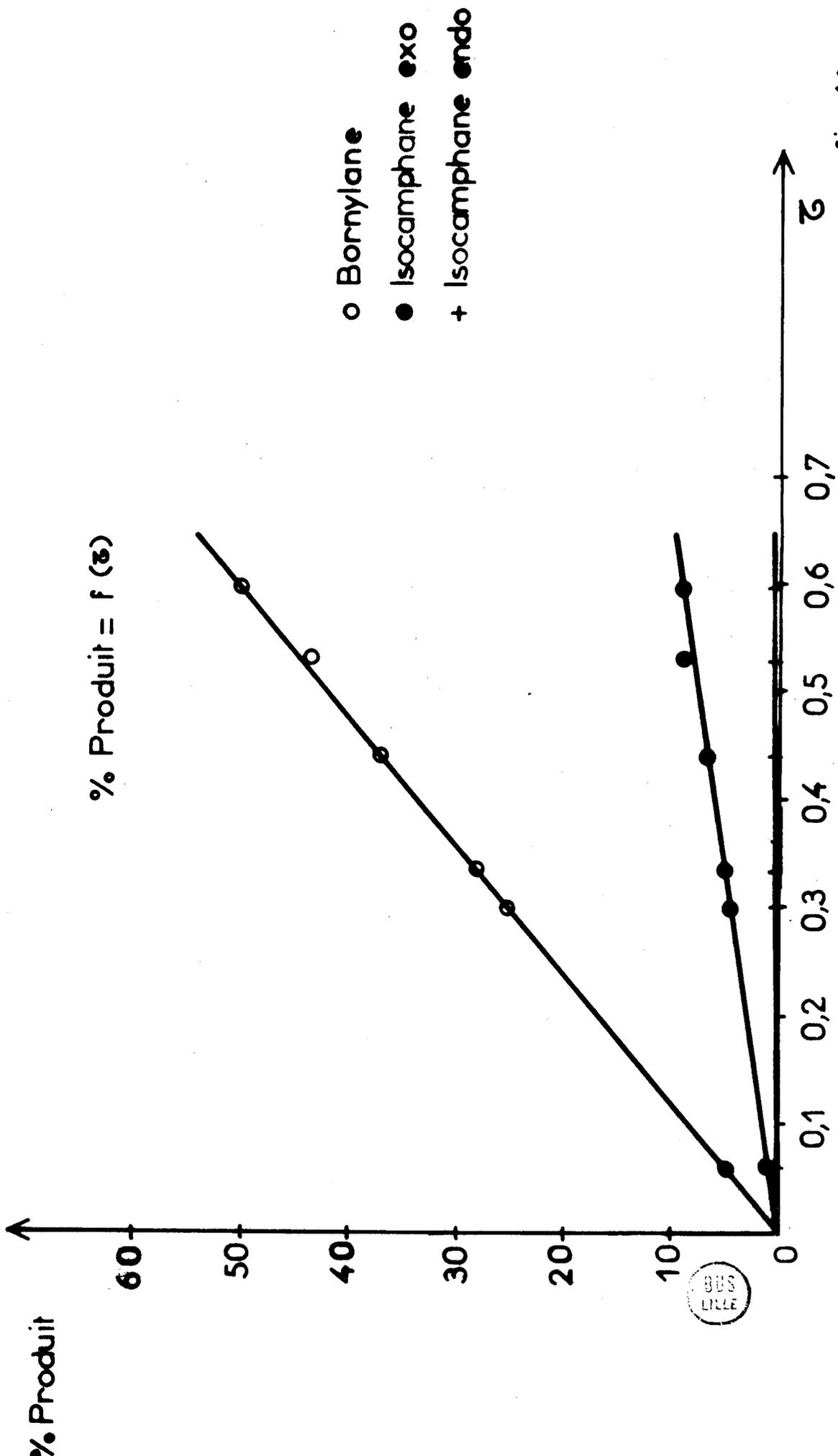


fig10



○ Bornylane

● Isocamphane exo

+ Isocamphane endo

fig 11

En comparant le platine en mousse avec le platine déposé sur alumine empoisonnée au dioxane-1,4, nous constatons qu'il existe encore une autre différence essentielle entre platine massif et platine dispersé, différence qui tient dans la proportion d'isocamphane endo formé.

Le produit principal de l'hydrogénolyse du tricyclène sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est toujours le bornylane.

Il se forme aussi, en proportions variables, des isocamphanes endo et exo dont il nous faut admettre deux provenances différentes :

- produits d'hydrogénolyse directe : il n'est pas exclu que cette hydrogénolyse soit non stéréospécifique et produise, à côté de l'isocamphane exo, une certaine proportion d'isocamphane endo.
- produits d'hydrogénation du camphène, lui-même formé par isomérisation du tricyclène sur le support. Nous nous attendons à ce que les isocamphanes produits par cette voie le soient dans le rapport $\alpha = 0,71$.

Les parts de ces réactions directe et indirecte dépendent de l'état d'encrassement du catalyseur = la phase métallique s'encrasse plus vite que le support acide.

--ooo0ooo--

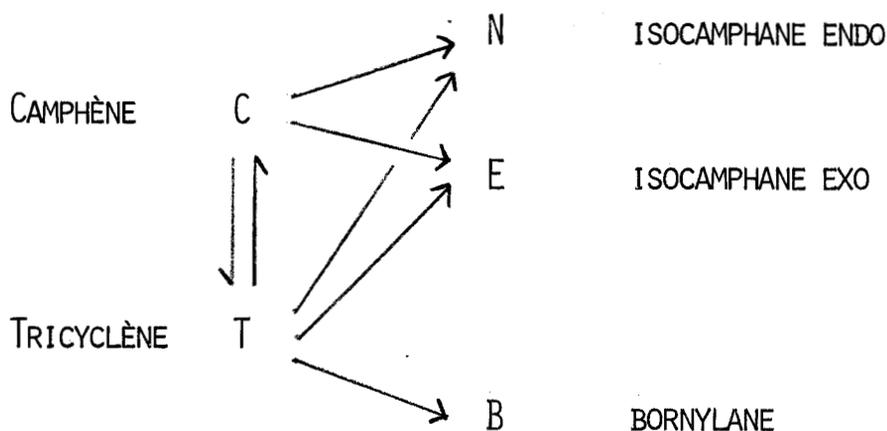
A plusieurs reprises déjà, nos résultats nous ont suggéré que les platines supportés sur alumine présentent un caractère bifonctionnel :

- fonction acide assurant l'isomérisation tricyclène \rightleftharpoons camphène par un mécanisme classique de carbocations (réarrangement de Wagner-Meerwein). Le support d'alumine Péciney "A", avant toute imprégnation, présente déjà cette activité acide.
- fonction métallique responsable de l'activité hydrogénante et hydrogénéolysante.

Tous les Pt/Al₂O₃ que nous avons étudiés ont un comportement qui peut s'expliquer qualitativement par la juxtaposition de ces deux types de fonctions. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité d'interactions entre métal et support entraînant la perturbation de chacune des fonctions par l'autre (24).

La première difficulté que nous rencontrons dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux est due à la mauvaise reproductibilité des échantillons de catalyseurs. La seconde difficulté est liée à l'évolution des propriétés du catalyseur en cours d'encrassement. La phase métallique s'encrasse relativement plus vite que la phase acide : à mesure que le catalyseur travaille, les réactions d'hydrogénéolyse cèdent le pas aux réactions d'isomérisation.

Nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'une hydrogénéolyse non stéréospécifique et nous tentons d'interpréter l'ensemble de nos résultats conformément au schéma réactionnel suivant :



Ce schéma tient compte de :

- l'isomérisation tricyclène \rightleftharpoons camphène
- l'hydrogénation du camphène en isocamphanes exo et endo
- l'hydrogénéolyse du tricyclène qui donne du bornylane

par rupture de la liaison C tertiaire - C tertiaire et des isocamphanes par rupture d'une des liaisons C tertiaire - C quaternaire. Il n'envisage pas la possibilité d'épimérisation des isocamphanes ou plus généralement d'isomérisation squelettale bornylane-isocamphanes dont nous avons déjà noté la nette inhibition en présence de camphène ou de tricyclène.

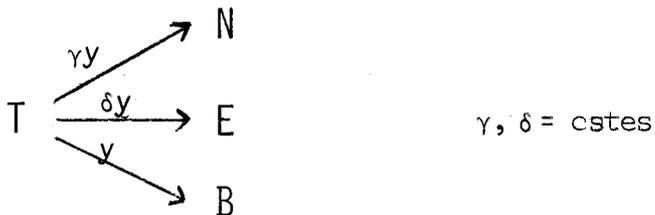
Il est hors de question de traiter cinétiquement ce schéma dans le cas d'un catalyseur dont les propriétés isomérisantes varient en cours d'utilisation.

Nous ne pouvons que baser notre interprétation sur la stoechiométrie des produits formés, sur un catalyseur donné quel que soit son état d'encrassement, avec les hypothèses suivantes :

- le camphène s'hydrogène en donnant les isocamphanes exo et endo dans un rapport constant α :



- les produits d'hydrogénéolyse du tricyclène sont en proportions constantes :



Du tricyclène, traité sur un échantillon de catalyseur, donne :

b mole de bornylane

e mole d'isocamphane exo

n mole d'isocamphane endo

et éventuellement du camphène et du tricyclène non transformés.

Les valeurs b, e et n sont reliées par les équations suivantes :

$$n = x + \gamma y$$

$$e = \alpha x + \delta y$$

$$b = y$$

d'où nous tirons :

$$e = \alpha n + (\delta - \alpha \gamma) b$$

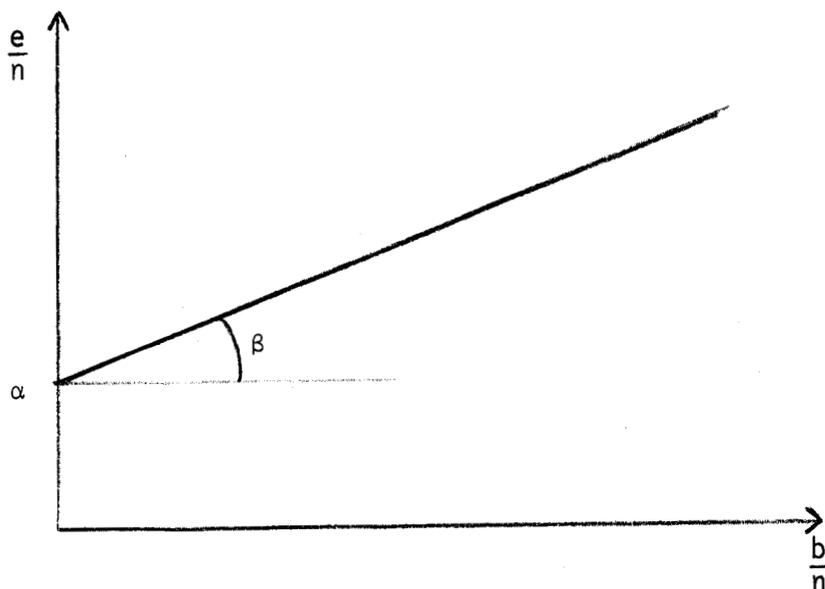
ou encore :

$$\frac{e}{n} = \alpha + \beta \frac{b}{n}$$

en posant :

$$\beta = \delta - \alpha \gamma \text{ cste}$$

Cette relation, exprimant un simple bilan de matière, est indépendante de x et doit donc pouvoir être vérifiée pour tout état d'encrassement du catalyseur. Si nos hypothèses sont exactes, pour chaque échantillon de catalyseur Pt/Al₂O₃ étudié, les analyses (e, n, b exprimés en % ou en fractions molaires) de chaque prélèvement effectué après des durées d'encrassement variables doivent pouvoir s'exprimer sous forme d'une droite :



d'ordonnée à l'origine α et de pente β .

Les figures XII, XIII, XIV, XV et XVI montrent l'ensemble des résultats que nous avons observés lors de l'hydrogénolyse du tricyclène sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sous forme :

$$\frac{e}{n} = f\left(\frac{b}{n}\right)$$

Chaque échantillon de catalyseur, quelle que soit sa teneur en métal, quelle que soit son histoire (empoisonnement au dioxanne, dilution par l'alumine vierge....), conduit à une droite.

Toutes les droites passent par la même ordonnée à l'origine :

$$\alpha = 0,72$$

Cette valeur de α est aussi la valeur du rapport :

$$\frac{\% \text{ isocamphane exo}}{\% \text{ isocamphane endo}} = 0,71$$

obtenue lors de l'hydrogénation du camphène sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nous retrouvons donc bien pour α le sens que lui accorde notre schéma réactionnel, c'est-à-dire la sélectivité (exo/endo) d'un platine sur alumine, ou plus généralement d'un platine déposé sur support, dans l'hydrogénation du camphène. Nous notons que cette

