50376
1974
29

N° d'ordre : 449

50376
1974
29

THESE

présentée

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

Mention: CHIMIE ORGANIQUE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

par

Guy RICHET

MAÎTRE ÈS SCIENCES

Assistant à l'I.U.T. de Béthune

*

ETUDE DE LA SYNTHESE DE LA METHYL-3 BICYCLO [2.1.1.] HEXANONE - 2

*

Soutenue le 12 Mars 1974, devant la COMMISSION d'EXAMEN

Membres du Jury :	MM.	A. LABLACHE - COMBIER	Président
		M. PECQUE	Rapporteur
		H. SLIWA	Examinateur
		R. MAUREL	Invité

UNIVERSITÉ 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, LIEBAERT, 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

PROFESSEUR TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géognaphie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON 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	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.	DEPREZ 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
Mle	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

MAITRES 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. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCQ 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 économiques 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. 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. HECTOR 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 Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIRIERES 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. NICOLE 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

-=oooOooo=-

A mes Parents,

EN TÉMOIGNAGE DE MON AFFECTION ET DE MA PROFONDE RECONNAISSANCE.

A mes Frère et Soeur.

A mes Amis.

A Monsieur Marcel PECQUE,

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

qui a suggéré et guidé cette étude.

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 Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur R. MAUREL, Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers, d'avoir bien voulu faire partie de ce Jury.

Je remercie également Monsieur H. SLIWA, Maître de Conférences, d'avoir accepté de juger ce travail.

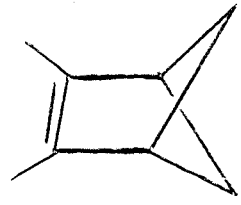
Je tiens également à associer à ces remerciements mes camarades de laboratoire, en particulier Monsieur A. DUPONT pour nos nombreuses et fructueuse discussions.

Je remercie vivement Mademoiselle N. PHILIPPO et Monsieur M. CLEMENT pour la part active qu'ils ont prise dans la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

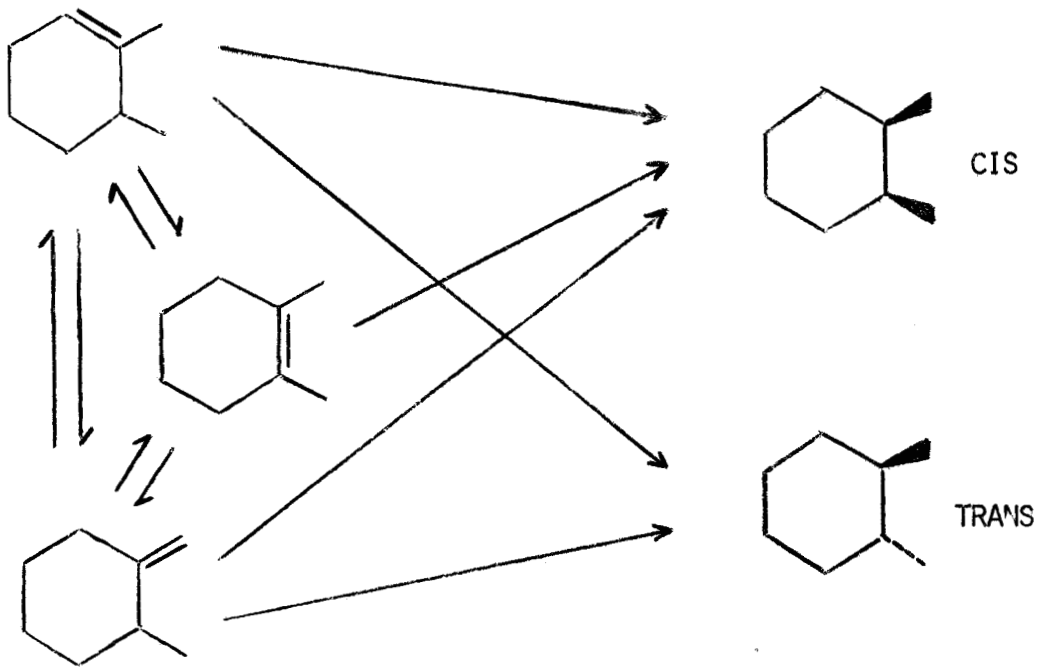
Le but de notre travail est de préparer le diméthyl-2,3 bicyclo{2,1,1}héxène-2,



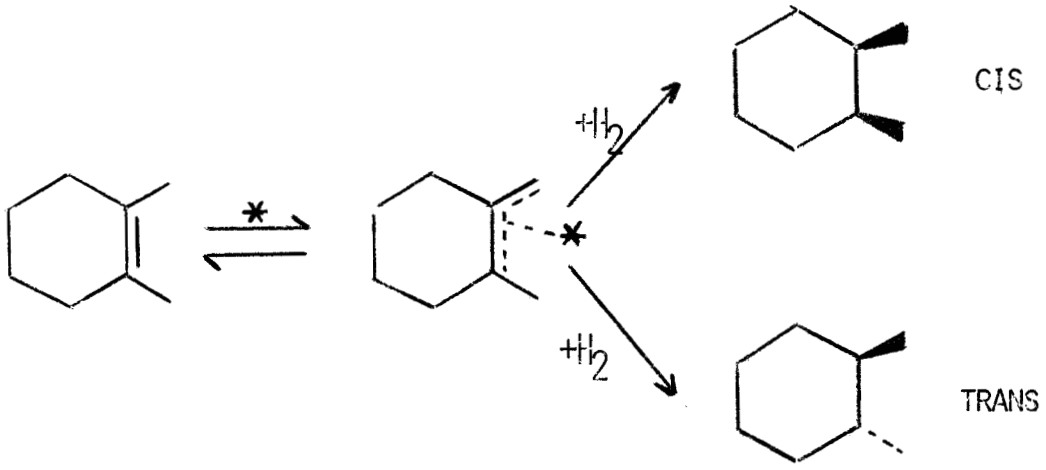
en vue d'étudier la cinétique et la stéréochimie de son hydrogénation sur des catalyseurs métalliques.

La stéréochimie de l'hydrogénation catalytique des hydrocarbures éthyléniques est compliquée par l'isomérisation de position des doubles liaisons.

- Le mécanisme de Polanyi Horiuti (1) invoque l'intermédiaire d'une oléfine isomère de position pour expliquer la formation des produits de trans-hydrogénation des éthyléniques tétrasubstitutés. Ainsi le diméthyl 1,2 cyclohexène donne du trans diméthyl-1,2 cyclohexane par une voie indirecte (2) :



- Les espèces π allyliques, introduites par Gault, Rooney et Kemball (3), ne nécessitent plus la désorption d'un intermédiaire de position puisqu'elles sont réactives par leurs deux faces :

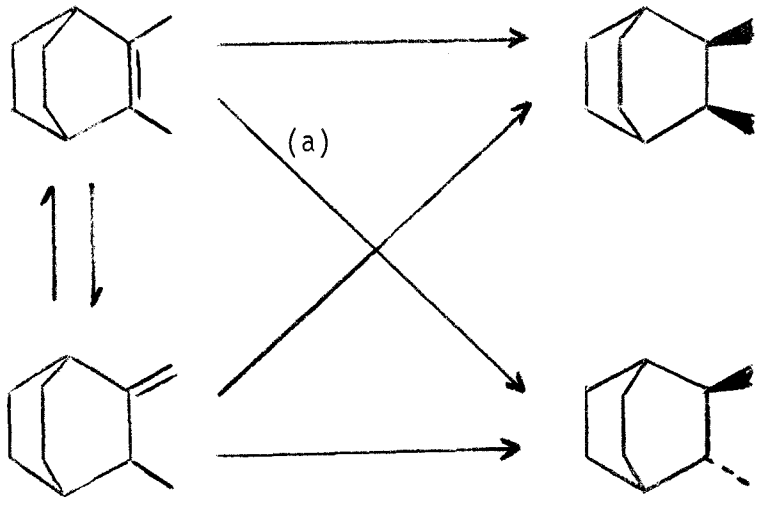


BUS LILLE

L'étude cinétique de l'isomérisation de position qui accompagne l'hydrogénation est seule capable de décider si un isomère de position désorbé est indispensable pour expliquer la trans-hydrogénation d'une oléfine tétrasubstituée.

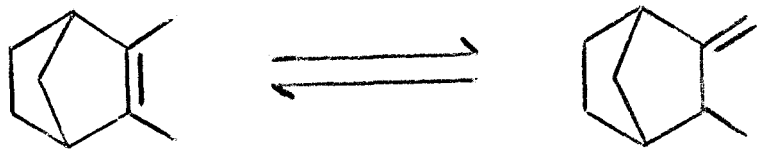
Cette étude n'est pas facilitée par les réactivités très différentes des isomères en compétition pour l'accès à la surface active (4).

L'étude cinétique n'est raisonnablement abordable que dans le cas où deux isomères de position de la double liaison au plus interviennent dans le mécanisme (5) (6). Pecque et Maurel (7) ont montré que le diméthyl-2,3 bicyclo{2,2,2} octène-2 donne, sur platine, plus de produit de trans-addition de l'hydrogène que son isomère de position. Ils ont donc présenté là une preuve objective de l'existence d'un processus de trans-addition directe de l'hydrogène aux doubles liaisons (voie a) :



Il est dommage cependant qu'il n'aient pu étayer leur démonstration sur une étude cinétique complète. Cette étude n'est pas possible pour ce système qui est caractérisé par une différence trop grande entre les stabilités thermodynamiques des deux oléfines isomères.

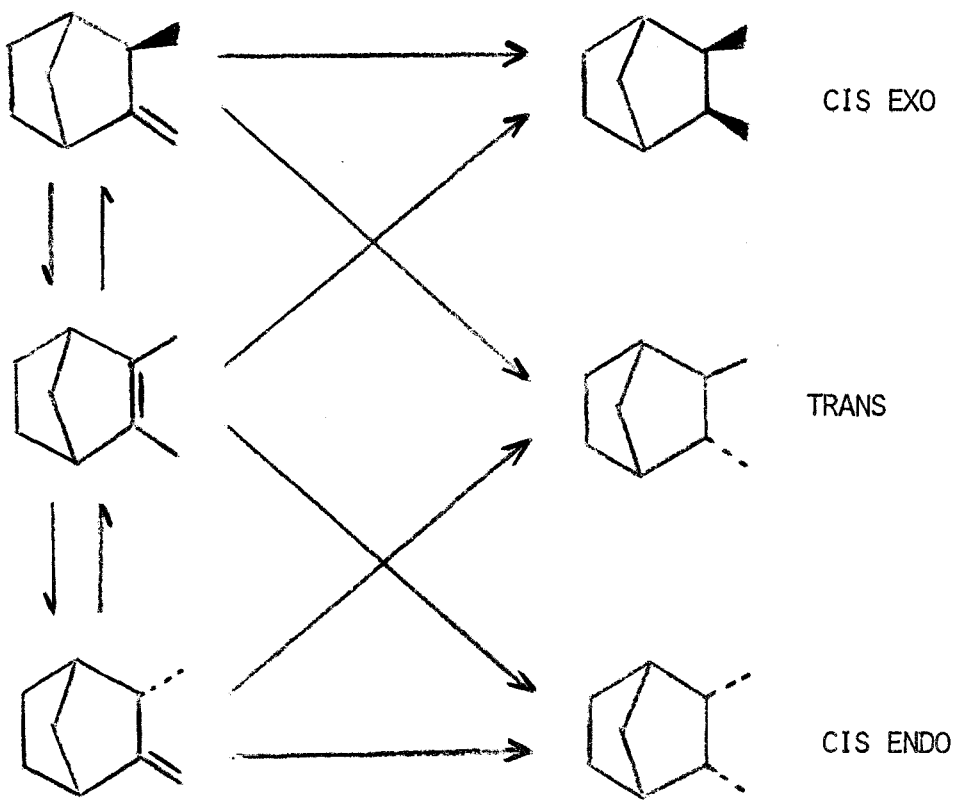
Le modèle idéal serait celui où l'oléfine méthylénique ne serait pas exagérément défavorisée thermodynamiquement vis-à-vis de son isomère à double liaison intracyclique : ceci est le cas si la double liaison C = C intracyclique augmente la tension d'un petit cycle, comme dans le cas du Santène (8) :



65% 35%

EQUILIBRE À 250°C

Cette série du Santène présente cependant l'inconvénient de tous les squelettes disymétriques, d'introduire des isoméries endo-exo :



Ce qui obligerait à tenir compte, dans les calculs cinétiques, de 3 isomères éthyléniques conduisant par hydrogénation à trois diastéréoisomères saturés.

Le squelette bicyclo{2,1,1}hexane est, lui, symétrique et nous semble donc réunir à la fois les avantages du squelette bicyclo{2,2,2}octane (du point de vue symétrie) et du squelette bicyclo{2,2,1}heptane (du point de vue tension des cycles).

Le travail dont nous rendons compte ici est une tentation d'approche du squelette diméthyl-2,3 bicyclo{2,1,1}hexane.

Nous avons cherché à synthétiser la méthyl-3 bicyclo{2,1,1} hexanone-2 par une suite de réactions laissant espérer la possibilité d'en obtenir, non pas des traces juste suffisantes à son identification, mais des quantités de l'ordre de la mole. Nous estimons en effet qu'il est impensable d'entreprendre une étude sérieuse de l'hydrogénation catalytique du diméthyl-2,3 bicyclo{2,1,1} hexène-2 sans posséder au moins une vingtaine de grammes de cet hydrocarbure.

Notre travail se divise en deux parties :

- La première partie, après un bref rappel des résultats que nous avons obtenus lors d'une étude préliminaire, décrit la synthèse de la méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2.

- La seconde partie est consacrée à l'identification d'un produit secondaire qui apparaît au cours de la synthèse précédente et en compromet l'intérêt.

-=oooOooo=-

PREMIERE PARTIE

-=ooo)ooo=-=ooo)ooo=-

SYNTHESE PHOTOCHIMIQUE

DE LA METHYL-3 BICYCLO(2,1,1)HEXANONE-2

-=ooo)ooo=-

INTRODUCTION

-=oooOooo=-=oooOooo=-

Cette synthèse a fait l'objet de notre part d'un travail préliminaire (9) portant sur la préparation de la bicyclo{2,1,1}hexanone-2,homologue non méthylé du produit recherché.

Nous avons suivi le schéma de synthèse :

$$C=C-C-CL + MG \xrightarrow{\text{ÉTHER}} C=C-C-MGCL$$

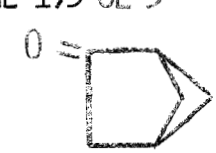
$$C=C-C-MGCL + C=C-C=O \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ \text{ÉTHER}} C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C=C$$

HEXADIÈNE-1,5 OL-3

$$C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C=C \xrightarrow[\text{ÉTHER}]{CrO_3,\ H^+} C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C-C=C$$

HEXADIÈNE-1,5 OL-3

$$C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C-C=C \xrightarrow{H\nu}$$



BICYCLO{2,1,1}HEXANONE-2

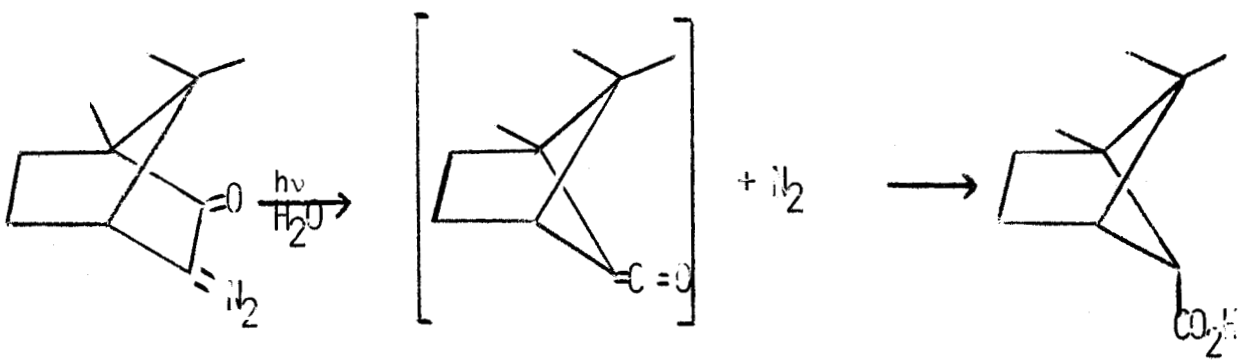
Nous ne ferons que rappeler les principaux résultats obtenus, en insistant sur ceux qui nous seront utiles par la suite.

I - Choix du Schéma de Synthèse -

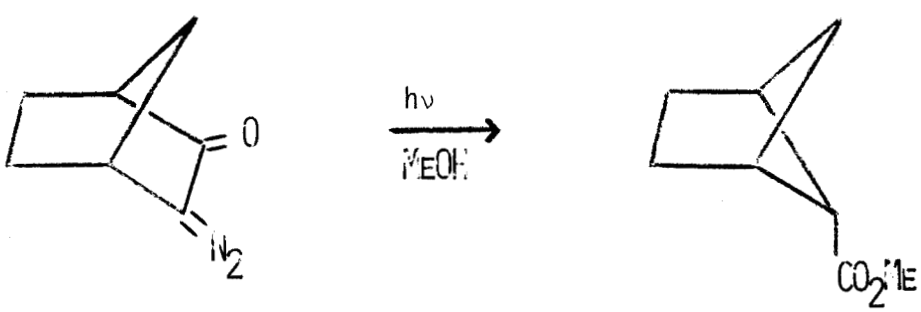
Les seules voies d'accès relativement commodes au squelette bicyclo{2,1,1} heptane comportent toutes une étape photochimique. Une revue de ces synthèses (10) nous permet de les regrouper en deux catégories.

a) PHOTOLYSE D'UNE DIAZOCETONE :

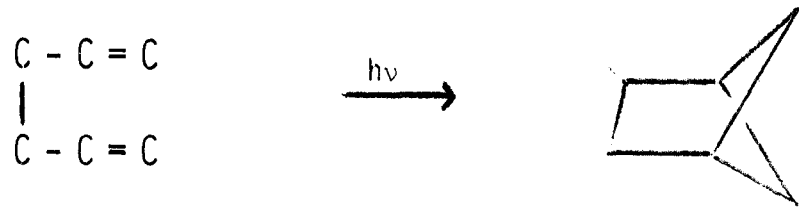
C'est une méthode de contraction de cycle appliquée pour la première fois au diazo camphre (11) :



puis reprise dans la série du diazonorcamphre (12) :

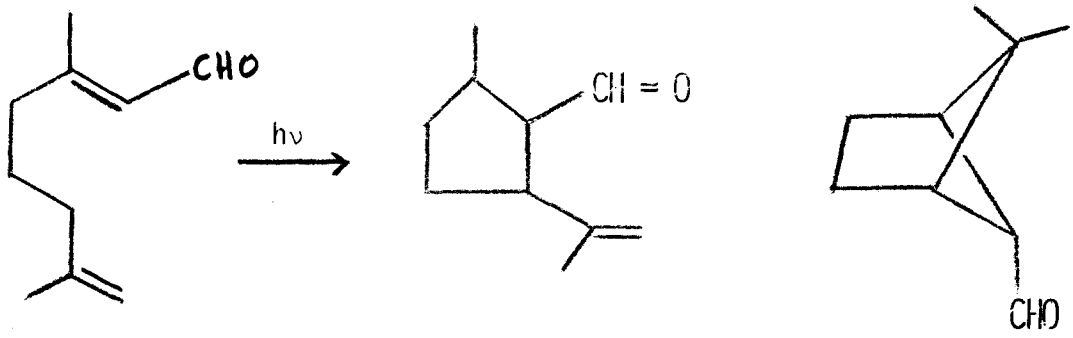


b) PHOTOCYCLISATION D'UN SQUELETTE HEXADIENE 1-5 :



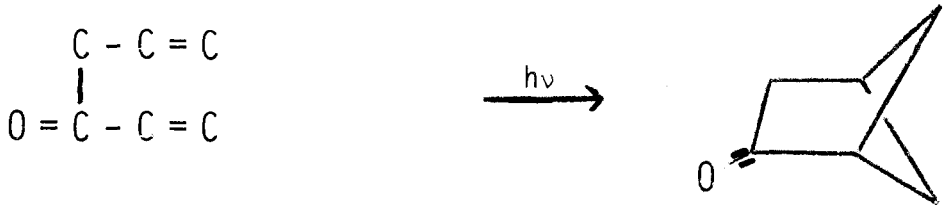
L'excitation photochimique d'un diène-1,5 est facilitée par la conjugaison d'une des doubles liaisons avec un chromophore C = O, qui permet notamment d'opérer en l'absence de photosensibilisateur et de donner à la synthèse un caractère préparatif.