$$\frac{e}{n} = f\left(\frac{b}{n}\right)$$

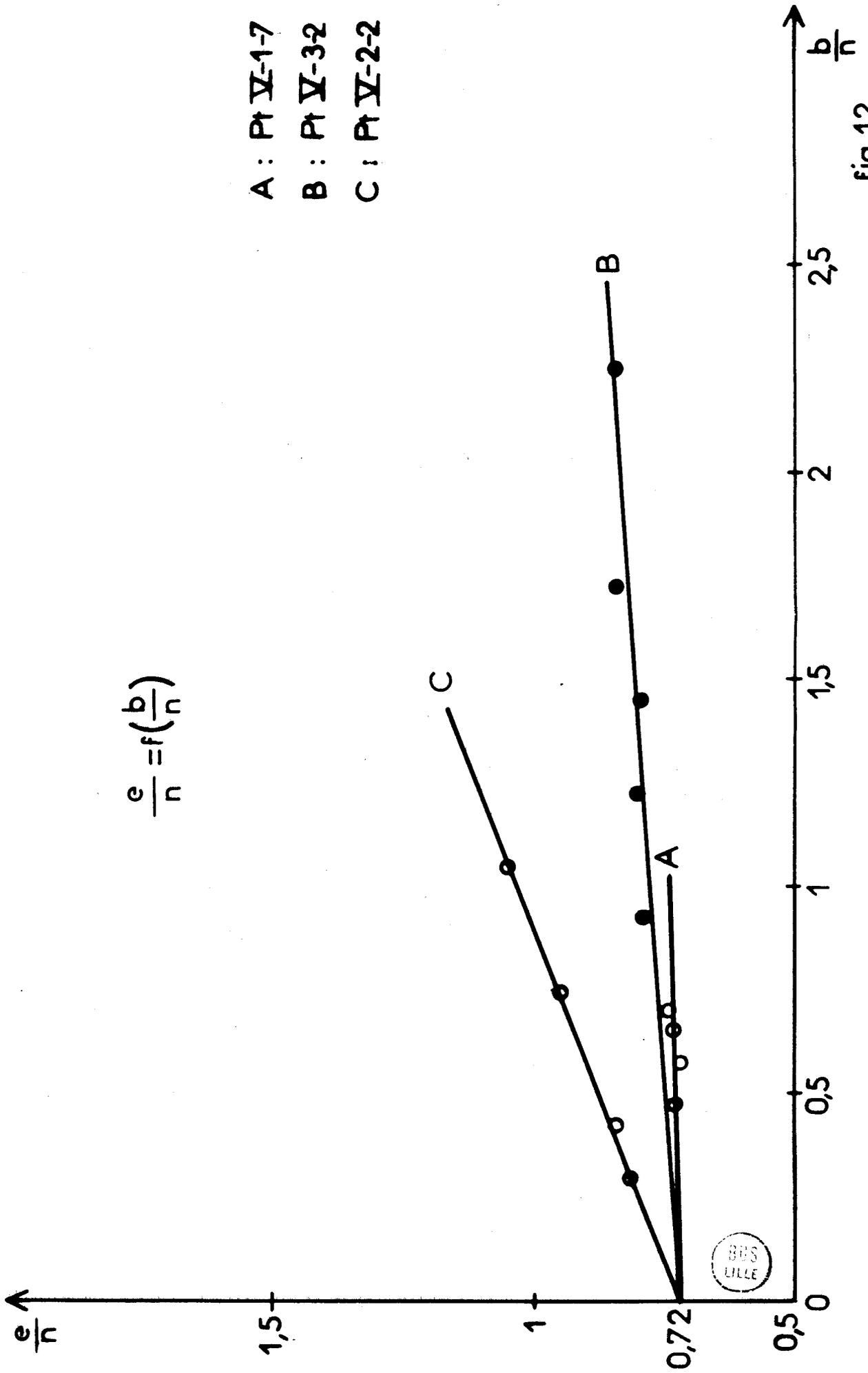


fig 12