Ainsi l'irradiation du citral (13)



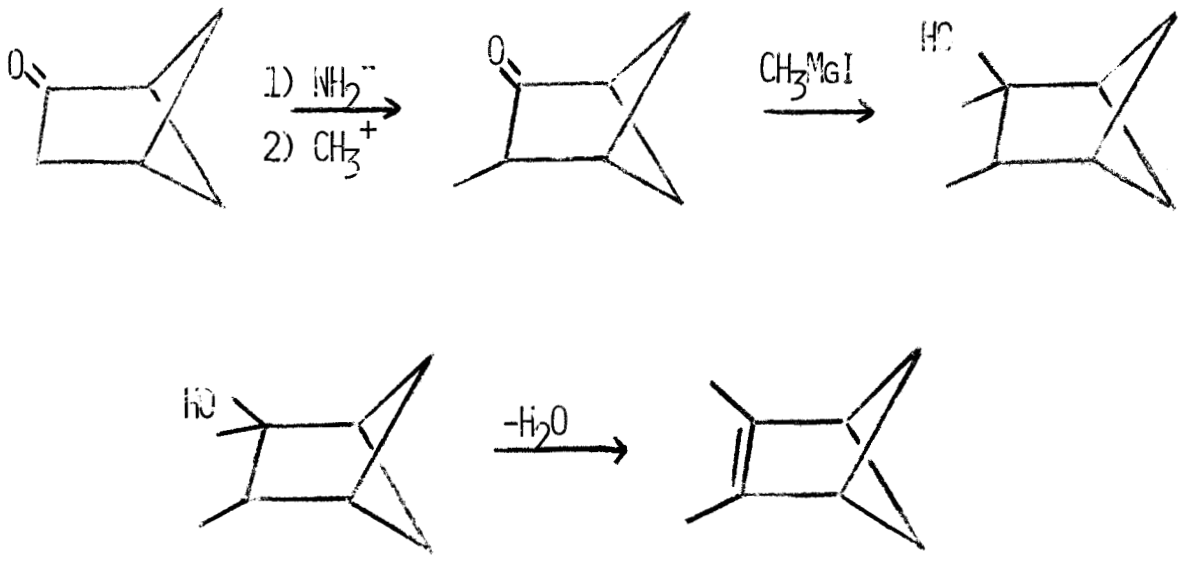
fournit déjà un peu d'aldéhyde bicyclique.

Nous avons retenu finalement une synthèse de la bicyclo{2,1,1}hexanone-2 mise au point par Scerbo (14) (15), consistant en l'irradiation en solution de la vinyl-allyl cétone.

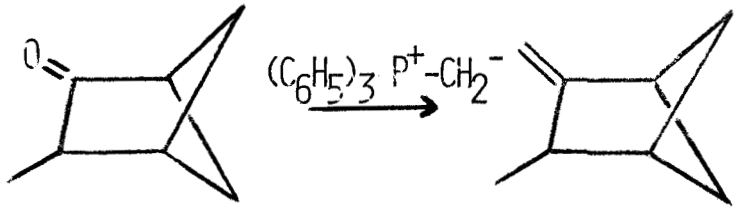


Cette réaction est suffisamment "préparative" pour justifier sa publication sous forme de "mode opératoire" aux "Organic Photochemical Synthèses" (16).

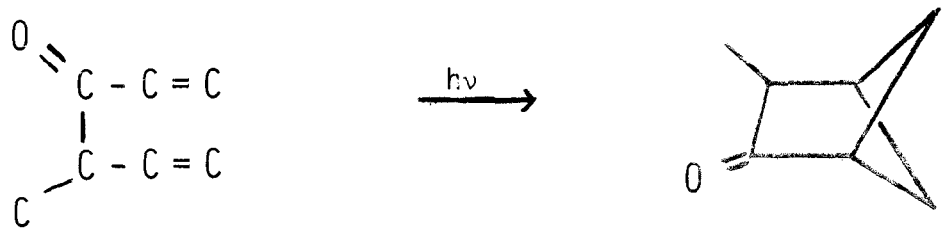
Outre son apparente facilité de mise en oeuvre, cette synthèse présente l'avantage de produire le squelette désiré avec une fonction cétone. La fonction cétone laisse espérer la possibilité d'alkyler la position énolique puis, par réaction de Grignard, le passage à l'alcool tertiaire qui pourra être deshydraté en éthylénique.



Des variantes sont d'ailleurs envisageables telles que la réaction de Wittig



On peut aussi raisonnablement penser que cette synthèse sera facilement extrapolable à la série méthylée



II - Synthèse de l'Alcool Allylique -

Les magnésiens allyliques sont connus pour leur très grande réactivité qui conduit, en l'absence de précaution, à une réaction de duplication. Cette propriété est utilisée pour la synthèse du biallyle (17) :

$$C = C - C - MgCL + C = C - C - CL \rightarrow C = C - C - C - C = C + MgCL_2$$

Ils se condensent facilement sur les fonctions carbonylées en donnant des alcools allyliques. Pour limiter au maximum la réaction de duplication, l'halogénure allylique doit être ajouté en solution très diluée dans l'éther éthylique sur un très large excès de magnésium. Le magnésien allylique qui se forme, est insoluble dans l'éther, ce qui est gênant pour l'étape ultérieure de condensation sur la fonction carbonylée (18).

Pour éviter tous ces inconvénients, Dreyfuss (19) recommande une méthode adaptée de celle de Barbier Grignard (20). Dans ce procédé, le composé organomagnésien est formé comme un intermédiaire de réaction, l'halogénure allylique et le composé carbonylé sont ajoutés simultanément au magnésium métal aussi rapidement que l'exothermicité de la réaction le permet. A aucun moment il n'y a accumulation

de magnésien allylique insoluble, ce qui permet de diminuer considérablement le volume de solvant utilisé.

La méthode de Dreyfuss est une modification du procédé original de Barbier qui génère le magnésien en présence d'un grand excès du dérivé carbonylé. Ce mode opératoire conduit souvent à des produits parasites non identifiés et a, pour cette raison, été souvent déconseillé. Dreyfuss recommande, pour le succès de sa méthode, d'amorcer la réaction par un peu d'halogénure allylique pur en solution éthérée avant de commencer l'addition simultanée des deux réactifs.

Comme Scerbo (14) nous avons préparé avec succès l'hexadiène-1,5 ol-3 en utilisant les conseils de Dreyfuss.

$$C=C-C-Br + C=C-C=O \xrightarrow[1)\ \text{ÉTHER},\ 2)\ H_2O]{Mg} C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C=C$$

RDT. 65%

Nous avons cependant préféré utiliser le chlorure d'allyle qui donne de meilleurs rendements (Rdt. 80%) que le bromure.

Dans la suite de notre travail, nous désignerons, par abréviation, la méthode Barbier, Grignard, Dreyfuss, méthode "B.G.D".

III - Oxydation de l'Alcool - Choix du Solvant -

La cétone diénique est obtenue par oxydation chromique de l'alcool correspondant.

$$3\,C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C=C \longrightarrow 3\,C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C-C=C$$

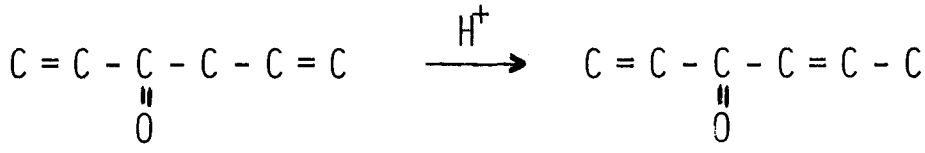
$$+\,2\,CrO_3 + 6\,H^+ \qquad\qquad +\,2\,Cr^{+3} + 6\,H_2O$$

Il est nécessaire, pour le succès de l'oxydation, d'obtenir une démixion du milieu réactionnel en deux couches : une phase aqueuse oxydante (CrO_3, H_2SO_4) et une phase organique. Cette séparation est indispensable pour mettre la cétone diénique produite à l'abri d'une oxydation plus poussée (21).

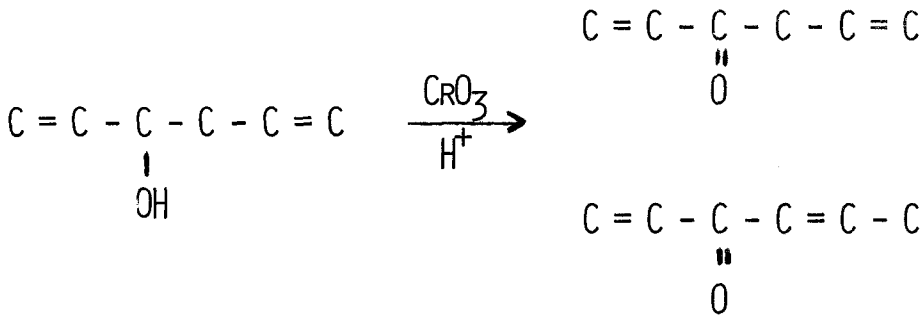
Le réactif de Jones (22) ne nous a pas donné cette séparation en deux couches ; diverses tentatives, consistant à remplacer l'acétone, solvant du réactif de Jones, par d'autres cétones moins miscibles à l'eau, n'ont eu qu'un médiocre succès.

Nous avons finalement choisi de dissoudre l'alcool diénique dans l'éther éthylique, non miscible à la phase aqueuse oxydante et d'opérer sous très forte agitation. L'oxydation est constamment menée dans un milieu à deux phases, l'alcool s'oxyde à la faveur de sa faible solubilité en milieu aqueux ; la cétone est extraite par l'éther à mesure de sa formation et est isolée avec des rendements moyens de 65%.

Nous pouvons craindre que cette technique d'oxydation en milieu acide provoque la conjugaison de la double liaison en position 5 avec le carbonyle



Le réactif de Jones (22) est réputé ne pas provoquer ce type de migration. Cependant, Viola et Iorio (23) ont fait récemment rebondir ce problème en montrant que le produit obtenu par Scerbo (14), lors de l'oxydation chromique par le réactif de Jones de l'hexadiène-1,5 ol-3, contient unpourcentage non négligeable d'hexadiène-1,4 one-3.



Ils montrent aussi que la cétone obtenue par Nazarov et Zaresteskaya (24) par hydratation en milieu acide fort du divinyl acétylène est principalement le produit transposé :

$$C=C-C\equiv C-C=C + H_2O \xrightarrow{H^+} C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C=C-C$$

Nous nous sommes attachés à démontrer qu'une telle migration de la double liaison n'a pas lieu dans notre cas :

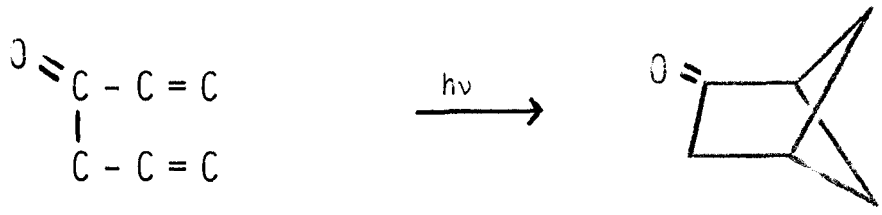
- le produit d'oxydation est unique alors que la cétone transposée $C=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C=C-C$ (cis-trans) devrait montrer deux pics à la chromatographie.

- un essai d'oxydation dans des conditions identiques de l'alcool mono-insaturé $C-C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C=C$, conduit encore à un produit unique, non dédoublable à la chromatographie.

- inversement, l'oxydation, toujours dans les mêmes conditions, de l'alcool C - C - C - C = C - C (cis+trans), conduit à deux produits différents de celui obtenu dans l'essai précédent.

Ces différents produits sont comparés par chromatographie aux intermédiaires d'hydrogénation en phase liquide de la vinyl-allyl cétone.

IV - PHOTOCYLISATION - RÉCUPÉRATION DE LA CÉTONE BICYCLIQUE -



La cyclisation photochimique de la cétone diénique est l'étape la plus délicate de la synthèse.

Le réacteur en quartz, du type à lampe immergée (Hg haute pression), est de petite capacité et ne permet de traiter que de faibles volumes (200 ml) de solution.

L'irradiation provoque un important dépôt de polymères sur la paroi éclairée du réacteur. Périodiquement, il faut gratter ce dépôt qui masque la lampe. Pour minimiser la réaction de polymérisation au profit de la réaction intramoléculaire de cyclisation, on est amené à irradier une solution très diluée (2%) de cétone diénique dans l'heptane : le problème qui se pose est d'isoler en fin de réaction la cétone bicyclique de sa solution.

Nous avons montré qu'il n'y avait pas d'inconvénient à accumuler dans le solvant les produits de plusieurs opérations d'irradiation successives. Nous précédons alors par "recharges" successives d'allyl-vinyl-cétone dans le réacteur.

Lors de l'isolement de la cétone bicyclique par distillation du solvant, on ne peut éviter un important entraînement du produit par l'heptane. Nous avons tourné cette difficulté en percolant la solution heptanique sur une colonne d'alumine qui retient toute la cétone bicyclique. L'élution de cette cétone par l'éther éthylique nécessite un volume d'éther comparable au volume initial d'heptane. Cependant, la distillation de l'éther, ne provoquant pas d'entraînement du produit, cette technique d'échange de solvants est globalement très rentable.

Malgré ces améliorations de détails, les rendements de l'étape photochimique ne dépassent pas 15%. Nous devrons nous attacher dans la suite de ce travail à améliorer le rendement de cette étape, notamment par la construction d'un réacteur permettant d'opérer sur de plus grandes quantités de solution.

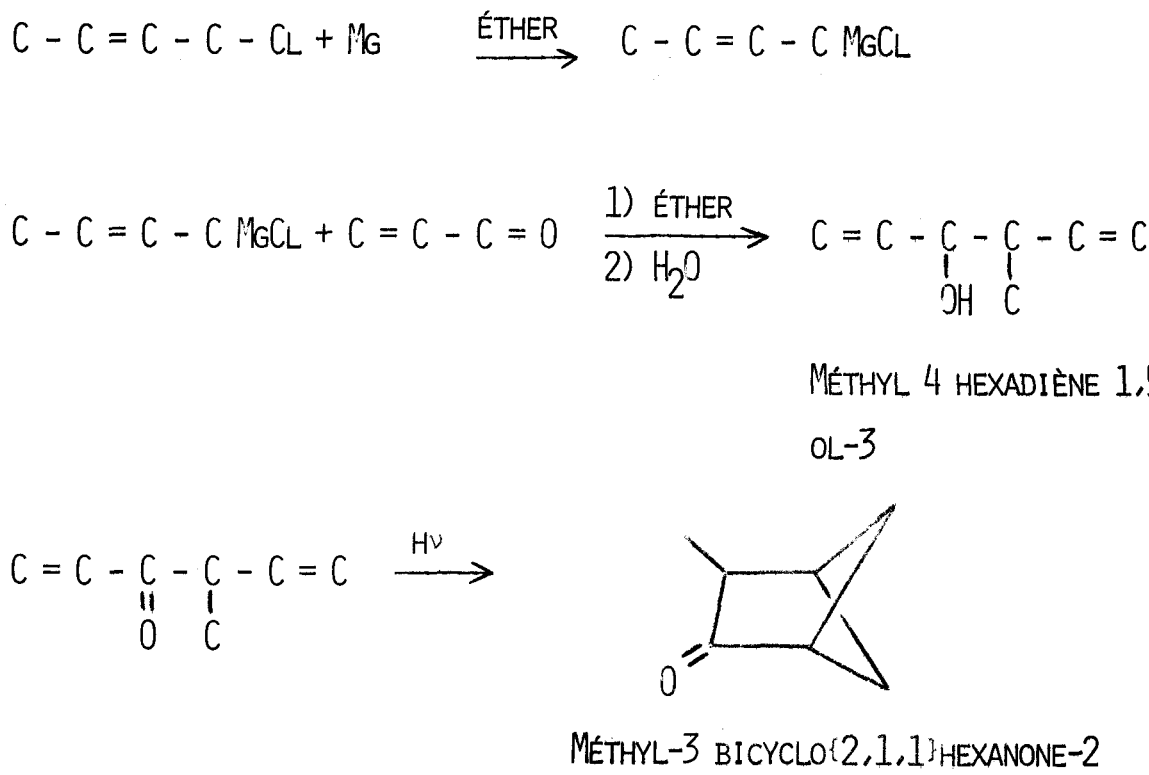
V - IDENTIFICATION DE LA CÉTONE BICYCLIQUE -

Le produit que nous isolons est bien identique à celui qu'a obtenu Scerbo (15). En particulier les spectres de R.M.N. sont exactement superposables.

En conclusion :

Les résultats obtenus au cours de ce travail préliminaire nous laissent espérer la possibilité de reproduire cette synthèse en série homologue méthylée et d'obtenir ainsi directement la méthyl 3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2.

Nous démarquerons le schéma de synthèse précédent :



L'exposé de notre travail reprendra étape par étape ce schéma réactionnel. Nous décrirons successivement :

- la synthèse magnésienne de l'alcool diénique (Ch.I)
- son oxydation en cétone diénique (ch.II)
- l'étape de photocyclisation (Ch.III).

-=oooOooo=-

CHAPITRE I

-=ooo0ooo=-

SYNTHÈSE MAGNÉSIENNE DU MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 OL-3

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

1° - CHOIX DE L'HALOGÉNURE ALLYLIQUE -

Gaudemar (25) et Prévost (26) ont clairement montré que le bromure de crotyle magnésium, de forme primaire, se condense sur les dérivés carbonylés avec transposition allylique totale, en fournissant l'alcoolate correspondant à la réaction du magnésien sous sa forme secondaire (réaction du type SE'2). Ces résultats sont confirmés par les travaux de Felkin (27)

$$C-C=C-C-X \xrightarrow{Mg} C-C=C-C-MgX$$

$$C-C=C-C-MgX + C=C-C=O \longrightarrow C=C-\underset{\underset{OMgX}{|}}{C}-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C$$

Quelques essais préliminaires selon la méthode "B.G.D.", qui nous est maintenant familière, nous ont permis de constater que les produits de la réaction (la chromatographie décèle en effet la présence de deux produits distincts) sont en proportions identiques quel que soit l'halogénure allylique primaire ou secondaire de départ : seuls les rendements globaux changent, de manière très sensible, comme le montre le tableau suivant :

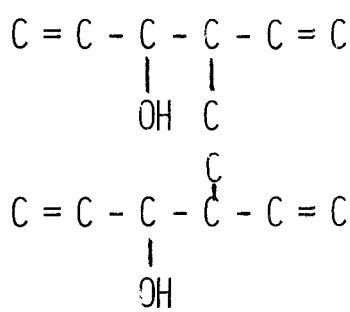
C - C = C - C - BR	BROMURE DE CROTYLE	RDT. ≈ 15%
C - C = C - C - CL	CHLORURE DE CROTYLE	RDT. ≈ 70%
C = C - C - CL | C	CHLORO-3 BUTÈNE-1	RDT. ≈ 35%

Ces résultats, qui confirment l'identité des produits obtenus à partir du chlorure primaire ou secondaire, montrent de plus (ce qui avait déjà été noté dans la série homologue non méthylée) que le chlorure donne de bien meilleurs rendements que le bromure.

Pour la suite du travail, nous nous tiendrons au choix du chlorure de crotyle comme halogénure allylique de départ.

2° - IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA RÉACTION -

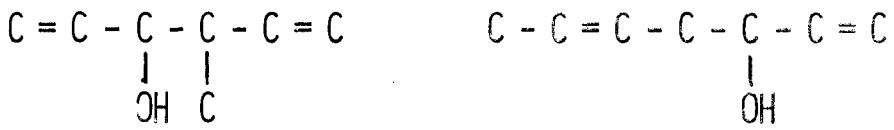
Tant que nous opérons à échelle réduite (de l'ordre de la demi-mole), l'analyse chromatographique du produit réactionnel montre la présence de deux corps (A,B) en quantités approximativement égales. S'agit-il des deux diastéréoisomères de l'alcool attendu ?



ÉRYTHRO

THRÉO

Ou s'agit-il de deux isomères de squelette, résultant de la réaction de l'organomagnésien sous l'une et l'autre de ses formes primaire et secondaire ?

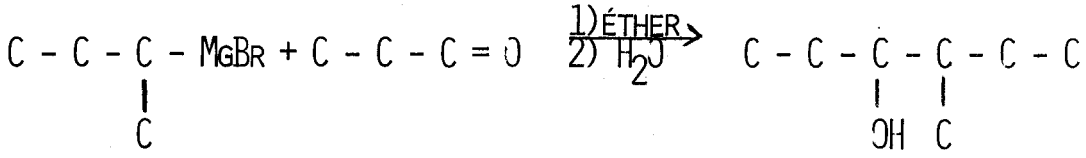


(ÉRYTHRO + THRÉO)

Etant donné que la chromatographie en phase gazeuse n'est pas toujours capable de résoudre les mélanges d'alcools diastéréoisomères (28), et bien que la transposition allylique des magnésiens crotyliques soit solidement établie, nous avons tenu à nous assurer que nos deux produits correspondaient bien au squelette méthyl-4 hexanol-3.

- L'hydrogénation du mélange A + B sur Ni de Raney (solution dans l'éthanol, pression atmosphérique) conduit à un mélange de deux alcools saturés (C + D).

- La réaction du bromo-2 butane magnésium sur l'aldehyde propionique



conduit à un mélange de deux diastéréoisomères qui s'identifient aux produits C et D à la chromatographie.

- L'heptanol-3, préparé par synthèse magnésienne du bromo-1 butane sur le propanol, ne saurait, dans nos conditions d'analyse, être confondu avec l'un ou l'autre des produits C ou D.

Le mélange d'alcools diéniques A et B est donc bien le mélange des deux diastéréoisomères du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3. La condensation magnésienne du chlorure de crotyle sur l'acroléïne s'accompagne donc d'une transformation allylique totale.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, la description du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3.

a) Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} = 142°C $\qquad$ Eb_{10} = 54°C

n_D^{20} = 1,4525

Les données spectrales sont en parfait accord avec la structure assignée ;

b) Spectre infra-rouge :

ν - OH	3350 cm^{-1}	large et intense
ν C = C	1650 cm^{-1}	aigüe et intense, caractéristique des doubles liaisons en bout de chaîne.

δ = $C{<}^{H}_{H}$ dans le plan 1430 cm^{-1}

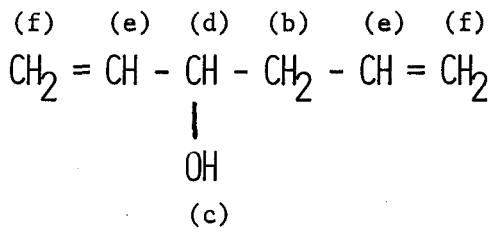
δ = $C{<}^{H}_{H}$ hors du plan 920 cm^{-1}

Ces bandes sont caractéristiques (29) d'un alcool fortement insaturé en bout de chaîne.

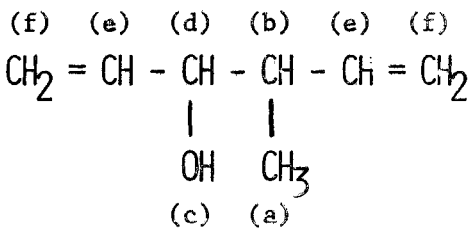
δ - CH_3	1460 cm^{-1}	asymétrique
δ - CH_3	1380 cm^{-1}	symétrique

c) Spectre de R.M.N. :

Nous l'avons interprété par comparaison avec le spectre de l'hexadiène-1,5 ol-3



(I)



(II)

Cette comparaison, confirmant l'identité des structures, est résumée dans le tableau suivant :

Composé	δ ppm	Intensité relative	Structure fine	Attribution des protons
II	0,9 - 1,3	3/12	doublet	3 saturés (a)
I	2,0 - 2,3	2/10	triplet	2 allyliques (b)
II	2,1 - 2,4	1/12	multiplet	1 allylique (b)
I	3,5	1/10	singulet	1 alcoolique (c)
II	2,6	1/12	singulet	1 alcoolique (c)
I	3,7 - 4,1	1/10	multiplet symétrique	1 allylique (d)
II		1/12		

Tableau (suite)

I	4,7 - 5,3	4/10	multiplet touffu	4 vinyliques (f)
II		4/12		
I	5,3 - 6	2/10	multiplet touffu	2 vinyliques (e)
II		2/12		

III - PRODUIT SECONDAIRE DE LA RÉACTION -

Tant que nous nous tenons à des synthèses à petite échelle (de l'ordre de la demi-mole), la condensation magnésienne du chlorure de crotyle sur l'acroléïne selon la technique "B.G.D." nous fournit les deux diastéréoisomères du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 avec un rendement moyen de 70% ; aucun produit secondaire n'accompagne l'alcool attendu.

La suite de notre travail nécessite de grandes quantités d'alcool diénique et nous avons tenté d'opérer sur de plus grandes quantités de produits de départ (2 moles à la fois).

L'augmentation de la taille de l'appareillage et des quantités de produits mises en jeu entraînent inévitablement une augmentation de la durée de la synthèse Dans ces conditions, il apparaît un produit secondaire, que nous dénommerons provisoirement (X). Ce composé représente, dans certaines circonstances, jusqu'à 30% des produits de la réaction ; il n'est pas séparable par distillation sous pressio réduite de l'alcool diénique.

Nous consacrerons la seconde partie de ce travail à l'identification de(X) et nous proposerons un mécanisme expliquant sa formation.

Sans anticiper sur cette seconde partie, signalons que ce produit(X), gênant pour la suite du travail, peut être séparé du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 par distillation soignée, sous pression atmosphérique. Cette distillation à température élevée entraîne une importante polymérisation de l'alcool diénique dont le rendement global chute à ≈ 50%.

-=oooOooo=-

CHAPITRE II

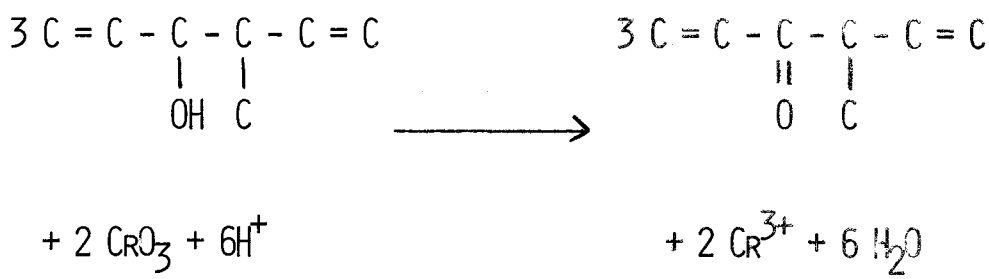
-=ooo0ooo=-

OXYDATION : SYNTHÈSE DE LA MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 ONE-3

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

I - TECHNIQUE D'OXYDATION -

Nous avons repris la technique mise au point pour l'hexadiène-1,5 one-4. L'alcool diénique est sousmis à une oxydation chromique :



L'alcool diénique est mis en solution éthérée froide (5°C) et nous additionnons goutte à goutte une solution aqueuse sulfurique d'acide chromique sous agitation très efficace, tout en maintenant dans la glace. L'oxydant est utilisé en quantités stoechiométriques. La cétone diénique formée, insoluble en phase aqueuse, est extraite par la couche éthérée.

Les rendements bruts atteignent 65%. La distillation de cette cétone sous pression réduite donne un produit légèrement jaunâtre, très lacrymogène, qui se polymérise très rapidement à température ambiante.

Les rendements bruts sont très sensibles au contrôle thermique de la synthèse : si la température monte à plus de 5°C, ce qui est difficile d'éviter dès que l'on opère sur des quantités importantes, le rendement de l'oxydation chute brutalement.

La cétone diénique est trop instable pour pouvoir être stockée. Il faut prévoir un plan de travail qui permette de la consommer dans l'étape suivante (photocyclisation) sans attendre et sans lui faire subir de purification plus poussée.

Le produit parasite(X) dont nous avons signalé la présence au chapitre précédent, résiste fort bien à l'oxydation et s'avère inséparable de la cétone diénique par distillation. Il accompagne donc cette cétone lors de l'étape de cyclisation photochimique.

II - IDENTIFICATION -

Un échantillon de méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3, exempt du produit parasite(X) et de l'alcool précurseur, suffisamment pur pour permettre l'identification spectrale, est obtenu par oxydation de méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 spécialement purifié par distillation sous pression normale. L'alcool non oxydé (il en reste toujours 1 ou 2% dans la cétone brute) est éliminé par chromatographie préparative.

L'échantillon "pur" obtenu est soumis sans retard aux différents essais avant que la polymérisation n'ait altéré sa structure.

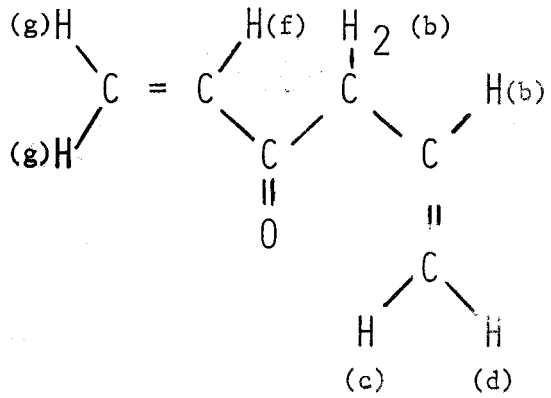
a) Constantes physiques :

Les éléments de comparaison manquent, cette cétone n'étant pas décrite dans la littérature.

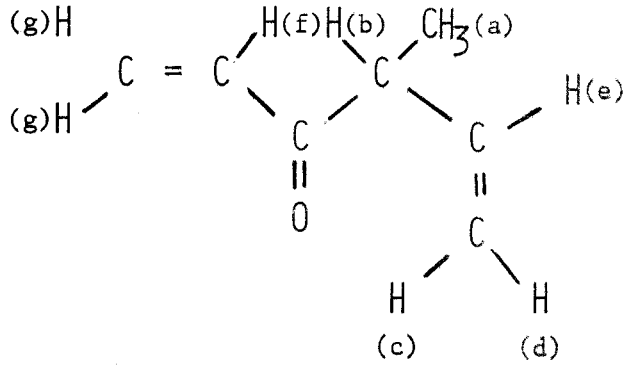
Eb_{20} = 38 - 40°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4510

b) Spectre de R.M.N. :

Nous l'interprétons par comparaison avec le spectre de R.M.N. de l'hexadiène-1,5 one-3 qui avait fait l'objet d'une étude approfondie lors de notre travail préliminaire.



I'



(II'

Composé	δ ppm	Intensité relative	Structure fine	Attribution des protons
II'	1 - 1,3	3/10	doublet	3 saturés (a)
I'	3,37	2/8	multiplet	2 énoliques allyliques (b)
II'	3,37	1/10	multiplet	1 énolique allylique(b)
I'	4,85 - 5,15	1/8	multiplet	1 vinylique (c)
II'		1/10		
I'	5,15 - 5,80	1/8	doublet complexe	1 vinylique (d)
II'		1/10		
I'	5,50 - 5,80	1/8	multiplet	1 vinylique (e)
II'		1/10		
I'	5,80 - 6,00	1/8	multiplet	1 vinylique (f)
II'		1/10		
I'	6,15 - 6,45	2/8	multiplet	2 vinyliques (g)
II'		2/10		

BUS LILLE

Ce spectre est en parfait accord avec la structure proposée. Il faut cependant noter qu'un signal parasite de faible intensité apparaît vers δ = 2 ppm, lorsque l'échantillon de cette cétone diénique n'est pas fraîchement préparée. Il s'agit probablement d'un signal dû au produit d'isomérisation C=C-C-C=C-C (O, C) qui comporte six hydrogènes allyliques.

c) Spectre Infra-rouge :

ν C = O 1695 cm^{-1} aigüe et intense, caractéristique des cétones α, β insaturés.

ν C = C 1620 cm^{-1}

δ = CH_2 dans le plan 1410 cm^{-1}

δ = CH_2 hors du ~~dans le plan~~ 990 cm^{-1}

Caractéristiques d'une cétone insaturée en bout de chaîne :

δ - CH_3 1460 cm^{-1} asymétrique

δ - CH_3 1380 cm^{-1} symétrique

d) Spectre ultra-violet :

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max}^{éthanol}$ 229,5 nm ε = 7950

$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max}^{éthanol}$ 330 nm ε = 22,9

CHAPITRE III

-=ooo0ooo=-

PHOTOCYCLISATION DE LA MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 ONE-3

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

I - APPAREILLAGE -

Nous avons déjà souligné les inconvénients présentés par le réacteur en quartz à lampe immergée dont nous disposons pour notre étude préliminaire :

- On ne peut irradier plus de 200 ml de solution à la fois.
- Les polymères se déposent sur la paroi éclairante et masquent la lampe. Il faut les éliminer par grattage à peu près toutes les cinq heures.

Notre but étant d'utiliser la réaction photochimique à des fins de production de cétone bicyclique en quantités assez importantes, nous avons été amenés à réaliser et mettre au point un appareillage d'irradiation de grande taille et de conception différente.

a) DESCRIPTION DE L'APPAREIL :

Le réacteur tournant est représenté schématiquement à la figure I.

Il est constitué d'une cuve cylindrique (capacité 10l) en polyéthylène, entraînée par un moteur dans un mouvement de rotation (30 tours/minute), autour de son axe qui fait un angle de 15° avec l'horizontale. Le poids de la cuve et de la solution qu'elle contient est en grande partie supporté par flottaison sur une cuve à eau qui assure de plus le refroidissement de l'ensemble. L'eau de la cuve est constamment renouvelée par une rampe d'arrosage et s'écoule par une tubulure de trop-plein.

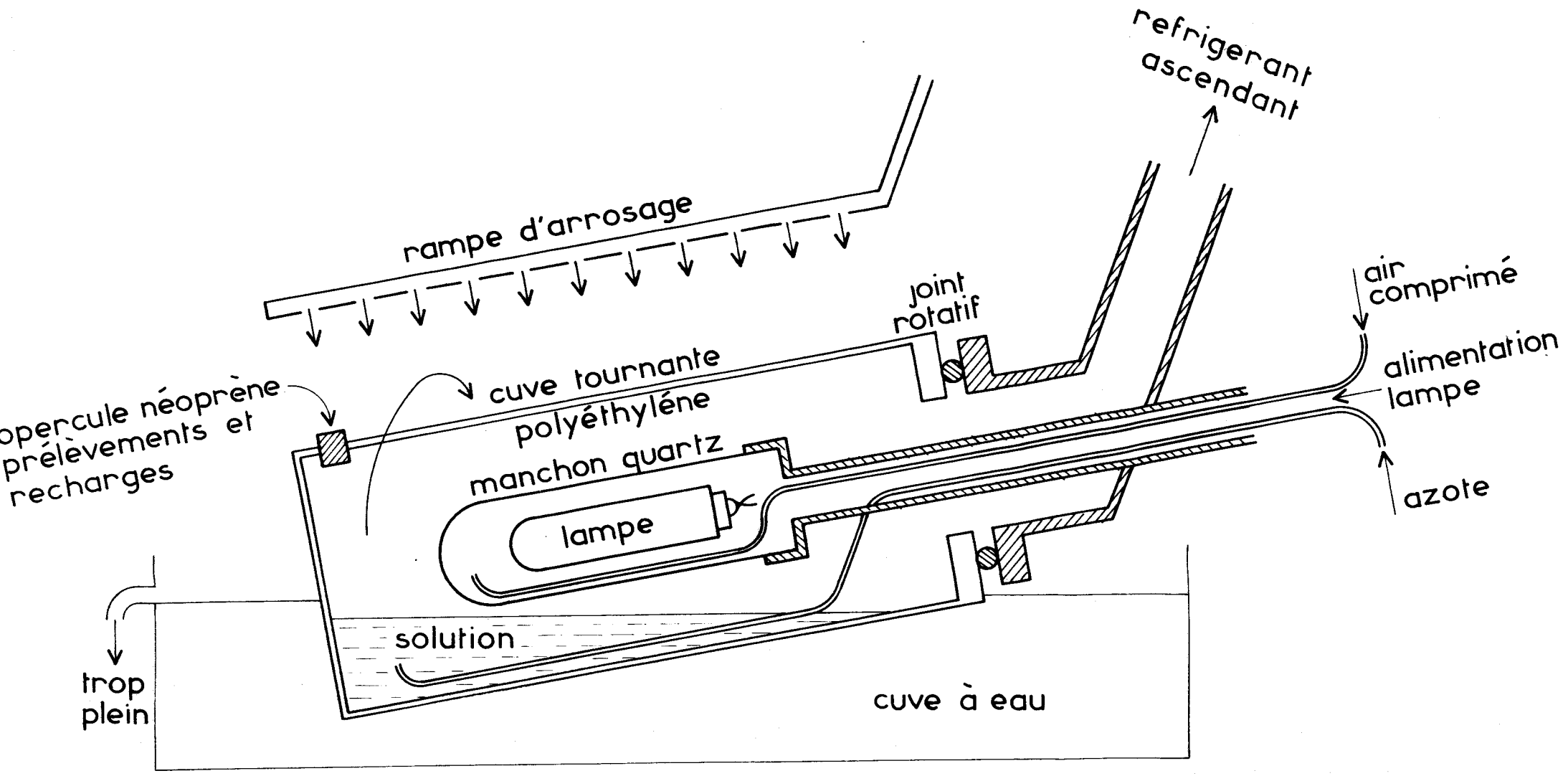
La cuve tournante est reliée à la partie fixe de l'appareil par un joint rotatif emprunté, ainsi que le moteur et son réducteur de vitesse, à un évaporateur rotatif de grande taille.