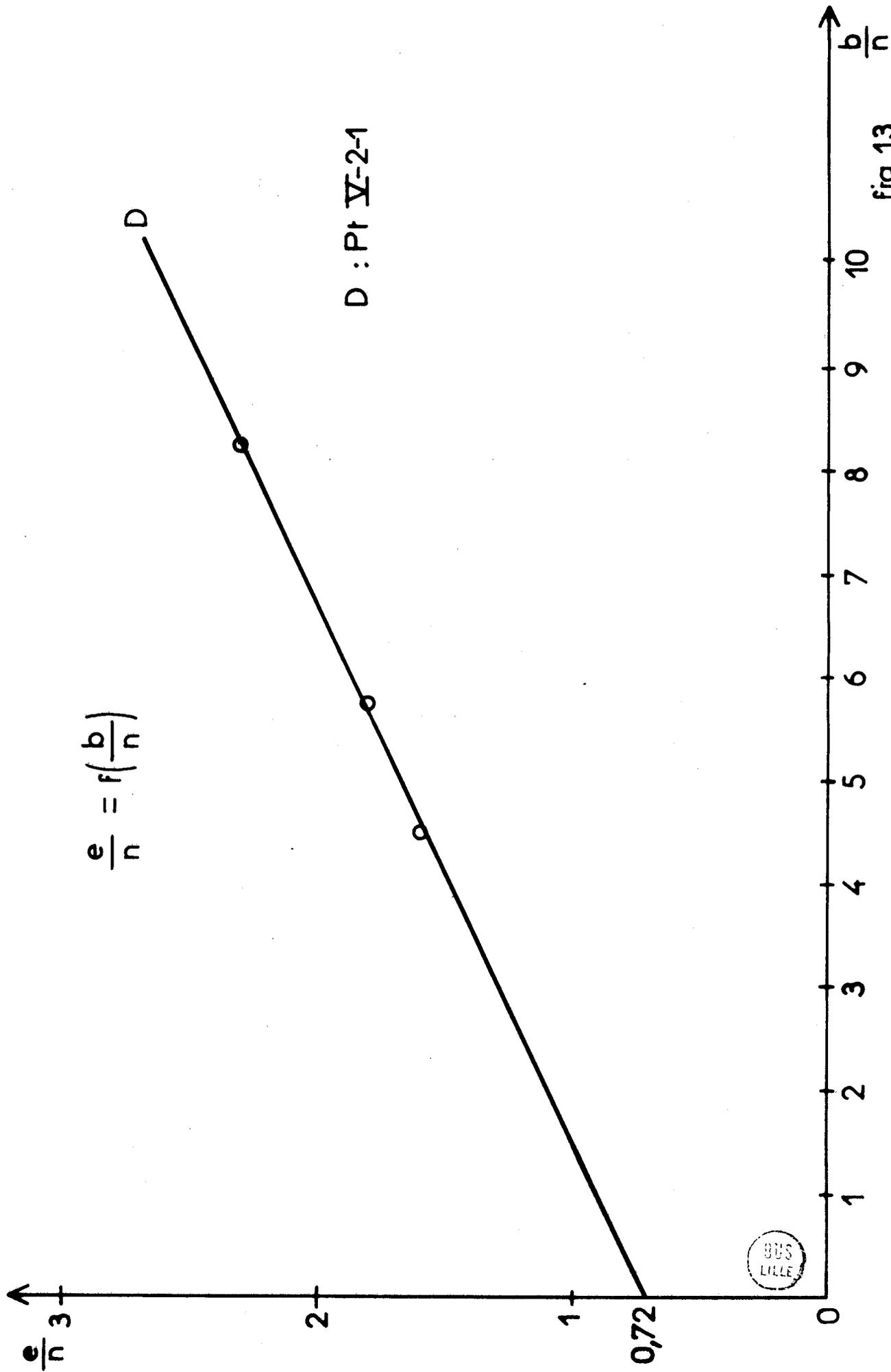


fig 13



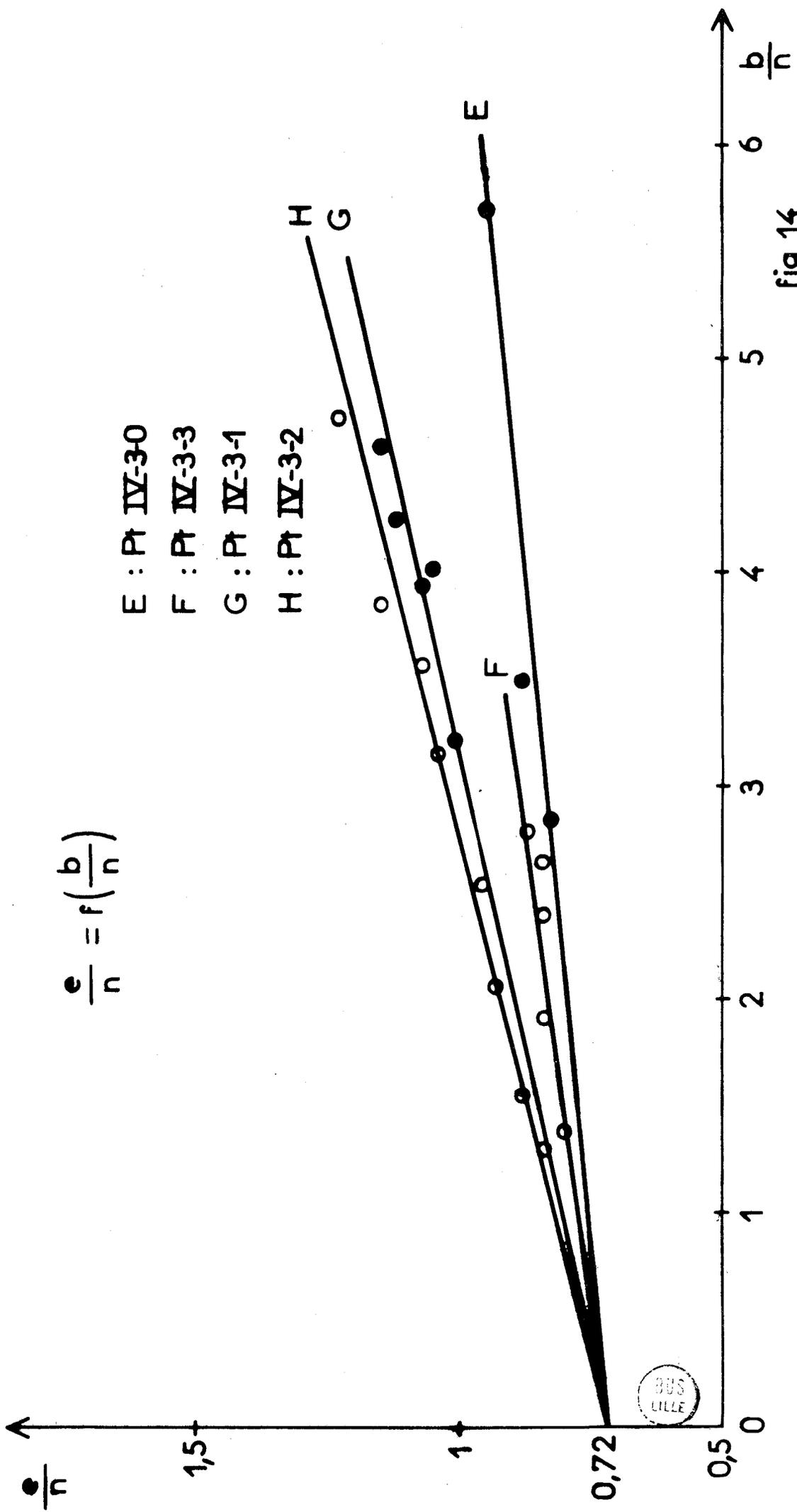
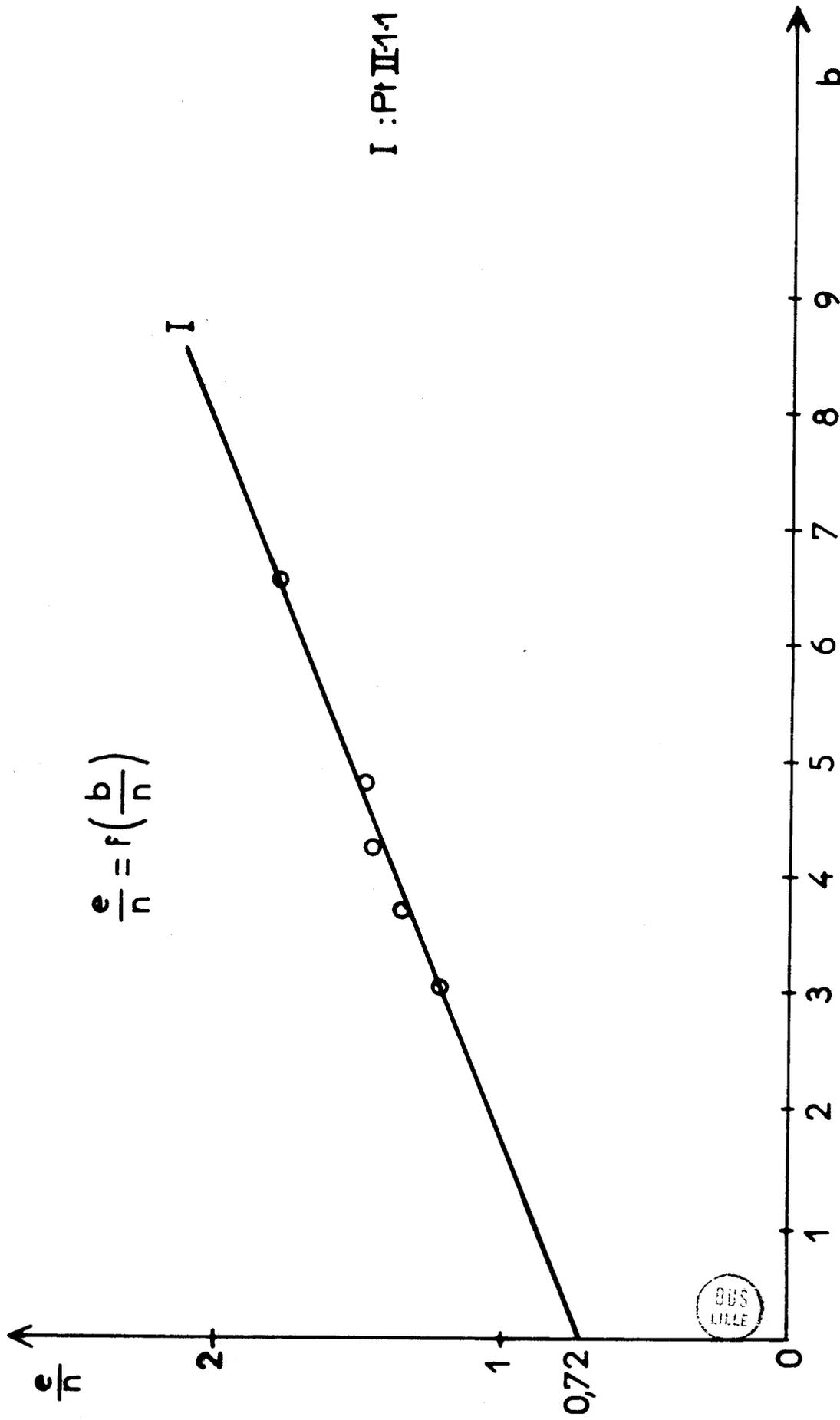


fig 14

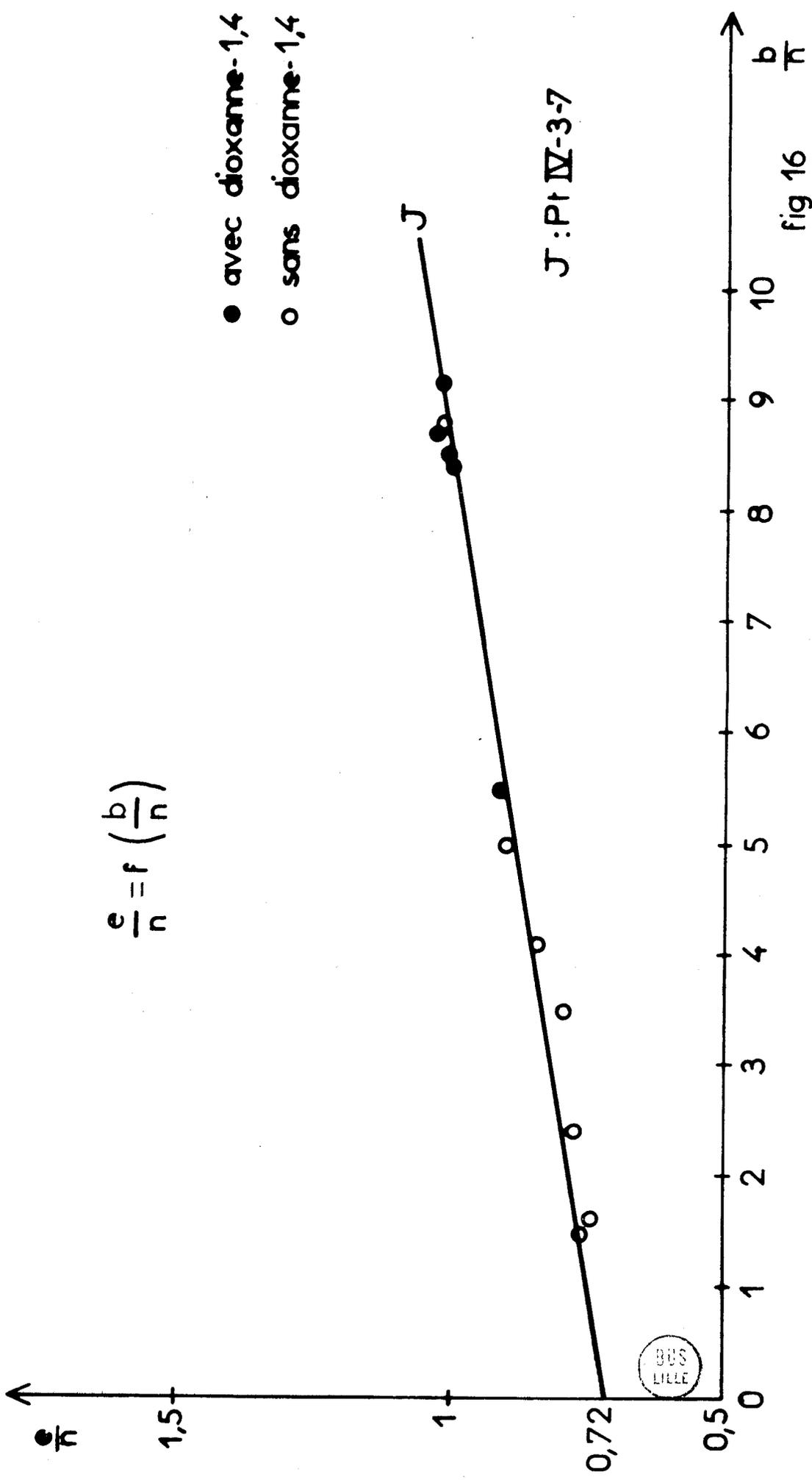




$$\frac{e}{n} = f\left(\frac{b}{n}\right)$$

I : Pt II-11

fig 15



BUS LILLE

fig 16

sélectivité ne dépend pas de la teneur en métal du catalyseur, du moins dans la gamme 10^{-5} à 10^{-2} g de Pt par gramme de catalyseur. Le platine en mousse, qui fournit à partir du camphène les isocamphanes dans un rapport exo/endo égal à 0,54, doit donc être interprété ainsi que nous l'avons déjà remarqué comme un cas particulier.

Les valeurs des pentes β du faisceau de droites sont très dispersées. Le tableau II montre que β varie aussi bien avec la teneur en métal, le numéro de la préparation, l'échantillon considéré. C'est certainement la valeur imprévisible du paramètre β associée à un caractère isomérisant plus ou moins marqué et plus ou moins vulnérable à l'encrassement qui fait que chaque échantillon de catalyseur est différent des autres et qui rend nos résultats expérimentaux si déconcertants à première vue.

Quelle est la signification physique de ce paramètre β caractéristique d'un échantillon de catalyseur ? La figure XVI montre que β n'est pas affecté par l'injection, en cours de manipulation, de dioxane-1,4. Si, comme nous le pensons, ce poison agit sélectivement sur les sites acides du support alumine, β apparaît, ainsi que α , comme une propriété intrinsèque de la phase métal. β de par sa définition :

$$\beta = \delta - \alpha\gamma$$

est en fait constitué de la combinaison de deux pseudoconstantes de vitesse γ et δ caractéristiques de la sélectivité de l'échantillon de catalyseur pour l'hydrogénolyse de la liaison C tertiaire - C quaternaire.

$$\gamma + \delta = \frac{\text{rupture C tertiaire - C quaternaire}}{\text{rupture C tertiaire - C tertiaire}}$$

Dans le cas général, la mesure expérimentale de β ne permet pas d'accéder aux paramètres δ et γ et donc d'apprécier cette sélectivité.

Nous pouvons cependant remarquer que seules des valeurs de γ comprises dans un intervalle restreint permettent de rendre compte des résultats expérimentaux :

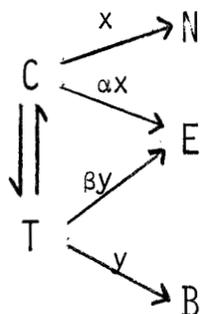
$$0 < \gamma < \gamma_M$$

TABLEAU II

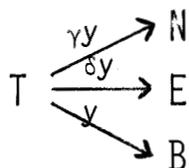
:	CATALYSEUR	:	SYMBOLE	:	$\beta = \delta - \alpha\gamma$:
:	Pt V - 1 - 7	:	A	:	0,020	:
:	Pt V - 2 - 1	:	D	:	0,190	:
:	Pt V - 2 - 2	:	C	:	0,310	:
:	Pt V - 3 - 2	:	B	:	0,060	:
:	Pt IV - 3 - 0	:	E	:	0,040	:
:	Pt IV - 3 - 1	:	G	:	0,090	:
:	Pt IV - 3 - 2	:	H	:	0,100	:
:	Pt IV - 3 - 3	:	F	:	0,060	:
:	Pt IV - 3 - 7	:	J	:	0,034	:
:	Pt II - 1 - 1	:	I	:	0,163	:



- la condition limite $\gamma = 0$ est évidente : elle correspond au cas d'une hydrogénolyse C tertiaire - C quaternaire strictement stéréosélective qui entraîne $\beta = \delta$.



- la valeur supérieure γ_M correspond au cas où tout l'isocamphane endo formé proviendrait d'une hydrogénolyse non stéréospécifique du tricyclic :



c'est-à-dire au cas où plus rien ne passerait par le camphène ($x = 0$).