La partie fixe comprend :

- un réfrigérant ascendant à double effet destiné à condenser les vapeurs de solvant
- le dispositif supportant la lampe qui contient aussi les fils d'amenée de courant, une tubulure d'air comprimé pour le refroidissement de la lampe et une tubulure d'azote pour la mise sous atmosphère inerte de la cuve tournante.

La lampe est du type mercure haute pression (Philips 931-10E-90 W). Elle est enfermée dans un manchon étanche en quartz qui occupe une position axiale dans la cuve tournante et n'est jamais au contact de la solution contenue dans cette cuve.

Un dispositif de sécurité pneumatique assure la mise hors circuit de la lampe en cas de défaillance du débit d'air comprimé de refroidissement.



BUS
LILLE

REACTEUR TOURNANT

fig 1

b) UTILISATION et PRINCIPE de FONCTIONNEMENT :

La solution à irradier (2% de cétone diénique dans un solvant) est placée dans la cuve tournante dont la bride est fixée sur le joint rotatif.

Un courant d'azote barbotte dans la solution, assurant son dégazage et la mise sous atmosphère inerte de l'ensemble de l'appareil. Par la suite, ce courant d'azote est réduit à un bulle à bulle destiné simplement à maintenir dans l'appareil une très légère surpression d'azote.

La lampe et le moteur sont mis sous tension. La rotation lente de la cuve assure le renouvellement constant d'un film de solution sur la paroi interne éclairée. Le dépôt de polymères, inévitable, se produit sur la paroi de la cuve et est recouvert constamment par un nouveau film de solution.

Les avantages majeurs de ce réacteur tournant, par rapport au réacteur à lampe immergée sont :

- un volume utile de solution de un litre
- la lampe n'est plus occultée par le dépôt de polymères.

c) CHOIX du SOLVANT :

Pour les premiers essais d'appareillage, étant donné que l'irradiation est une opération longue qui doit se poursuivre la nuit sans surveillance, nous avons recherché un solvant peu inflammable par souci de sécurité.

La cétone diénique est soluble dans un mélange eau-alcool éthylique à 50%. Ce solvant présente cependant des inconvénients :

- les polymères ne se déposent plus sur les parois mais restent en suspension
- l'extraction du produit final par l'éther est très difficile.

Mis en confiance par le fonctionnement sans défaillance de l'appareil, nous sommes revenus à des solvants hydrocarbures :

L'heptane normal nous avait donné satisfaction avec le réacteur à lampe immergée. Il convient encore fort bien dans notre nouvelle technique. Nous lui avons cependant préféré le cyclohexane (pur distillé), dont le point d'ébullition plus bas permet la séparation du produit par distillation directe, sans besoin de recourir à la méthode chromatographique d'échange de solvants.

d) REACTEUR de PHOTOCYCLISATION :

La figure II montre le résultat des analyses chromatographiques des prélèvements faits en cours de réaction.

La courbe supérieure en dents de scie montre la disparition de la cétone diénique et les recharges successives du réacteur.

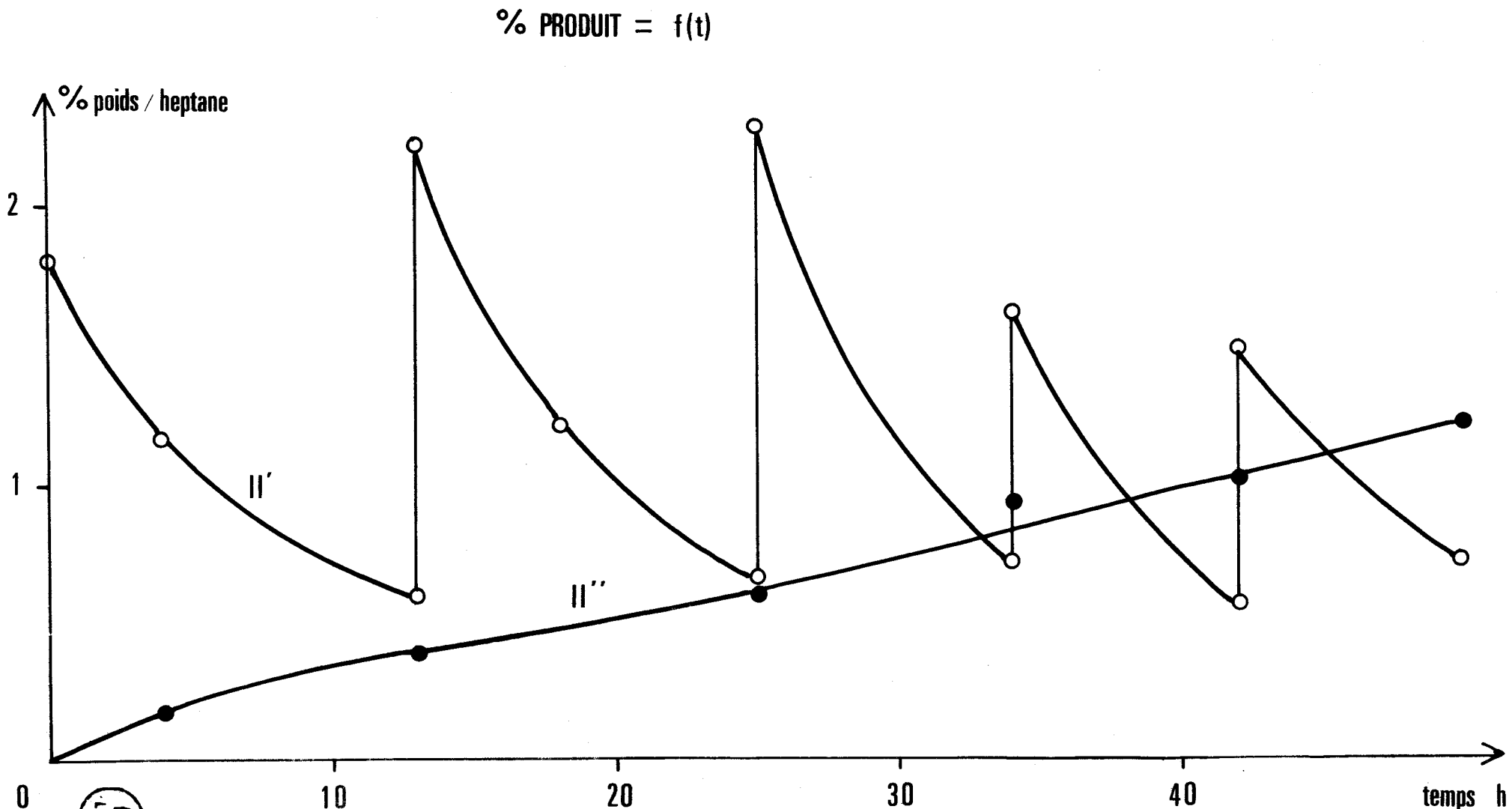
La courbe inférieure montre l'accumulation de la cétone bicyclique.

La réaction est menée sur un litre de solution. Sa durée totale est de 50 heures. La quantité totale de cétone diénique mise en jeu est de 72 grammes. Le rendement global brut en cétone bicyclique, tel qu'on peut le calculer d'après le chromatogramme final, est de 17% (12g).

La solution brute contient encore de la cétone diénique non cyclisée, des traces d'alcool diénique et du produit parasite (X). L'alcool diénique et (X) sont des impuretés introduites avec la méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3 qui ne subissent peu de changement en cours d'irradiation.

En résumé nous nous trouvons à ce stade en possession d'une solution constituée par :

- 1000 ml de solvant (ici heptane)
- 12 g de cétone bicyclique
- 12 g environ du produit parasite (X)
- 7 g de cétone diénique non cyclisée
- des traces d'alcool diénique
- des polymères.



IRRADIATION dans L'HEPTANE

fig II

Nous évaporons le solvant sous pression normale, ce qui provoque l'entraînement d'une bonne partie de la cétone diénique non cyclisée. Le reste se polymérise dans le ballon.

Le résidu est soumis à une tentative de fractionnement sous pression réduite (30 mmHg). Quatre fractions sont recueillies entre 42 et 68°C. La chromatographie ne permet de déceler que la cétone bicyclique et (X) dans ces fractions. (X) s'accumule dans les fractions de queue, mais aucune fraction n'est pure en cétone bicyclique. Nous estimons à 6g la quantité de cétone bicyclique contenue dans l'ensemble des quatre fractions de distillation, ce qui porte le rendement net de l'étape photochimique à 8% environ.

La mise en oeuvre du réacteur tournant ne nous a donc pas permis d'améliorer les rendements nets vis-à-vis de ceux que nous obtenions en série non méthylée dans le réacteur à lampe immergée (15%).

Il faut cependant souligner que le nouvel appareillage permet de travailler sur des quantités cinq fois plus élevées, et pratiquement sans intervention de l'opérateur, sauf pour les recharges en cétone diénique. Les rendements en cétone bicyclique restent dérisoires. La cétone obtenue est souillée du produit parasite (X), inséparable par distillation. Seule la chromatographie préparative permet de séparer (X) de la cétone bicyclique et fournit des échantillons chromatographiquement purs de ces deux produits.

II - Identification de la Cétone Bicyclique -

La méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2 n'est pas décrite dans la littérature. Nous l'identifions par comparaison avec la bicyclo{2,1,1}hexanone-2 décrite par Scerbo et dans notre travail préliminaire.

a) Constantes physiques :

Eb_{30} = 48°C

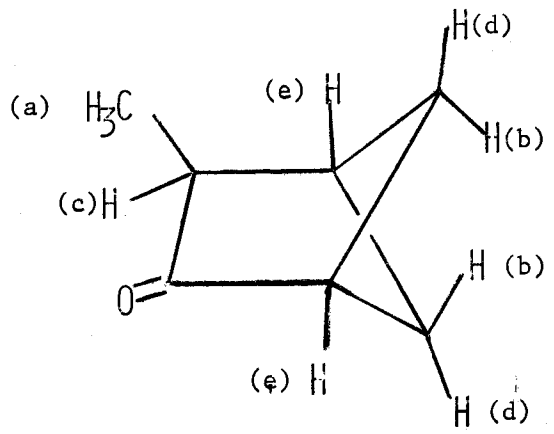
b) Spectre infra-rouge :

ν	C = O		1760 cm^{-1} aiguë et intense
δ	C - CH_3	asymétrique	1455 cm^{-1}
δ	C - CH_3	symétrique	1375 cm^{-1}

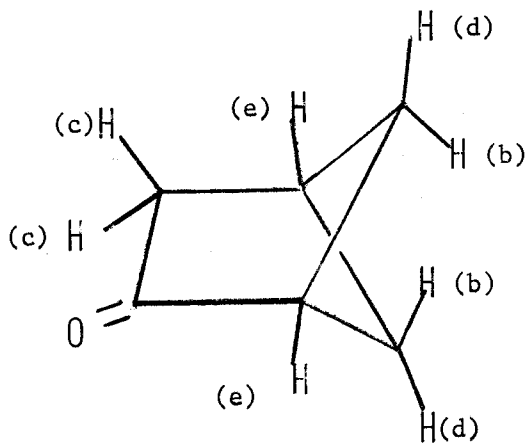
Nous ne trouvons aucune trace d'insaturation.

c) Spectre de R.M.N. :

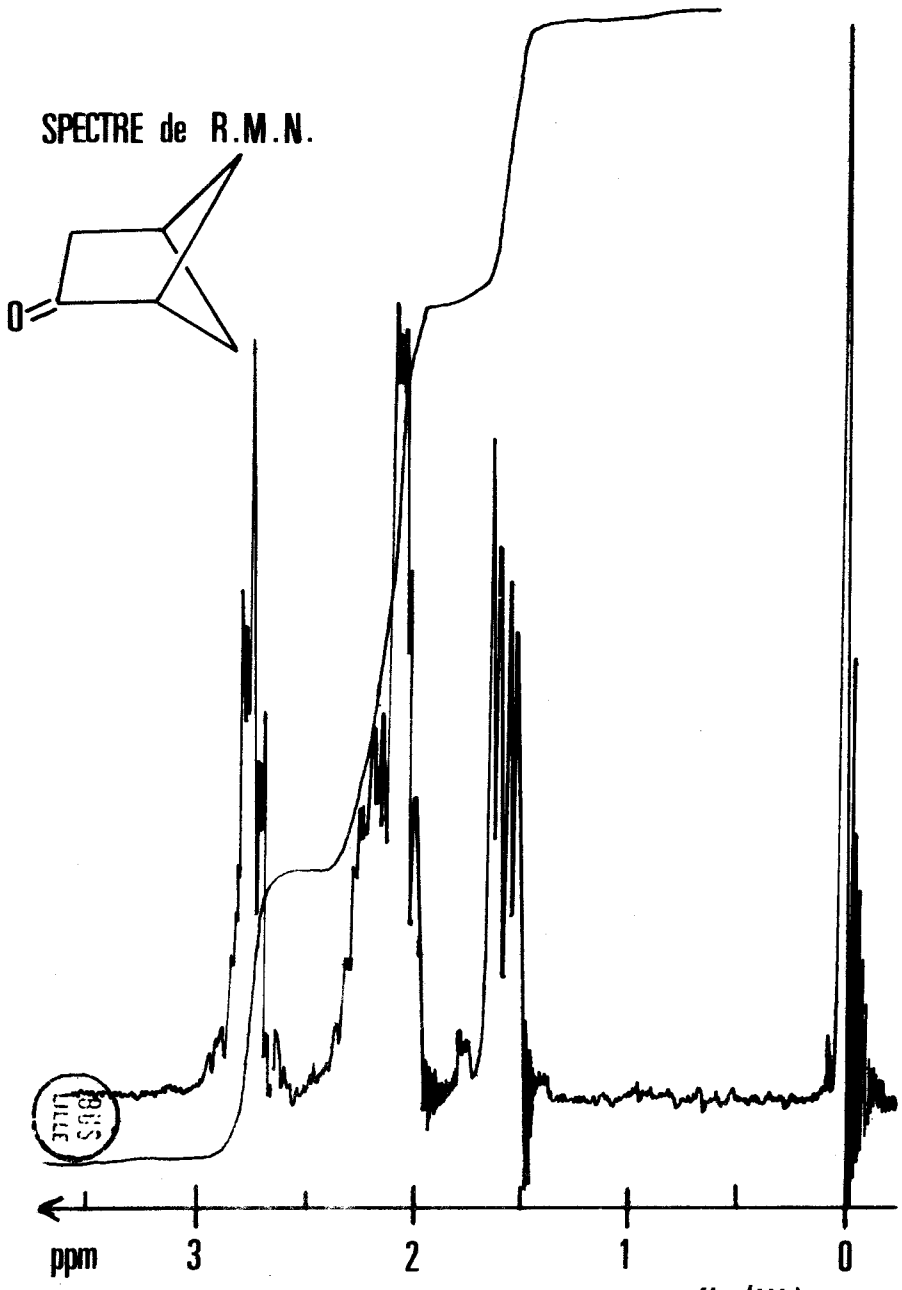
Nous l'avons interprété par comparaison avec le spectre de la bicyclo {2,1,1}hexanone-2.