Dans le cas général, nous pouvons seulement affirmer que $n = x + \gamma b$ avec $x > 0$, γ étant donc inférieur ou égal à la plus petite valeur du rapport $\frac{n}{b}$ observée sur l'échantillon de catalyseur considéré. Pour chaque catalyseur, nous pourrions choisir γ arbitrairement dans l'intervalle :

$$0 < \gamma < \left(\frac{n}{b}\right)_{\text{minimum observé}}$$

Le choix arbitraire de γ impose bien entendu la valeur correspondante de δ :

$$\delta = \beta + \alpha\gamma$$

Chaque point expérimental correspond à une valeur particulière du rapport x/y tirée de la relation :

$$\frac{n}{b} = \frac{x + \gamma y}{y} = \frac{x}{y} + \gamma$$

$$\frac{x}{y} = \frac{n}{b} - \gamma$$

On définira le "pourcentage d'hydrogénolyse directe" correspondant à ce point par

$$\rho = \frac{y(1 + \delta + \gamma)}{y(1 + \delta + \gamma) + x(1 + \alpha)} \cdot 100$$

$$\rho = 100 \cdot \frac{1 + \delta + \gamma}{1 + \delta + \gamma + (1 + \alpha) \frac{x}{y}} = 100 \cdot \frac{1 + \delta + \gamma}{1 + \delta + \gamma + (1 + \alpha) \frac{n}{b} - \gamma - \alpha \gamma}$$

$$\rho = 100 \cdot \frac{1 + \delta + \gamma}{1 + \beta + (1 + \alpha) \frac{n}{b}}$$

$$\rho = 100 \cdot \frac{1 + \beta + (1 + \alpha) \gamma}{1 + \beta + (1 + \alpha) \frac{n}{b}}$$

A titre d'exemple, l'échantillon de catalyseur Pt IV-3-2 nous a conduit à vérifier la loi :

$$\frac{e}{n} = 0,72 + 0,10 \frac{b}{n}$$

Pour les tous premiers points expérimentaux, obtenus sur le catalyseur peu encrassé, le rapport $\frac{n}{b}$ est le plus petit observé :

$$\frac{n}{b} = 0,21$$

A mesure que le catalyseur s'encrasse, ce rapport croît jusqu'à atteindre des valeurs :

$$\frac{n}{b} = 0,77$$

La totalité des résultats expérimentaux est en accord avec n'importe quelle valeur de γ choisie arbitrairement dans l'intervalle :

$$0 < \gamma < 0,21$$

- Supposons que $\gamma = 0$, c'est-à-dire que l'hydrogénolyse est strictement stéréospécifique :

$$\gamma = 0 \quad \delta = \beta = 0,10$$

Les premiers points correspondent à $\rho = 76\%$ d'hydrogénolyse directe, les derniers points à $\rho = 45\%$. Nous constatons que l'encrassement provoque un effondrement relatif de l'hydrogénolyse directe, ce qui est en accord avec un encrassement plus rapide de la phase métallique que du support.

- Supposons à présent que γ prenne la valeur 0,10 par exemple :

$$\gamma = 0,10 \quad \delta = \beta + \alpha\gamma = 0,10 + 0,72 \cdot 0,10$$

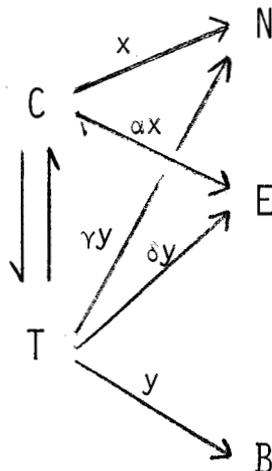
$$\delta = 0,17$$

Les premiers points correspondent à $\rho = 87\%$, les derniers points à $\rho = 52\%$. Les résultats expérimentaux s'expliquent tout aussi bien, la part d'hydrogénolyse directe étant cette fois plus importante.

- Considérons maintenant la limite supérieure, c'est-à-dire $\gamma = 0,21$, ce qui entraîne $\delta = 0,25$. Les premiers points correspondent évidemment à $\rho = 100\%$, et les derniers points à $\rho = 64\%$.

En conclusion, puisque nous ne possédons aucun moyen expérimental pour estimer la valeur du pourcentage d'hydrogénolyse directe, nous ne pouvons qu'encadrer les valeurs possibles de γ . Nos résultats expérimentaux ne sont donc pas incompatibles avec une hydrogénolyse non stéréosélective de la liaison C tertiaire - C quaternaire du cycle cyclopropanique du tricyclène.

Dans le cas particulier de la manipulation décrite à la figure X, se déroulant entièrement en présence de dioxanne-1,4, nous avons déjà remarqué la parfaite linéarité de e , n et b en fonction du taux de réaction. Dans le schéma général,

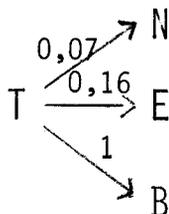


ce cas ne peut s'expliquer que par deux types d'hypothèses :

- soit que l'encrassement affecte à la même vitesse les deux fonctions acide et métallique du catalyseur. Cette éventualité, qui maintiendrait constant le rapport $\frac{x}{y}$ et par conséquent les rapports $\frac{n}{b} = \frac{x}{y} + \gamma$ et $\frac{e}{b} = \frac{\alpha x}{y} + \delta$, semble peu probable. En effet, nous avons déjà souligné les vulnérabilités différentes des phases métallique et acide à l'encrassement.
- soit que x est constamment nul ou très faible tout au long de l'encrassement. L'activité acide serait alors entièrement neutralisée par le dioxanne-1,4. Dans ce cas, les pseudo constantes de vitesse γ et δ sont directement accessibles :

$$\gamma = \frac{n}{b} \quad \delta = \frac{e}{b}$$

Cette seconde hypothèse semble la plus raisonnable car nous avons montré l'inhibition brutale et totale de l'activité de notre support vierge par le dioxanne-1,4 (chapitre I), dans la réaction d'isomérisation tricyclène \rightleftharpoons camphène. Nous ne pensons pas trop nous avancer en affirmant que les courbes représentées sur la figure X sont caractéristiques de l'hydrogénolyse pure sans aucun effet sensible du support. La présence de 5% d'isocamphane endo dans les produits montre que l'hydrogénolyse de la liaison C tertiaire - C quaternaire n'est pas stéréospécifique :



$\delta = 0,07$ et $\gamma = 0,16$ sont calculés à partir des résultats obtenus sur Pt II. Nous nous garderons bien de proposer un mécanisme pour cette hydrogénolyse non stéréospécifique. S'agit-il d'une isomérisation sur métal du tricyclène en camphène qui, sans se désorber, subirait l'hydrogénation endo - exo ? (hydrogénation non stéréospécifique ? "roll over" selon Burwell (25) ?)

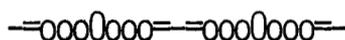
Nous notons seulement que nous possédons dorénavant une technique (empoisonnement du support par le dioxanne-1,4) qui nous permettra d'accéder directement aux pseudo constantes de vitesse δ et γ caractéristiques de la rupture C tertiaire - C quaternaire et de sa stéréosélectivité.