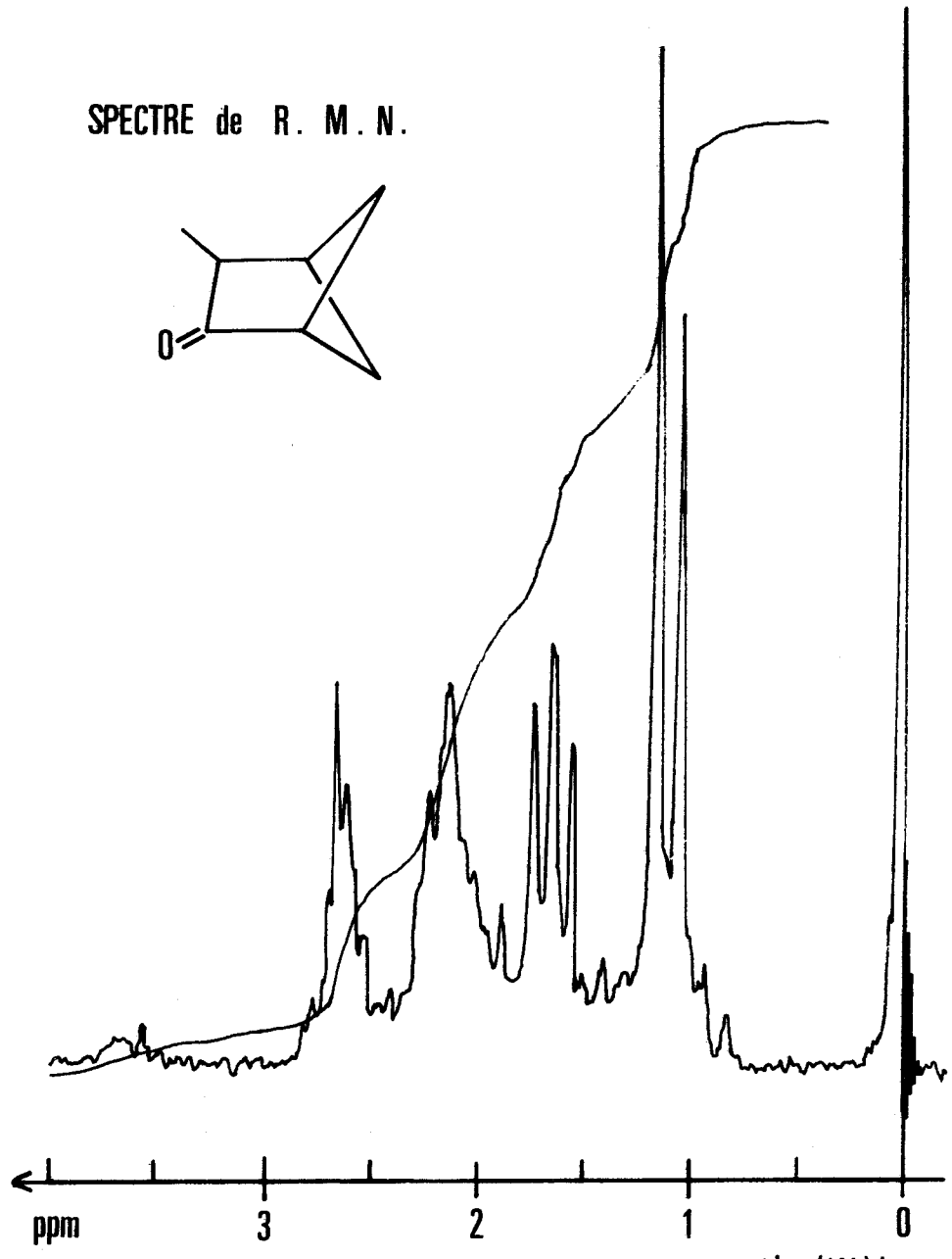
(II") FIG. III_B



(I") FIG. III_A



fig(III)a



fig(III)b

BIBS LILLE

Composé	δ ppm	Intensité relative	Structure fine	Attribution des protons
II"	1 - 1,2	3/10	doublet	3 saturés (a)
I"	1,5 - 1,7	2/8	quadruplet	2 "endo" (b)
II"	1,5 - 1,8	2/10	multiplet sym.	
I"	2 - 2,15	2/8	multiplet	2 énoliques (c)
II"	1,9 - 2,05	1/10	multiplet	1 énolique (c)
I"	2,1 - 2,4	2/8	multiplet	2 "exo" (d)
II"	2,05 - 2,3	2/10	multiplet	2 "exo" (d)
I"	2,7 - 2,9	2/8	multiplet	2 têtes de pont (e)
II"	2,5 - 2,75	2/10	multiplet	2 têtes de pont (e)

Les seules différences nettes entre ces deux spectres sont : l'apparition d'un doublet centré à δ = 1,1 ppm attribué au groupement méthyle, la disparition d'un proton énolique vers δ = 2 ppm.

Nous observons également un glissement de 0,2 ppm du signal des protons têtes de pont et une modification de la structure fine des protons "endo". La structure du signal des protons "exo" est trop touffue et trop mal résolue pour permettre une quelconque interprétation.

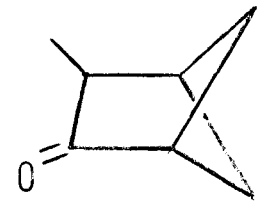
d) Spectre ultra-violet :

L'absorption de la cétone bicyclique est fortement perturbée par la présence de traces de (X) dans notre échantillon.

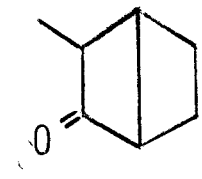
Nous observons une bande unique vers :

$$\lambda_{max}^{hexane} = 260 \text{ nm}$$

Toutes ces données sont en accord avec la structure bicyclique saturée :



Il faut remarquer cependant qu'une structure bicyclo{2,2,0}



conduirait probablement à des observation analogues.

Nous discutons plus loin l'éventualité d'un tel squelette.

CONCLUSION

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

La synthèse magnésienne du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3, selon la méthode de Barbier Grignard Dreyfuss, permet d'obtenir cet alcool avec des rendements satisfaisants de plus de 60%, mais ne peut être exploitée à relativement grande échelle (2 moles) à cause de la formation d'un produit parasite (X) qui reste gênant dans les étapes ultérieures.

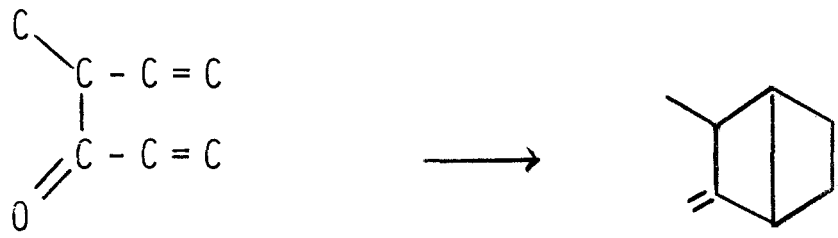
L'oxydation chromique froide de cet alcool atteint facilement des rendements moyens de 65%. Elle ne s'accompagne pas d'isomérisation de position des doubles liaisons éthyléniques de la chaîne. Le produit parasite (X) formé à l'étape précédente, et qui résiste à l'oxydation, ne peut être séparé de la cétone diénique formée.

La mise au point d'un appareillage d'irradiation sous film mince (réacteur tournant) permet de mener la réaction de photocyclisation sur des volumes de solution importants (1 litre), mais n'a pas apporté l'augmentation du rendement qu'on en espèrait. Il reste cependant d'utilisation plus commode que le traditionnel réacteur à lampe immergée.

C'est l'étape photochimique qui limite le plus le rendement global net de la synthèse (3-4%). L'obligation de travailler sur des solutions très diluées, pour éviter la réaction concurrente de polymérisation, rend extrêmement précaire la récupération du produit cyclisé. La cétone bicyclique est obtenue en mélange avec le produit parasite (X), ce qui complique encore son isolement.

Nous pensons, comme Scerbo, que la cétone bicyclique que nous obtenons possède bien le squelette bicyclo{2,1,1}hexane. Il faut cependant remarquer que nous laissons à Scerbo l'entière responsabilité de cette structure.

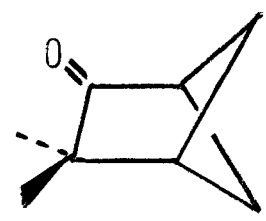
Nous remarquons pour notre part que les données physiques du produit que nous avons obtenu seraient aussi bien en accord avec la structure :



A ceci près que cette dernière cétone devrait présenter deux isomères endo et exo :

ENDO EXO

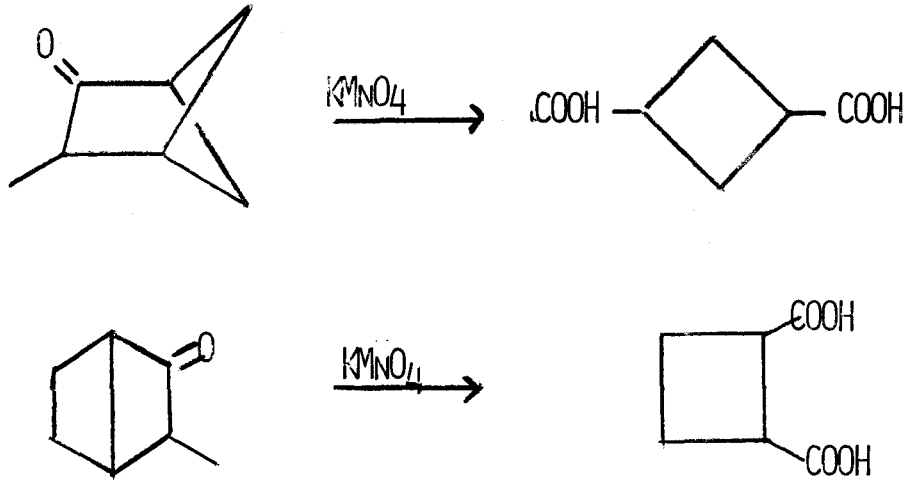
Le produit que nous obtenons est unique : peut-on y voir la preuve d'une structure d'un squelette symétrique ?



PAS D'ISOMÉRISATION ENDO-EXO

Il faudrait pour cela pouvoir affirmer que, dans nos conditions d'analyse, les méthyl-3 bicyclo{2,2,0}hexanones-2 endo et exo seraient effectivement séparés chromatographiquement. La relative simplicité du spectre de R.M.N. est cependant en faveur de l'unicité du produit : le doublet net du méthyl (δ = 1,1 ppm) ne semble pas pouvoir cacher deux structures endo et exo.

Il nous semble que ce problème de structure du squelette,obtenu par photocyclisation de la méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3, peut être résolu par une dégradation oxydante qui fournira dans l'un ou l'autre cas des acides cyclobutanes dicarboxyliques différents.



Nous avons entrepris une telle étude, mais nous nous heurtons pour l'instant à des difficultés liées à la facilité de dégradation du cycle cyclobutanique.

L'autre problème posé par cette synthèse est celui du corps parasite (X) qui en compromet le succès.

Nous consacrons à sa caractérisation et à sa formation la deuxième partie de ce travail.

-=oooOooo=-

D E U X I E M E P A R T I E

-=ooo0ooo=-

REACTION "ANORMALE" AU COURS DE LA SYNTHESE MAGNESIENNE

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

INTRODUCTION

-=oooOooo=-

Le produit parasite (X), obtenu au cours de la réaction magnésienne (première étape de la synthèse), compromet gravement, ainsi que nous l'avons souligné à plusieurs reprises, l'intérêt de cette synthèse.

Les purifications par distillation des produits intermédiaires, auxquelles il nous oblige, s'accompagnent d'une importante polymérisation de ces produits diéniques peu stables à chaud, ce qui est préjudiciable au rendement global de la synthèse. Ces pertes de rendements sont bien plus importantes que celles qui correspondent à la formation même de (X).

De plus, la présence de (X) rend nécessaire l'emploi de la chromatographie préparative pour isoler à l'état pur l'alcool diénique, la cétone diénique et la cétone bicyclique en vue de leur caractérisation physique.

Nous nous sommes attachés à identifier ce corps et à imaginer son mode de formation, dans le but de tenter d'éviter sa présence.

-=oooOooo=-

CHAPITRE I

-=ooo0ooo=-

CONDITIONS DE FORMATION DE (X)

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

I - SYNTHÈSE MAGNÉSIENNE ALLYLIQUE CLASSIQUE (30) -

Nous opérons par la méthode en deux étapes :

- formation du magnésien allylique
- réaction sur l'acroléine.

Nous faisons réagir une solution très diluée de chlorure de crotyle (1 litre d'éther/mole) sur un gros excès de magnésium. Il se forme une pâte sur laquelle nous ajoutons, goutte-à-goutte, l'acroléine en solution dans l'éther.

Après hydrolyse, nous obtenons, à côté de l'alcool attendu (Rdt 40-50%), environ 15% de diméthyl 3,4 hexadiène 1,5 (produit de duplication du chlorure de crotyle) identifié grâce à un échantillon authentique que nous avons préparé.

Nous n'observons aucune trace de (X), même en laissant l'alcoolate à reflux de l'éther pendant 24 heures.

II - SYNTHÈSE PAR LA MÉTHODE "B.G.D." -

Nous ne rappelerons pas le principe de cette méthode qui a été décrite dans le chapitre d'introduction de la première partie.

Nous distinguons deux cas :

a) METHODE "B.G.D." SUR DE PETITES QUANTITES :

Nous opérons sur les quantités suivantes :

- 2 moles de magnésium (excès 400%)
- 0,7 mole de chlorure de crotyle (excès 40%)
- 0,5 mole d'acroléine

L'alcool diénique est obtenu avec un rendement de 70%. On observe un peu de produit de duplication (1-2%) et il apparaît déjà 2 à 3% du produit parasite (X).

b) METHODE "B.G.D." SUR PLUSIEURS MOLES :

Lorsque nous travaillons sur deux moles et plus de chlorure de crotyle (les réactifs étant toujours dans les mêmes proportions), nous observons une baisse du rendement en alcool (60%) et l'apparition d'une grande quantité de (X) (15% et plus).

De façon générale nous remarquons une baisse du rendement en alcool et une augmentation de (X) quand nous augmentons la quantité de réactifs mise en jeu, ce qui semble lié à l'exothermicité de la réaction qui nous oblige à opérer en un temps plus long.

3° - METHODE "B.G.D." A PARTIR DU CHLORO-3 BUTENE-1 :

Une manipulation sur 1/10 de mole de chloro-3 butène-1 nous donne également un peu de (X) (5%).

(X) n'est donc pas un produit spécifique de la synthèse magnésienne à partir du chlorure de crotyle.

4° - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

Nous avons, jusqu'à présent, opéré à reflux de l'éther. Une synthèse réalisée à une température constante de -5°C, sur une petite quantité (0,5 mole), produit encore un peu de (X) (0,5%) en proportions toutefois plus faibles que lorsque nous opérons à reflux de l'éther, mais le rendement en alcool chute considérablement (≃ 35%).

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats observés au cours de ces différents essais. Les pourcentages relatifs de (X) et d'alcool sont donnés d'après l'analyse chromatographique en postulant que (X) et l'alcool comportent le même nombre de carbones.

Halogénure	Quantité (mole)	Température	Rdt. alcool	Rdt. X
C - C = C - C -Cl	0,25	reflux ether	65%	1%
C - C = C - C - Cl	2	reflux ether	58%	10%
C - C = C - C - Cl	4	reflux ether	50%	18%
C - C = C - C - Cl	0,25	- 5°C	33%	0,5%
C = C - C - Cl C	0,10	reflux ether	35%	5%

5° - CHOIX DU MILIEU D'HYDROLYSE :

Dreyfuss (19) recommande une solution d'acide sulfurique à 30% pour hydrolyser l'alcoolate allylique. Nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique dilué, de chlorure d'ammonium, d'acide sulfurique dilué, sans constater le moindre changement de rendement en produit parasite (X).

En conclusion, il apparaît que (X) est un produit dont la formation est liée à l'utilisation de la méthode "B.G.D." et qu'il ne saurait être attribué à une réaction anormale au cours de l'hydrolyse du complexe magnésien.

-=oooOooo=-

CHAPITRE II

-=ooo0ooo=-

IDENTIFICATION DE "X"

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

I - OBTENTION DE "X" PUR -

1° - CHROMATOGRAPHIE PREPARATIVE :

Tous les échantillons de (X) que nous avons utilisés pour les analyses spectrales et les caractérisations physiques, ont été obtenus par chromatographie préparative (colonne carbowax 30%).

La séparation chromatographique est réalisée sur des fractions enrichies au préalable en (X) par une distillation soignée de mélanges avec l'alcool diénique.

2° - DISTILLATION SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE :

Nous verrons par la suite qu'il est possible d'obtenir (X) avec de bons rendements dans certaines conditions. Lorsque nous nous sommes trouvés en possession de quantités importantes de (X), nous avons pu l'isoler par distillation sous pression normale.

II - CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES -

(X) est un liquide incolore qui se polymérise lentement à température ambiante.

Nous notons une inversion des volatilités relatives de(X) et de l'alcool diénique sous pression normale et sous pression réduite.

Alcool diénique	Eb_{760} = 142°C	Eb_{10} = 54°C
(X)	Eb_{760} = 156°C	Eb_{10} = 50°C

(X) n_D^{20} = 1,4440 d^{20} = 0,859

III - COMPORTEMENT CHIMIQUE -

NOus avons déjà noté que (X) résiste bien à l'oxydation chromique à froid. Il n'est pas modifié par les rayons U.V. lors de l'irradiation froide de la méthyl-hexadiène-1,5 one-3.

IV - DONNÉES ANALYTIQUES -

1° - ANALYSE ELEMENTAIRE :

Une première analyse élémentaire a été faite sur un échantillon préparé par chromatographie préparative. Nous obtenons les résultats suivants :

C = 77,71% H = 11,17% (différence à 100% = 11,12%)

Une deuxième analyse élémentaire d'un échantillon obtenu par distillation soignée de (X), sous atmosphère d'azote, nous donne :

C = 87,09% H = 11,91% O (dosé) = 1,00%

Cet échantillon contenait encore 3% d'alcool diénique décelable par chromatographie phase gaz.

Il semble que le corps (X) ne contient que du carbone et de l'hydrogène selon la formule brute ($C_{11}H_{18}$)

$C_{11}H_{18}$ % calc. C = 88,00% H = 12,00%,

mais qu'il a été souillé de phase stationnaire ou oxydé lors de son isolement par chromatographie.

2° - <u>SPECTRE INFRA-ROUGE</u> :

ν' = C - H	3080 cm^{-1}	aiguë
ν' C = C	2920 cm^{-1}	bande large
ν' C = C	1640 cm^{-1}	aiguë et intense (vibration de valence de doubles liaisons en bout de chaîne).
δ = C(H)(H)	dans le plan	1420 cm^{-1}
δ = C(H)(H)	hors du plan	910 cm^{-1}

C'est avant tout le spectre d'un corps qui possède plusieurs doubles liaisons éthyléniques, mais qui ne présente aucune autre caractéristique fonctionnelle.

3° - SPECTRE ULTRA-VIOLET :

Le corps (X) absorbe dans l'ultra-violet :

- en phase gaz : nous obtenons deux bandes qui correspondent à des transitions

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda = 208$ nm

$\lambda = 233$ nm

- en phase liquide : une bande unique

$\lambda_{max}^{éthanol} = 232$ nm

4° - SPECTRE DE R.M.N. (Fig. IV) :

Il est très touffu. L'intégrale permet de classer les protons en trois groupes :

BUS LILLE

δ	Intensité relative
0,85 - 1,1	70/212
1,8 - 2,9	48/212
4,7 - 6	94/212

Nous remarquons que ces intensités relatives sont entre-elles comme les nombres 6/18, 4/18 et 8/18.

Ce spectre est celui d'un hydrocarbure polyénique comportant probablement :

- 6 protons saturés
- 4 protons allyliques
- 8 protons vinyliques

SPECTRE de R.M.N. TRIENE 'X'

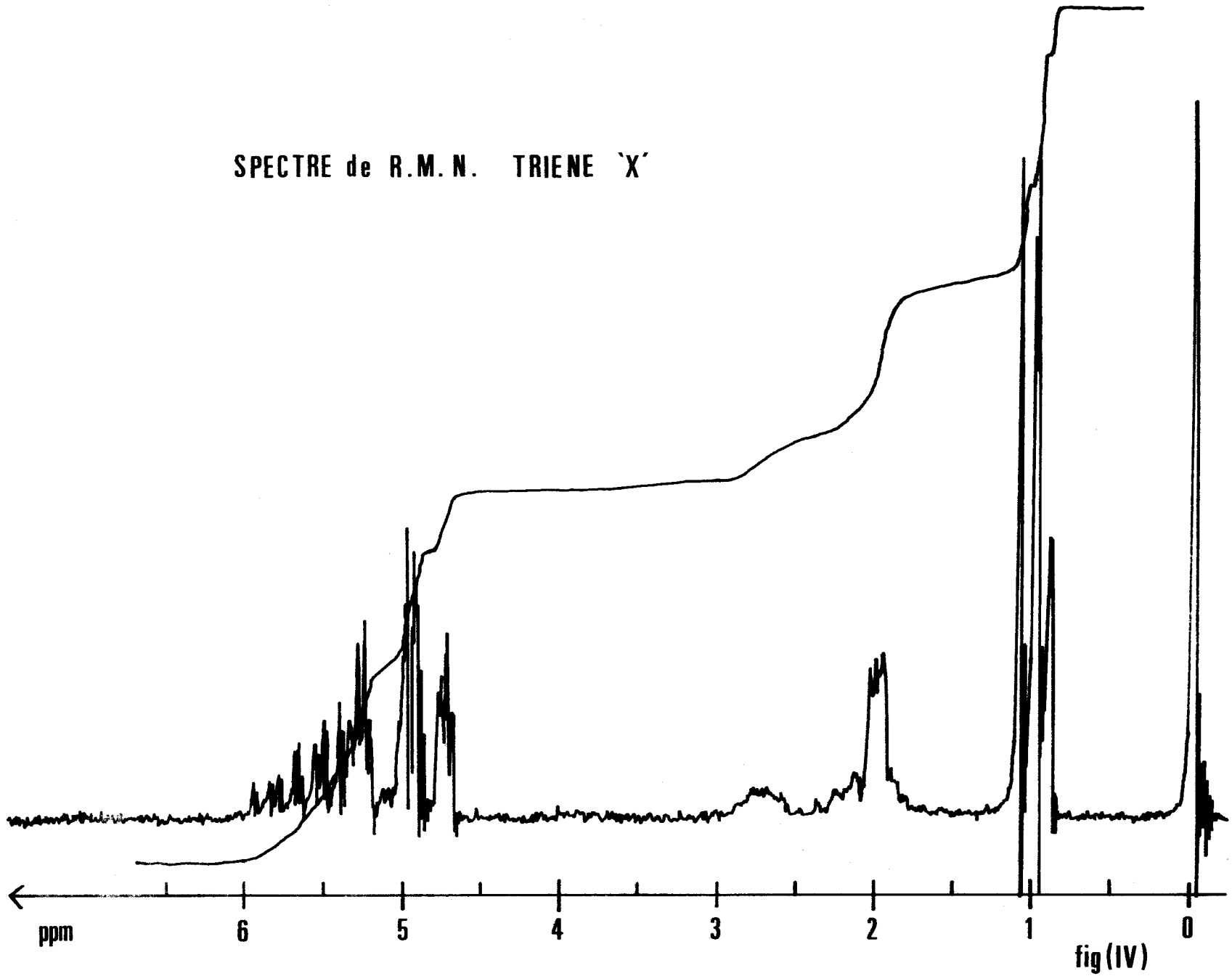


fig (IV)

BUS

5° - SPECTRE DE MASSE :

Le pic parent se trouve à $M^+ = 150$.

Le pic de base est à m/e = 95 (100%)

Les autres pics importants sont m/e = 55 (85%)
67 (78%)
79 (30%)
81 (22%)

Le pic parent à M^+ 150 correspond bien à la formule brute $C_{11}H_{18}$.

V - HYDROGÉNATION -

Etant donné son insaturation notoire, nous tentons d'hydrogéner (X) en phase liquide, sous pression normale, en solution alcoolique et en présence de Platine d'Adams. Nous suivons la réaction par la consommation d'hydrogène et par les prélèvements réguliers soumis à l'analyse chromatographique.

Nous constatons qu'effectivement (X) s'hydrogène.

Nous avons regroupé sur la figure V les % des différents corps observés en fonction de la durée de l'hydrogénation.

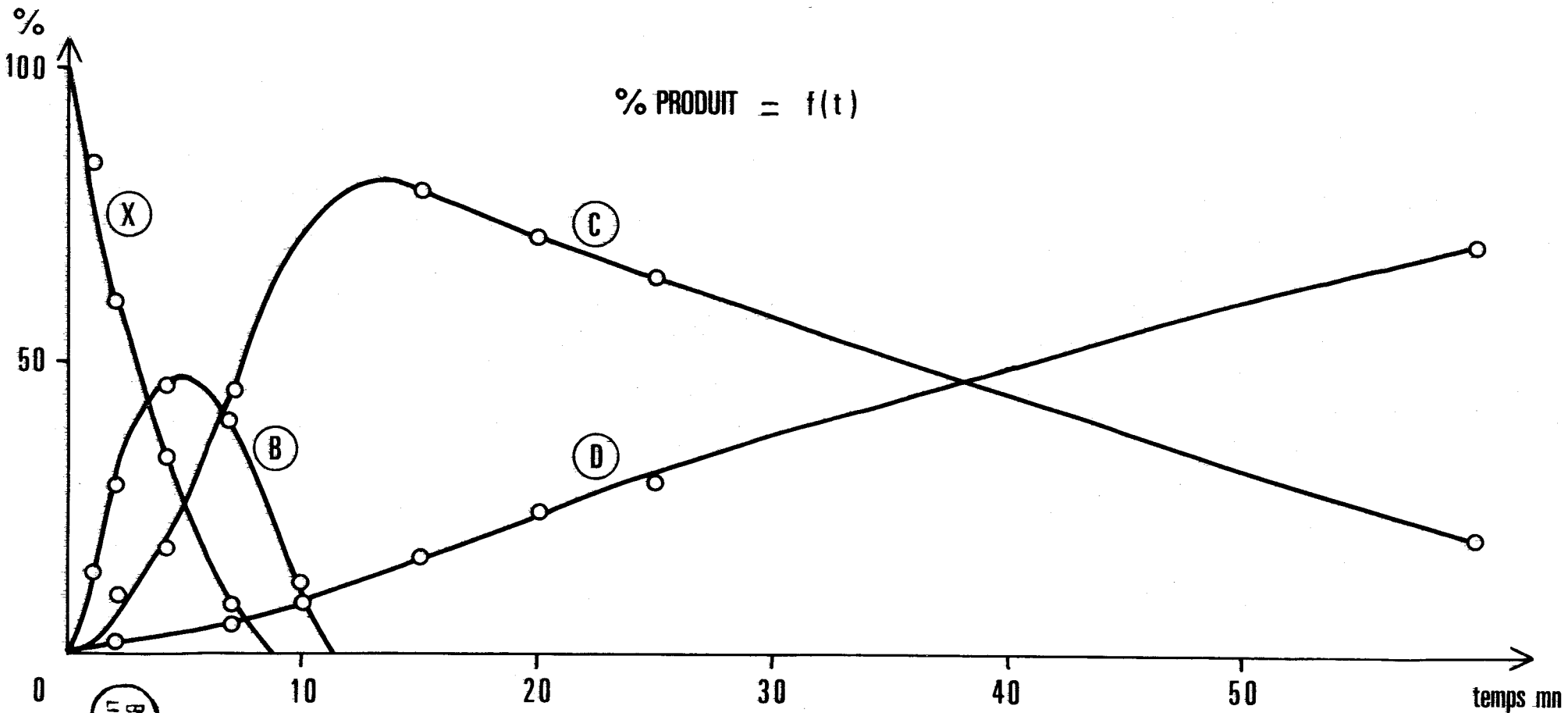
On voit sur cette figure :

- (X), produit initial, qui disparaît rapidement.
- (D), produit final, qui apparaît lentement et s'accumule.
- (B) et (C), produits intermédiaires, qui passent par un maximum avant de disparaître.

(B) représente la somme de deux corps chromatographiquement distincts et qui passent par leur maximum en même temps (5 mn).

(C) montre une amorce de résolution chromatographique en plusieurs corps. Il passe par son maximum en 12 mn 30s. Ces courbes s'interprètent bien pour un triène :

(B) représente les diènes intermédiaires
(C) représente les monoènes intermédiaires.



HYDROGENATION de (X) sur Pt d'ADAMS

fig V

BUS LILLE

Avec cette hypothèse, nous pouvons bâtir le diagramme VI représentant les % des différents produits en fonction du taux d'hydrogénation. Le taux est défini ici selon Montassier (31) par la formule :

$$\tau = 3\ (\%\ D) + 2\ (\%\ C) + (\%\ B)$$

$0 < \tau < 3$ correspond au nombre de moles d'hydrogène fixées par mole de substrat.

Ce diagramme est tout à fait cohérent avec la structure **triénique** postulée pour (X).

Nous n'avons pas représenté sur le diagramme V un produit (E) que nous avons cumulé avec (C) sur le diagramme VI. Ce produit (E) apparaît lentement et est probablement un isomère monoénique de (C).

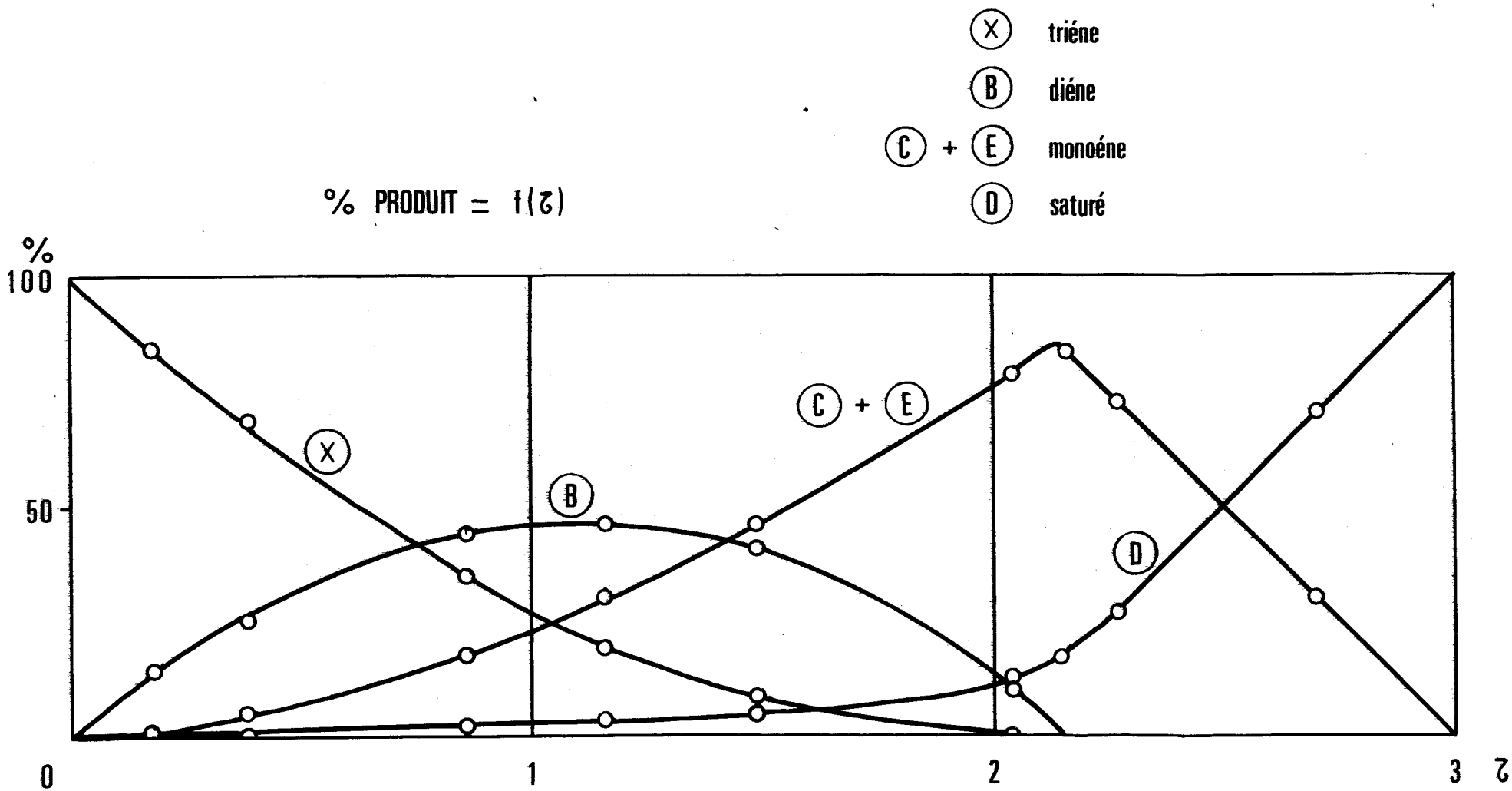
Sur nickel de Raney ce produit d'isomérisation apparaît plus nettement, atteint 20% et décroît (fig. VII). Le diagramme VIII, pourcentages en fonction du taux, est relatif à l'hydrogénation de (X) sur nickel de Raney. Le produit d'isomérisation (E) y est cumulé avec (C). Ce diagramme reste caractéristique de l'hydrogénation d'un triène.

VI - STRUCTURE DE "X" -

Comme nous allons le montrer, toutes les données physiques exposées dans les paragraphes précédents sont en accord avec la structure :

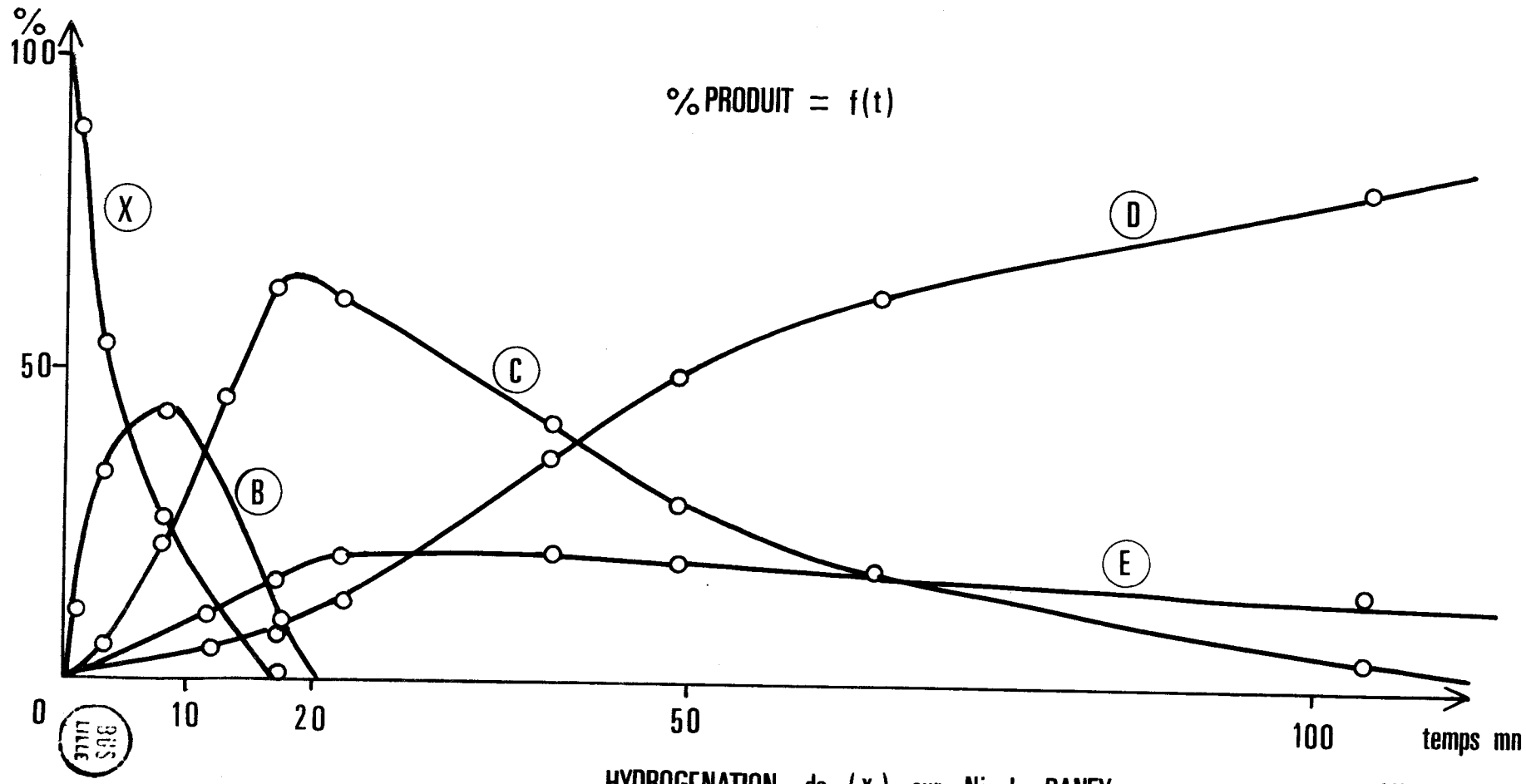
$$CH_2 = CH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH = CH - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