Une étude de la reproductibilité de ces paramètres γ et δ pour une série de catalyseurs permettra sans doute de mieux comprendre les variations aléatoires observées pour β . Il est fort probable que la dispersion des valeurs de β est liée à des "exigences" différentes des réactions de rupture C tertiaire - C tertiaire et C tertiaire - C quaternaire qui doivent être sensibles à l'état de dispersion du métal sur le support (9). Il serait très intéressant de pouvoir relier les valeurs de γ et δ ainsi mesurées à d'autres paramètres physiques du catalyseur : défauts de structure, état de dispersion, dimension des cristallites métalliques... que l'on sait maintenant maîtriser par des techniques de recuit et mesurer par des techniques de chimisorption (26).

Aux variations aléatoires de β s'oppose la parfaite reproductibilité de α , sélectivité du platine dispersé pour l'hydrogénation du camphène. Il est connu (9) que l'hydrogénation de quelques hydrocarbures éthyléniques est une réaction "facile" peu sensible à l'état de dispersion de phase active.

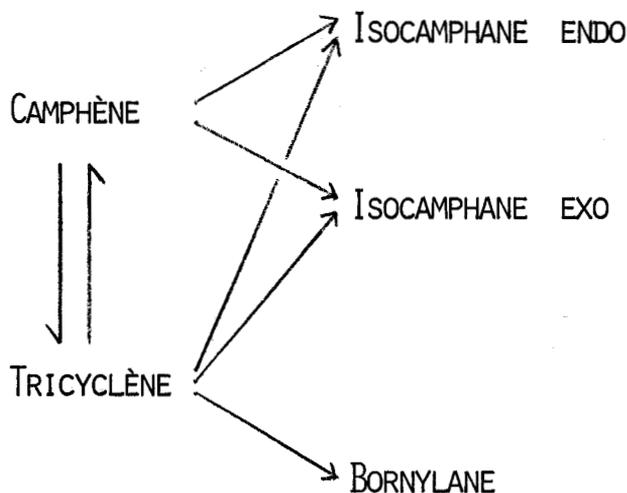
--ooo0ooo--

CONCLUSION GENERALE



Nous avons montré, au cours de ce travail, que les produits d'hydrogénolyse du tricyclène sur Pt/Al₂O₃ peuvent s'expliquer par une bifonctionnalité du catalyseur qui juxtapose les propriétés acide du support Al₂O₃ et métallique du platine.

Un schémarréactionnel global :



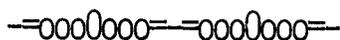
regroupant l'isomérisation acide camphène \rightleftharpoons tricyclène et les réactions métalliques d'hydrogénation-hydrogénolyse nous a permis d'interpréter l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Dans la pratique, chaque échantillon de catalyseur est caractérisé par deux paramètres :

- α : très bien reproductible, mesurant la sélectivité du métal platine dispersé pour l'hydrogénation endo-exo du camphène.
- β : de reproductibilité très aléatoire d'un échantillon de catalyseur à l'autre, lié de manière complexe à la sélectivité du métal par la rupture de la liaison C tertiaire - C quaternaire du cycle cyclopropanique du tricyclène.

Des additions intentionnelles de dioxane-1,4, réactif de neutralisation de l'acidité du support, permettent de montrer que de l'isocamphane endo est produit directement par hydrogénolyse non stéréospécifique du tricyclène.

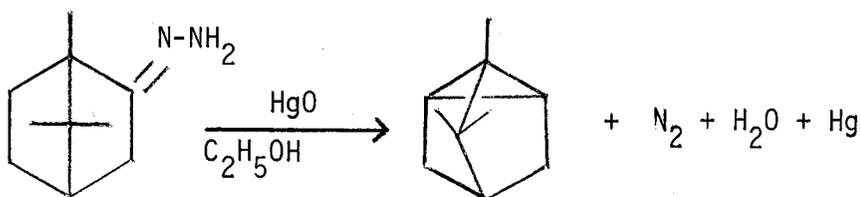
--ooo0ooo--

HYDROCARBURES



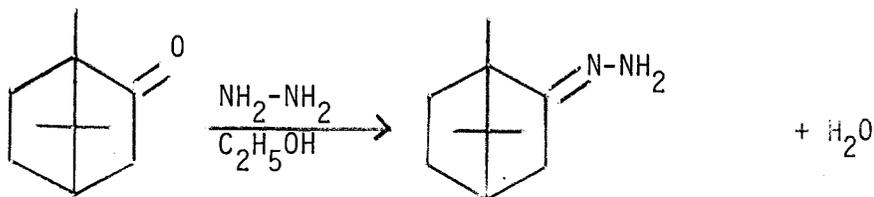
I - TRICYCLÈNE :

Le tricyclène est obtenu par oxydation de l'hydrazocamphre par l'oxyde mercurique jaune (27).



Les modes opératoires sont inspirés de Reusch, Di Carlo et Traynor (28).

a) HYDRAZOCAMPBRE :



Dans un ballon de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant, sont portés à reflux :

- 152g de camphre (1 mole)
- 200g d'hydrate d'hydrazine à 98% (4 moles)
- 60g d'acide acétique (1 mole)
- 456g d'éthanol (environ 575 cm³)

L'éthanol est ensuite chassé du milieu réactionnel par distillation sur un court évaporateur et remplacé par 575 cm³ d'éther éthylique. La phase inférieure contenant l'excès d'hydrate d'hydrazine est séparée par décantation de la phase étherée qui est ensuite lavée une fois par une solution de soude 2N saturée de chlorure de sodium, puis une fois par une solution saturée de chlorure de sodium.

L'éther éthylique est ensuite distillé, l'hydrazocamphre prend en masse au fond du ballon. L'hydrazocamphre est ensuite distillée sous pression réduite :

$$E_{b7} \text{ mmHg} = 105^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fusion} = 53^{\circ}\text{C}$$

Le rendement est de l'ordre de 70 à 80%.

b) OXYDATION DE L'HYDRAZOCAMPHRE :

Dans un tricol de 2 litres, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, sont introduits 100g d'hydrazocamphre (0,6 mole) et 100 cm³ d'éthanol. Après dissolution, 200g d'oxyde mercurique jaune (0,93 mole) sont ajoutés progressivement.

Le mélange est ensuite porté à reflux durant deux heures sous agitation.

100 cm³ d'éthanol sont ajoutés au mélange refroidi qui est ensuite filtré. Le filtrat est distillé sur un court évaporateur. Le distillat est composé d'alcool et de tricyclène. L'addition d'un volume d'eau glacée équivalent à celui du distillat fait prendre en masse le tricyclène qui est extrait par du cyclohexane. Le tricyclène ainsi obtenu contient des traces de camphène (<1%).

Le rendement est de l'ordre de 40%.

Constantes physiques :

$$Eb_{760 \text{ mmHg}} = 150^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fusion} = 64^{\circ}\text{C}$$

II - CAMPHENE :

Le camphène se présente sous forme solide à température ambiante et doit être utilisé en solution dans le cyclohexane (mélange en poids 50% - 50%).

Nous avons utilisé deux qualités de camphène :

- le premier n'a pas été purifié et contient 10% de tricyclène
- le deuxième est d'origine commercial (Schuchardt) : la teneur en tricyclène est de l'ordre de 1%.