DIMÉTHYL-3,7 NONATRIÈNE-1,4,8



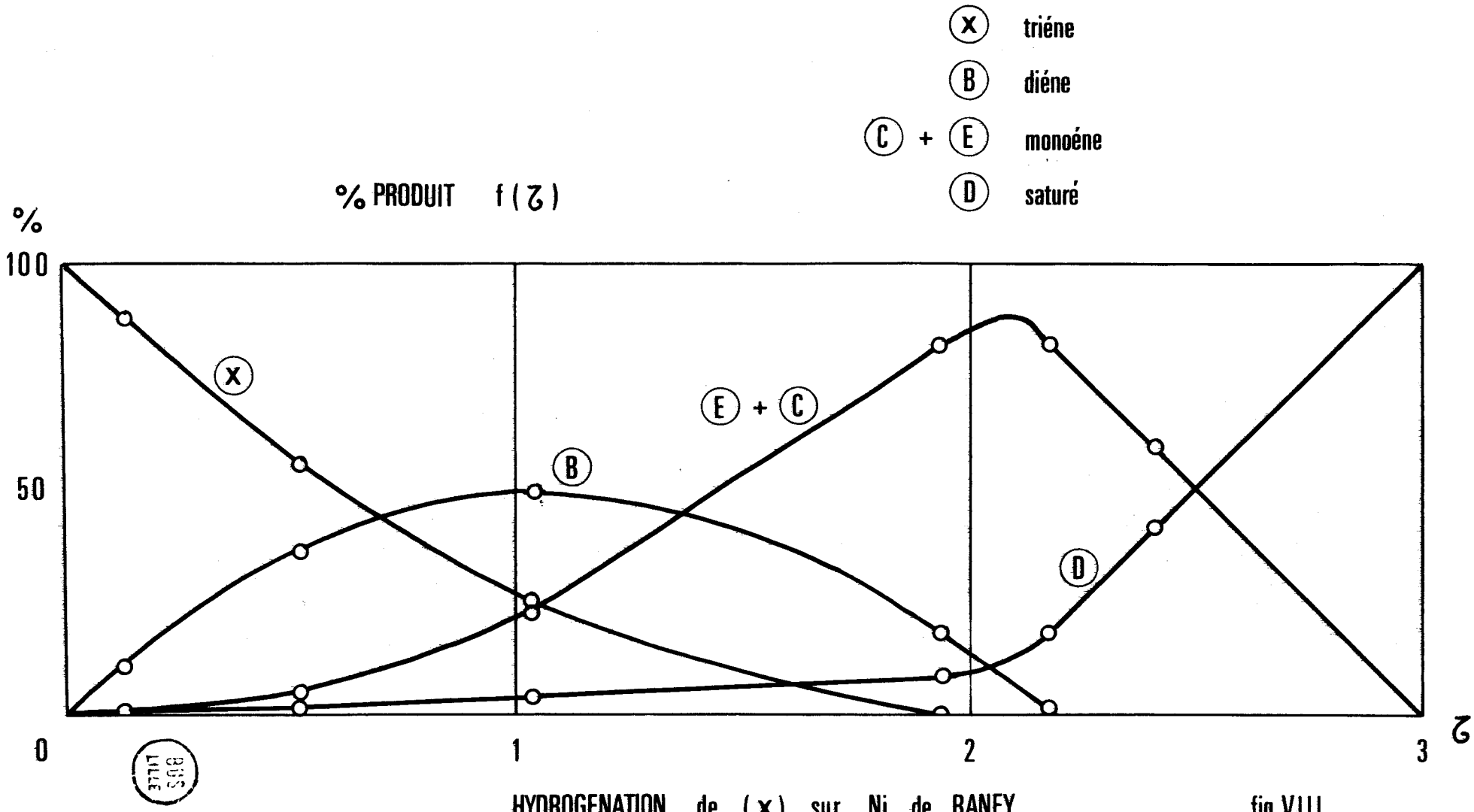
HYDROGENATION de (X) sur Pt d'ADAMS

fig VI



HYDROGENATION de (x) sur Ni de RANEY

fig VII



HYDROGENATION de (X) sur Ni de RANEY

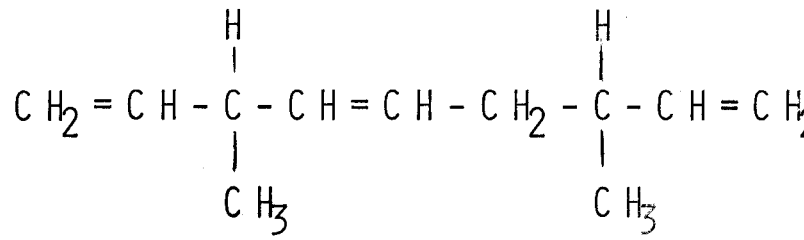
fig VIII

BDS LILLE

- L'analyse élémentaire est conforme à la formule brute $C_{11}H_{18}$.
- Le spectre de R.M.N. est en accord avec la structure proposée :

  - 6 protons "saturés"
  - 4 protons "allyliques"
  - 9 protons "vinyliques"

Un examen méthodique de toutes les structures,correpondant à la formule brute $C_{11}H_{18}$, montre que seul le diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 présente cette proportion :

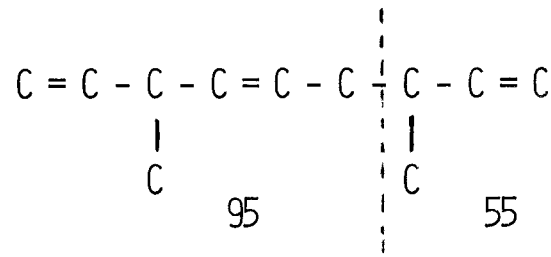


Le proton H en position doublement allylique, se distingue des trois autres par un déblindage plus prononcé (+ 0,75 ppm). L'imbrication des deux doublés des méthyles (fig. IV) rend leur structure touffue.

- Le spectre de masse présente bien un pic parent à $M^+ = 150$, ce qui correspond à la formule brute $C_{11}H_{18}$. Les pics les plus importants à

m/e = 95 (100%)
m/e = 55 (95%) correspondent aux fragments résultant de la

coupure en β des doubles liaisons éthyléniques :



- Nous pouvons attribuer une structure(diénique ou monoènique) aux intermédiaires de l'hydrogénation de (X) : (B) (double à la chromatographie) se forme rapidement par insaturation de l'une ou l'autre des doubles liaisons éthylèniques en bout de chaîne (les plus vulnérables à l'hydrogénation)

(B)

(B_1) $$C=C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C$$

(B_2) $$C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C$$

(C) qui passe par un maximum après (B) se forme par la saturation de la deuxième double liaison en bout de chaîne.

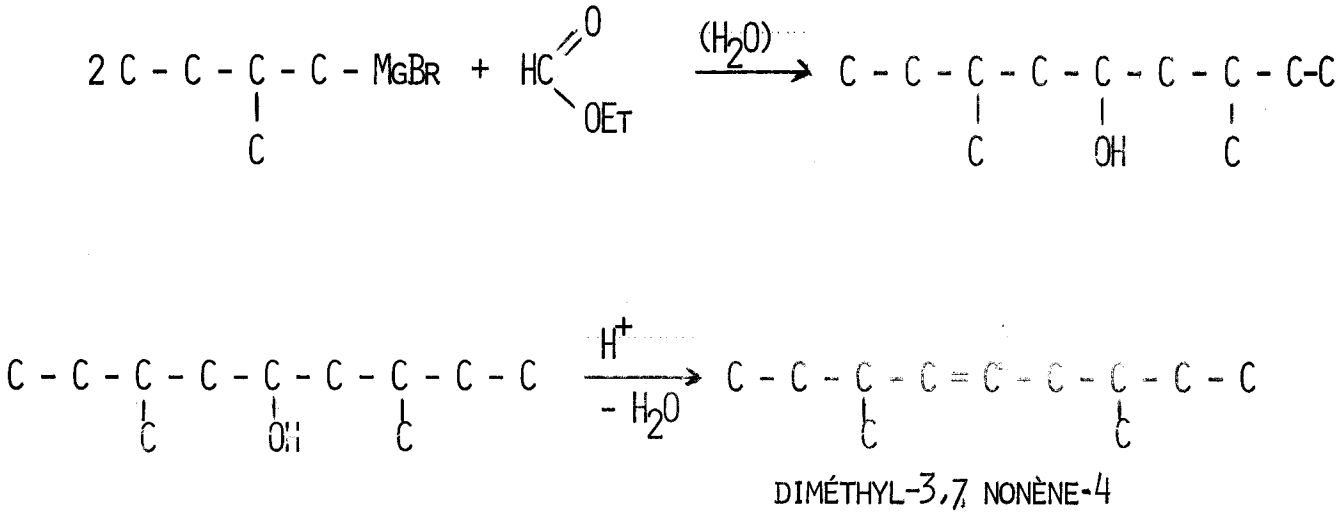
(C) $$C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C=C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C$$

(les isomères cis et trans ne sont pas séparés)

Nous avons fait la synthèse de cet intermédiaire (C) par la suite de réactions :

$$C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-OH \xrightarrow[H^+]{HBr} C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-Br$$

$$C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-Br \xrightarrow[\text{ÉTHER}]{Mg} C-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-MgBr$$



DIMÉTHYL-3,7 NONÈNE-4

RENDEMENT GLOBAL 28%

Le diméthyl-3,7 nonène-4 s'identifie chromatographiquement à l'intermédiaire (C), (les isomères cis et trans ne sont pas séparés). Il donne le saturé (D) (produit final de l'hydrogénation de (X)) par hydrogénation (les diastéréoisomères érythro et thréo de (D) ne sont pas résolus chromatographiquement).

VII - CONCLUSION -

L'identification du composé parasite (X) étant maintenant établie sans équivoque, il nous reste à résoudre le problème de sa formation.

Nous remarquons que le triène formé, de formule brute en C_{11}, résulte obligatoirement de l'addition de deux moles de chlorure de crotyle sur une mole d'acroléine.

Nous étudierons donc l'influence, au cours de la synthèse magnésienne, d'un excès de chlorure de crotyle (ou de son magnésien).

-=oooOooo=-

CHAPITRE III

-=ooo0ooo=-

EFFET D'UN EXCÈS DE RÉACTIF

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Le triène (X) en C_{11} résulte globalement de l'addition de deux moles de chlorure de crotyle sur une mole d'acroléine et sa formation doit être liée aux proportions des réactifs utilisés.

C'est ce que nous nous proposons d'étudier ici.

Toute de suite intervient une difficulté : le magnésien du chlorure de crotyle C - C = C - C - MgCl, tout comme l'alcoolate magnésien

```
C = C - C - C-C=C
        |   |
        C   OMgCl
```

(A) sont insolubles dans l'éther. Avant hydrolyse il est impossible de séparer par filtration les copeaux de magnésium en excès.

Dans ces conditions, il nous sera impossible de préciser si un excès de chlorure de crotyle agit en tant que tel ou sous forme de son dérivé magnésien. En préparant l'alcoolate magnésien (A) par une réaction de double décomposition, nous l'obtiendrons dans un milieu exempt de magnésium métal.

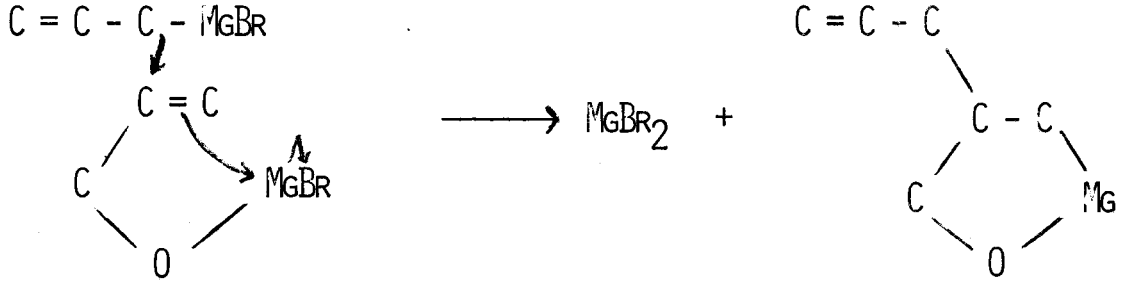
Notre étude de l'influence d'un excès de réactif ajouté à l'alcoolate (A) se divisera donc en trois parties :

- le magnésien du chlorure de crotyle est ajouté à (A)
- l'halogénure est ajouté à (A) : - en présence de magnésium métal
  - préparé par double décomposition (en l'absence de Mg métal).

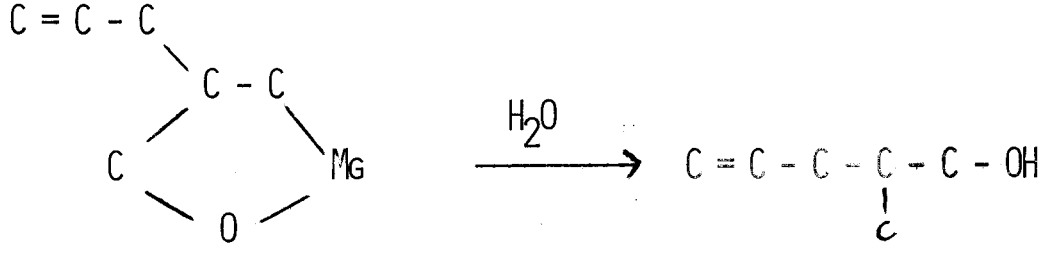
I - INFLUENCE D'UN EXCÈS DE MAGNÉSIEN -

Le triène (X) n'apparaît que lorsque nous employons la technique "B.G.D.". Il serait surprenant d'observer une réaction d'addition parasite du magnésien du chlorure de crotyle, justement quand toutes les précautions sont prises pour éviter son accumulation dans le milieu.

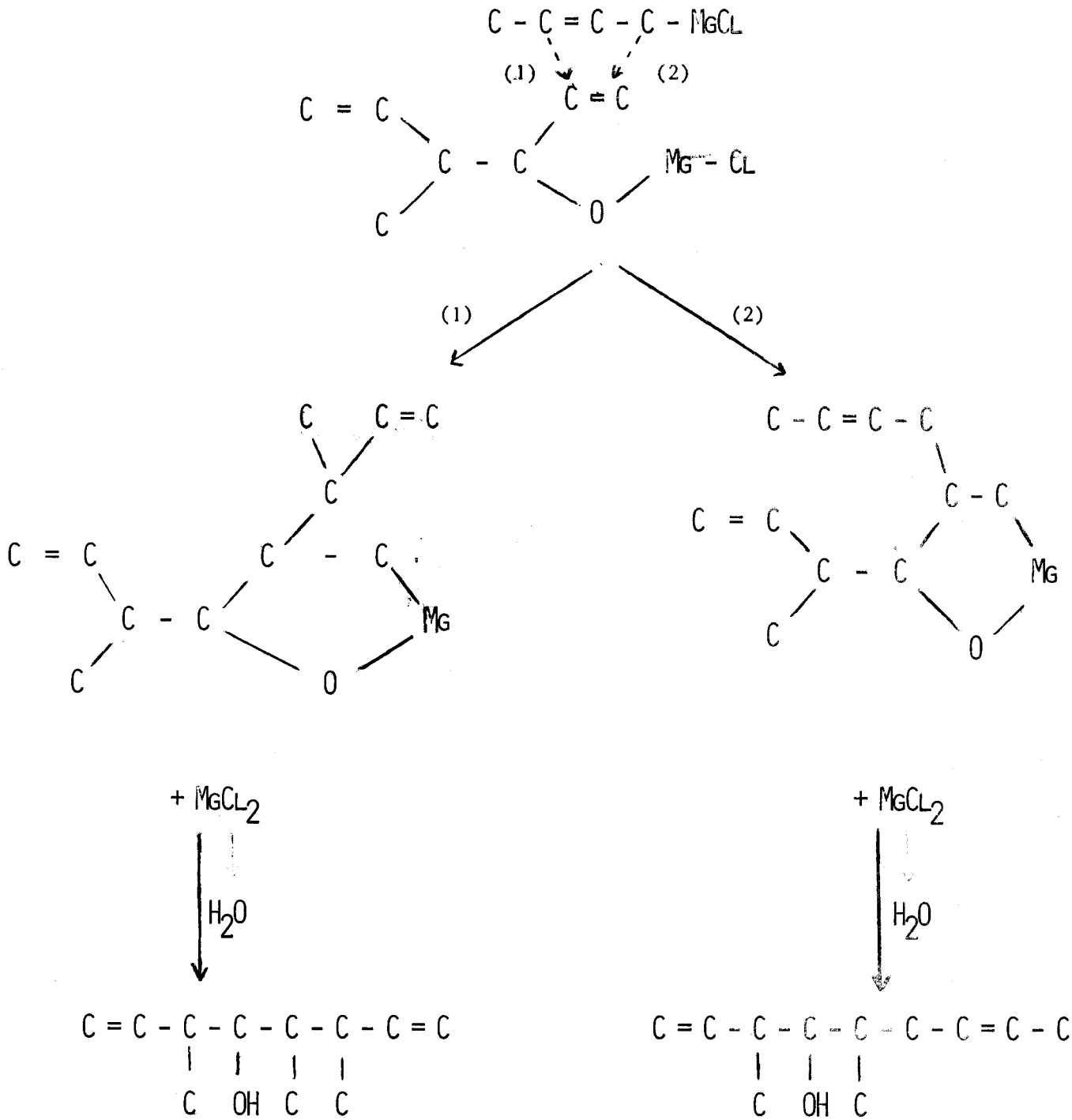
Cependant, dans des conditions bien différentes (alcoolate allylique en défaut, milieu riche en magnésien allylique) Felkin (32) a observé l'addition du bromure d'allyle magnésium sur l'alcoolate correspondant



avec formation d'un nouveau type d'organomagnésien qui donne un alcool par hydrolyse



Cette hypothèse peut être écartée d'emblée dans notre cas. Elle conduirait de toute façon à un alcool diénique dont il faudrait encore expliquer l'élimination "spontanée".



Le squelette diméthyl-3,5 octadiène suppose en outre la réaction tout à fait inhabituelle du magnésien du chlorure de crotyle sous sa forme primaire. De toute manière, aucun de ces deux squelettes ne correspond à celui du triène (X).

Nous nous sommes néanmoins assurés qu'une telle addition n'avait pas lieu dans nos conditions expérimentales.

Au magnésien du chlorure de crotyle formé par la méthode classique en deux temps en solution diluée, nous ajoutons un défaut d'acroléine (1/2 de la quantité théorique). Nous formons ainsi un milieu qui contient à la fois l'alcoolate (A) et le magnésien du chlorure de crotyle. On peut constater, après quelques heures de reflux et hydrolyse, qu'il ne s'est pas formé de triène (X) alors que l'alcool diénique et le produit de duplication donnent les rendements habituels.

II - EFFET D'UN EXCÈS D'HALOGÈNE -

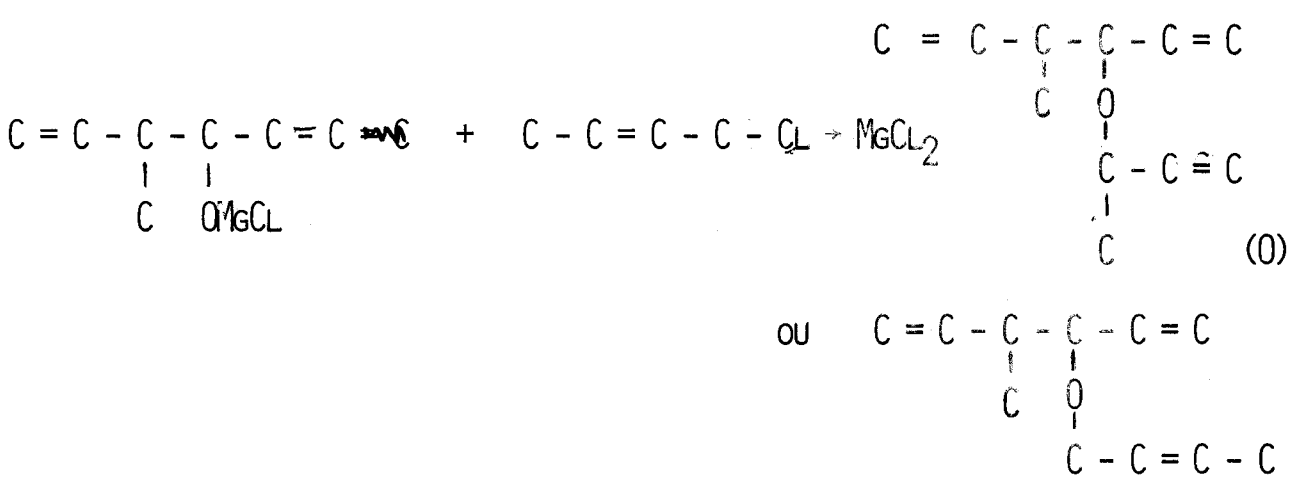
Comme nous l'avons signalé plus haut, nous sommes amenés à distinguer deux ca

- l'halogénure est ajouté à (A) en présence de Mg métal
- l'halogénure est ajouté à (A) obtenu par double décomposition.