Constantes physiques :

$$Eb_{760 \text{ mmHg}} = 158,5^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Fusion} = 51^{\circ}\text{C}$$

--ooo0ooo--

CATALYSEURS

~~====0000====0000====~~

I - Pt/Al₂O₃ :

Imprégnation :

Dans un bécher de 600 cm³ :

- de 50 à 100g de support alumine Péciney activée "A" type poudre Flash (granulométrie 20-22 AFNOR)
- environ 100 cm³ d'eau distillée
- une quantité calculée d'une solution d'acide chloroplatinique de titre connu (1g de Pt/litre ou 0,01g de Pt/litre).

Il suffit d'évaporer au bain de sable, selon la méthode préconisée par Maurel (18), sans cesser d'agiter jusqu'à l'obtention d'une pâte consistante. Il est alors conseillé de poursuivre l'évaporation en dehors du bain de sable, la température du bécher étant suffisante pour obtenir le catalyseur sous forme poudreuse. Cette précaution évite la formation de croûtes pouvant éventuellement nuire à l'homogénéité du catalyseur. La dessiccation est poursuivie ensuite sur le bain de sable et achevée après un séjour de plusieurs heures à l'étuve à 110/130°C.

Le catalyseur est réduit lors du prétraitement qui précède chaque manipulation.

II - Pt/C :

L'imprégnation du platine sur le charbon végétal actif (Prolabo) est identique à celle du platine sur alumine.

III - Al₂O₃ I.C.I. (IMPÉRIAL CHEMICAL INDUSTRIES) :

Cette alumine a subi un recuit à 500°C sous azote avant d'être utilisée à 150°C.

IV - CHARBON VÉGÉTAL ACTIF (PROLABO) :

Ce charbon est finement broyé afin d'obtenir une granulométrie 20-22 AFNOR. La poudre est abondamment lavée à l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorures. Cependant, les eaux de lavage présentent toujours un test positif au nitrate d'argent.

V - ZNO :

Ce catalyseur est l'objet de nombreuses études au laboratoire de Catalyse. Il nous a servi uniquement en tant que masse de contact lors de l'étude de l'isomérisation du tricyclène en camphène.

--oooOooo--

IDENTIFICATIONS

--0000000--0000000--

Les produits d'hydrogénolyse du tricyclène sont identifiés chromatographiquement par comparaison avec des échantillons authentiques.

- 1° - Bornylane : il est obtenu par hydrogénation catalytique du bornylène sur Pt d'Adams en phase liquide.
- 2° - Isocamphanes exo et endo : l'hydrogénation du camphène en phase liquide sur Pt d'Adams conduit à 25% d'isocamphane exo et à 75% d'isocamphane endo (29). Nous avons réalisé cette expérience dans les mêmes conditions et nous avons obtenu un mélange de 27,5% et de 72,5% d'isocamphanes, ce qui nous a permis de les identifier par comparaison avec les données de la littérature.

--0000000--

ANALYSE DES PRODUITS

~~-----~~

Lors d'une manipulation, un échantillon de catalysat est recueilli toutes les dix minutes et est analysé par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Girdel Série 75 à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes capillaires, le gaz porteur étant l'azote.

Nous assimilons le pic chromatographique à un triangle ayant pour hauteur l'intensité du pic et pour base le temps de rétention. Les pourcentages des produits obtenus sont calculés de la façon suivante :

$$\% i = \frac{h_i \times t_{r_i}}{\sum_{i=1}^n h_i \times t_{r_i}} \cdot 100$$

h_i : hauteur du pic du corps (i) exprimée en mm

t_{r_i} : temps de rétention du corps (i) exprimé en secondes.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Colonne capillaire	: ref. PERKIN ELMER 3 G2
Longueur	: 50 m
Diamètre intérieur	: 0,25 mm
Phase stationnaire	: squalane
Température	: 80°C

Débit d'azote dans la colonne : 2,49 cm³/min
Rapport de by-pass : 100
Volume injecté : 0,2 à 0,3 µl

Temps de rétention :

Cyclohexane : 310 s
Bornylène : 570 s
Tricyclène : 635 s
Camphène : 720 s
Bornylane : 760 s
Isocamphane exo : 865 s
Isocamphane endo : 905 s

-=ooo0ooo=-

BIBLIOGRAPHIE



- (1) G. MAIRE, G. PLOUIDY, J.C. PRUDHOMME et F.G. GAULT
J. Catalysis, 1965, 4, 556.
- (2) N.I. SHUIKIN et N.G. BERDNIKOVA
Research, 1956, 9, 132.
- (3) S.E. RAIK
Chem. Abstr., 1952, 46, 8617.
- (4) B.A. KAZANSKII
Chem. Abstr., 1955, 49, 194.
- (5) F.G. GAULT
Annls. Chim., 1960, 645.
- (6) F.G. GAULT et J.E. GERMAIN
Actes du 2ème Congrès International de Catalyse, Paris, 1961, 2461.
- (7) G. MAIRE et F.G. GAULT
Bull. Soc. Chim., 1967, 34, 894.
- (8) M. BOUDART, A. ALDAG, J.E. BENSON, N.A. DOUGHARTY et C. GIRVIN HARKINS
J. Catalysis, 1966, 6, 92-99.
- (9) M. BOUDART
Advances in Catalysis, 1969, 20, p. 153.
- (10) G. LECLERCQ, J. TROCHET et R. MAUREL
C.R. Acad. Sci., 1973, 276, 1353.
- (11) H. PINES, R.C. OLBERG et V.N. IPATIEFF
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 533.

- (12) V.N. IPATIEFF, F.J. PAVLIK et H. PINES
J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3179.
- (13) J.E. GERMAIN et F. GAULT
Bull. Soc. Chim., 1954, 21, 792.
- (14) M. PECQUE et R. MAUREL
Bull. Soc. Chim., 1969, 6, 1878.
- (15) J.J. ROONEY, F.G. GAULT et C. KEMBALL
Proc. Chem. Soc., 1960, 407.
- (16) N.D. ZELINSKY et R.J. LEWINA
Ann. Chem., 1929, 476, 63.
- (17) H.A. QUINN, J.H. GRAHAM, M.A. Mc KERVEY et J.J. ROONEY
J. Catalysis, 1972, 26, 333.
- (18) R. MAUREL
Thèse Lille, 1959.
- (19) F. PETIT, M. EVRARD et M. BLANCHARD
Bull. Soc. Chim., 1971, 11, 4176.
- (20) F. PETIT
Thèse Poitiers, 1971.
- (21) R. MAUREL, M. GUISET et Mme GARIN PLACE
Bull. Soc. Chim., 1969, 11, 4112.
- (22) Y. TRAMBOUZE
C.R. Acad. Sci., 1951, 233, 648.
- (23) L. BASSERY
Thèse Lille, 1965.
- (24) J.E. GERMAIN
Bull. Soc. Chim., 1966, 1, 23.
- (25) R.L. BURWELL Jr.
Accounts of Chemical Research, 1969, 2, 289.
- (26) Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS et J.E. GERMAIN
J. Chim. Phys., 1970, 67, 1041.
- (27) H. MEERWEIN et K.V. EMSTER
Chem. Ber., 1920, 53, 1815.

- (28) W. REUSCH, M.W. DI CARLO et L. TRAYNOR
J. Org. Chem., 1961, 26, 1711.
- (29) RODD'S
Chemistry of Carbon Compounds, IIc, p. 197.

-○○○○○○○-