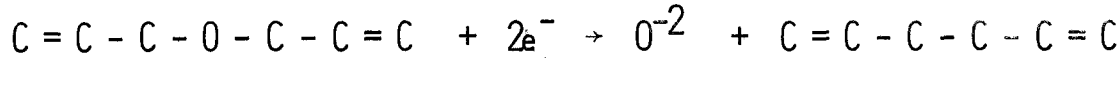
1° - EN PRESENCE DE MAGNESIUM METAL :

a) Hypothèse de la réduction d'un éther biallylique intermédiaire :

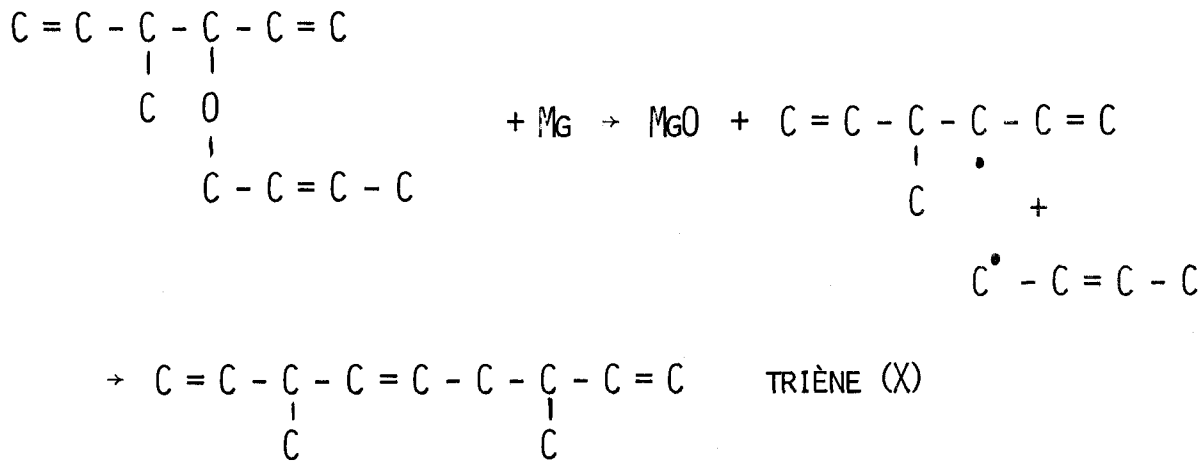
L'utilisation de la méthode "B.G.D.", tout comme l'addition supplémentaire d'halogène en fin de réaction, aboutissent à la même situation : mettre en présence un alcoolate et un halogénure. Il est logique de penser qu'un éther peut se former alors par réaction de Williamson :



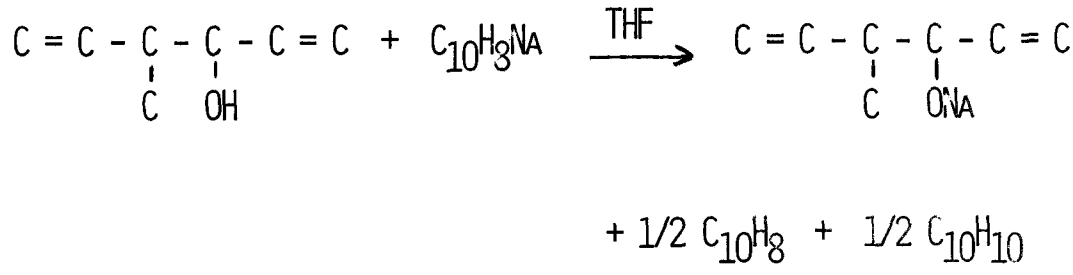
Angélo (33) a par ailleurs démontré que les éthers biallyliques tel que l'oxyde d'allyle sont réductibles par une réaction radicalaire, en présence de naphtyl-sodium, réducteur puissant.



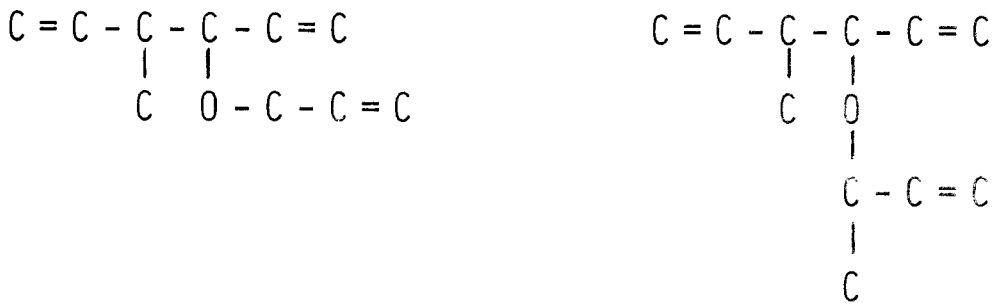
Pouvons-nous imaginer que le magnésien métal (ou l'organo-magnésien ?) est suffisamment réducteur pour réduire l'éther oxyde (O) ?



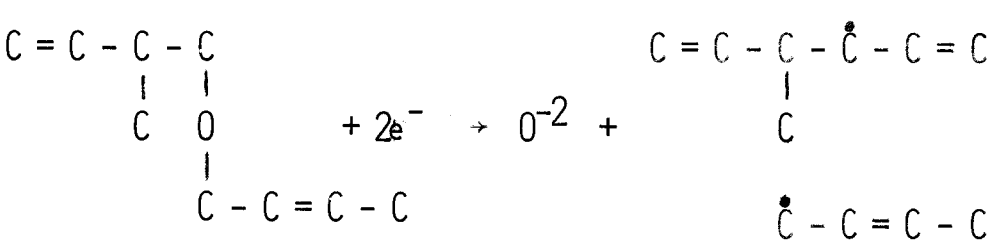
Nous avons donc préparé cet éther suivant la méthode décrite par Normant et Angelo (34). Dans la première étape le naphtyl sodium est utilisé comme agent de sodation de l'alcool allylique



L'alcoolate de sodium formé réagit avec le chlorure de crotyle pour donner avec 60% de rendement global un produit unique dont nous ne pouvons préciser la structure, mais qui est l'un ou l'autre des éthers (O).

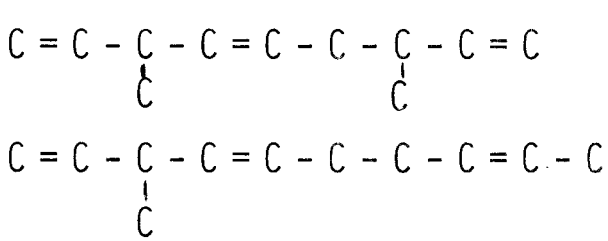


L'étape de réduction de cet éther utilise encore le naphtyl sodium, mais cette fois comme agent réducteur.



Nous obtenons effectivement le triène (X) par cette technique. Le rendement brut de cette étape est de 50% environ (nous estimons ce rendement sur le chromatogramme final sans isoler le triène).

Angelo propose, pour cette réduction, un mécanisme radicalaire qui permet de prévoir deux produits possibles :



OU

Le fait qué l'un au moins de ces deux produits s'identifie chromatographiquement avec notre triène (X), nous semble être une confirmation de la structure de ce triène.

Nous tentons alors de réduire l'éther (O) formé par la réaction de Williamson par le magnésium.

Nous l'additionnons successivement :

- à du magnésium amalgamé dans les conditions où l'on réalise habituellement la réduction duplicative des cétones.
- au magnésien du bromure de butyle en présence de magnésium métal.
- à notre milieu réactionnel habituel, c'est-à-dire au mélange : alcoolate (A), magnésien du chlorure de crotyle et magnésium métal.

Toutes ces tentatives de réduction ont échoué, l'éther reste inchangé.

Il semble donc exclu que la formation du triène (X) passe intermédiairement par un éther biallylique. Celui-ci n'étant pas réductible dans nos conditions de travail, il s'accumulerait dans le milieu.

Maintenant que nous avons reconnu analytiquement cet éther, nous pouvons affirmer qu'il n'en existe pas dans nos produits de synthèse magnésienne.

b) Hypothèse d'un intermédiaire hydrolysable :

Nous formons l'alcoolate (A) par l'une ou l'autre des méthodes "classique" ou "B.G.D.". Nous ajoutons immédiatement un excès de chlorure de crotyle (quantité double de la quantité habituelle). L'addition de l'halogénure est exothermique. A intervalles réguliers nous prélevons, sans laisser décanter un peu du contenu du ballon. Nous hydrolysons le prélèvement et analysons la couche éthérée par chromatographie :

- l'excès du chlorure de crotyle diparaît à mesure de son introduction.
- il n'apparaît que peu de produit de duplication.
- l'alcool disparaît lentement (une nuit à l'ambiante, plusieurs heures à reflux) pour former le triène (X). On peut atteindre ainsi jusqu'à 30% de rendement en (X).

On ne trouve pas trace, même dans les premiers prélèvements qui correspondent à une formation négligeable de (X), de l'excès de chlorure de crotyle introduit (ni d'alcool crotylique). La seule explication possible à cette disparition est un dégagement gazeux (butène) survenant au cours de l'hydrolyse des prélèvements.

Nous avons vu que la formation de (X) ne peut pas être attribuée à l'addition du magnésien du chlorure de crotyle sur l'alcoolate (A).

Si il est certain qu'une partie de l'halogénure ajouté en excès disparaît pour former le magnésien (réaction R - Cl + Mg → R - MgCl inévitable en présence de Mg métal), il est non moins certain que le reste disparaît pour former rapidement un complexe (Y) hydrolysable capable d'évoluer lentement en triène (X).

Nous remarquons encore que l'hydrolyse de cet intermédiaire (Y) ne nous donne que des produits "attendus", c'est-à-dire l'alcool diénique et probablement du butène :

$$(Y) + H_2O \rightarrow C=C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C=C + \text{BUTÈNE}$$

Nous n'avons pas jugé utile de démontrer expérimentalement ce dégagement de butène : la présence inévitable de magnésien crotylique classique dans le milieu ne permet aucun doute sur son existence et laissera toujours une incertitude sur sa provenance.

B - <u>EXCES D'HALOGENURE EN L'ABSENCE DE Mg METAL</u> :

Une doute subsiste en ce point : jusqu'à présent l'effet d'un excès d'halogénure a été étudié en présence de Mg métal. Nous avons constaté que :

- un excès du magnésien du chlorure de crotyle ajouté à l'alcoolate magnésien (A); en présence de Mg métal, n'entraîne pas la formation de (X).
- l'addition à l'alcoolate magnésien (A) du chlorure de crotyle, en présence de Mg métal (donc en réunissant toutes les conditions pour former le magnésium), provoque la formation de (X).

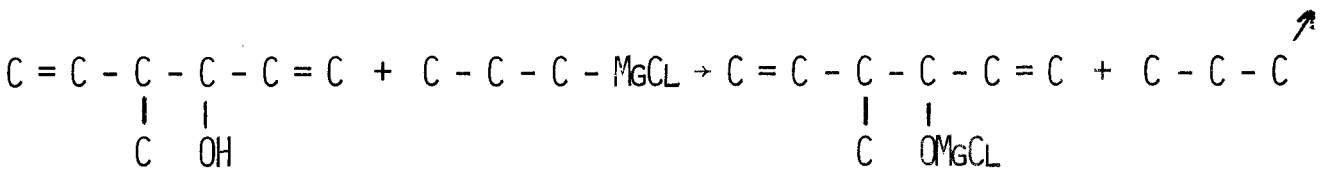
Il semble donc que les comportements :

- de C - C = C - C - MgCl d'une part
- du mélange C - C = C - C - Cl + Mg d'autre part,

soient fondamentalement différents et que le magnésium métal joue un rôle capital dans la formation du complexe (Y).

Nous tentons ici de préciser ce rôle en reprenant l'étude précédente en l'absence de Mg métal.

Nous préparons l'alcoolate (A) en l'absence de Mg métal par une réaction de double décomposition



Le magnésien du chlorure de propyle, préparé en présence d'un léger défaut de magnésium métal, est additionné goutte-à-goutte à une solution éthérée d'alcool diénique. Nous suivons l'avancement de la réaction en mesurant le volume de propane dégagé.

Nous ajoutons ensuite une quantité stoechiométrique de chlorure de crotyle : cette addition ne s'accompagne d'aucun effet thermique.

Un prélèvement hydrolysé, puis soumis à l'analyse, montre qu'il n'apparaît pas de triène (X), pas plus que d'éther (O). Le chlorure de crotyle introduit reste inchangé.

Nous faisons les mêmes constatations au bout de plusieurs heures de reflux.

En l'absence de Mg métal le chlorure de crotyle ne réagit donc pas avec l'alcoolate (A).

L'expérience suivante montre encore mieux la nécessité de la présence de Mg métal pour former (Y) et (X). L'addition (avec précautions) de copeaux de Mg au milieu déclenche une réaction exothermique qui consomme le chlorure de crotyle et le triène (X) apparaît lentement.

III - CONCLUSION -

Le triène se forme lentement à partir d'un intermédiaire que nous appelons (Y).

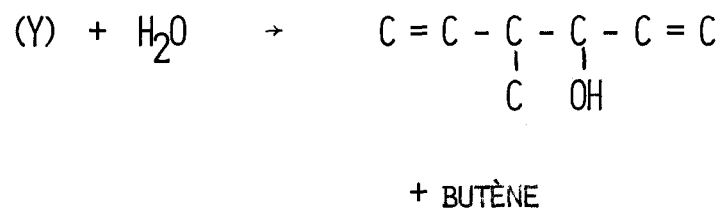
La formation de (Y) nécessite la conjonction de trois réactifs :

- l'alcoolate magnésien (A)
- le chlorure de crotyle
- le magnésium métal

Cette formation est rapide.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le mélange (halogène + Mg métal) ne se comporte pas comme le dérivé organo magnésien vis-à-vis de l'alcoolate (A).

L'intermédiaire (Y) est hydrolysable. Ses produits d'hydrolyse se confondent avec ceux de l'alcoolate (A) et du magnésien crotylique :



Cet intermédiaire (Y) évolue lentement en triène (X) dans le milieu magnésien.

-=oooOooo=-

CHAPITRE IV

-=ooo0ooo=-

MÉCANISMES PROPOSÉS

-=ooo0ooo=-

Nous avons maintenant la certitude que le triène (X) provient de l'évolution lente d'un intermédiaire (Y) hydrolysable en alcool diénique et butène.

La formation de cet intermédiaire nécessite la présence de magnésium métal et la rencontre de deux réactifs :

- le chlorure de crotyle
- l'alcoolate magnésien

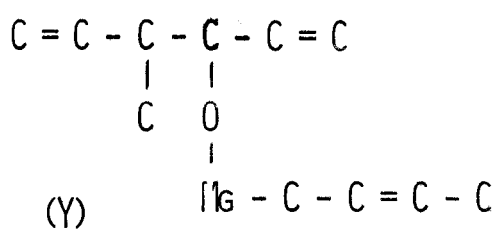
```
C = C - C - C - C = C
        |   |
        C   OMgCl
```

C'est une réaction hétérogène.

Nous nous proposons pour (Y) une structure, un mode de formation et des propriétés chimiques qui rendent compte de toutes nos observations expérimentales.

I - STRUCTURE DE "Y" ET FORMATION -

1° - Nous nous proposons, pour (Y), la structure :



(Y)

$R' - O - Mg - R$

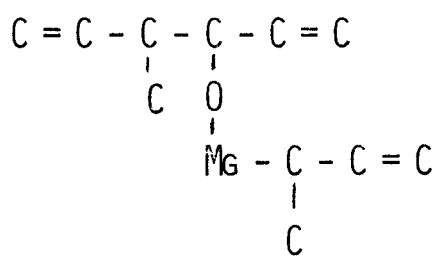
$(R' = C_7H_{11})$

$(R = C_4H_7)$

qui est celle d'un complexe à la fois :

- alcoolate allylique de magnésium
- organo magnésien allylique.

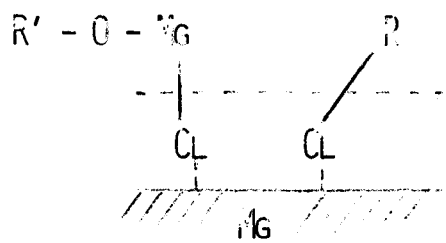
Conformément au fait bien connu (25) (26) de la structure primaire des magnésiens crotyliques, nous pensons d'abord à cette structure primaire plutôt qu'à la structure secondaire synionique (Y') :



(Y')

2° - FORMATION DE "Y" :

(Y) se forme par rencontre à la surface du métal magnésium de deux réactifs RCl et R'OMgCl probablement chimisorbés ou simplement adsorbés physiquement.

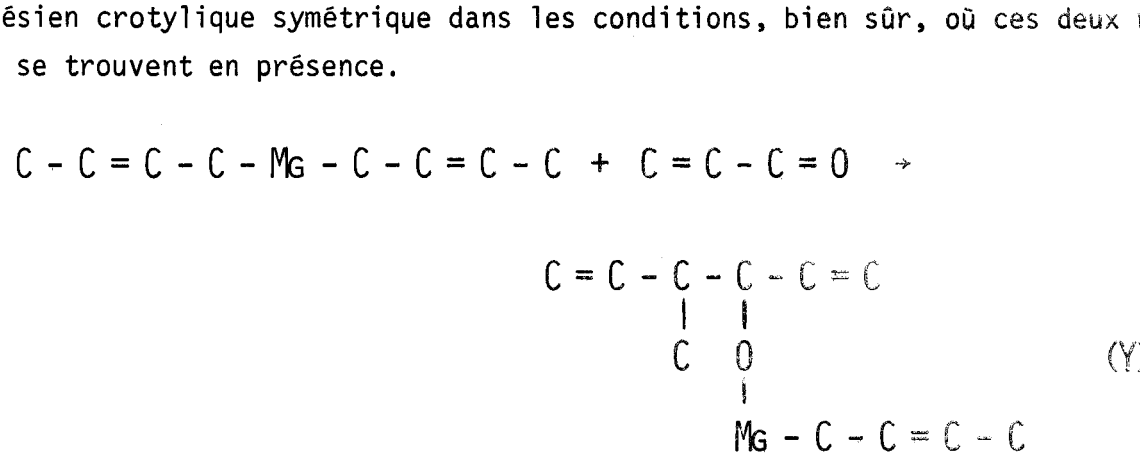


Le métal intervient alors comme réducteur selon la réaction globale :

$$R' - O - Mg - Cl + R - Cl + Mg \rightarrow MgCl_2 + R' - O - Mg - R$$

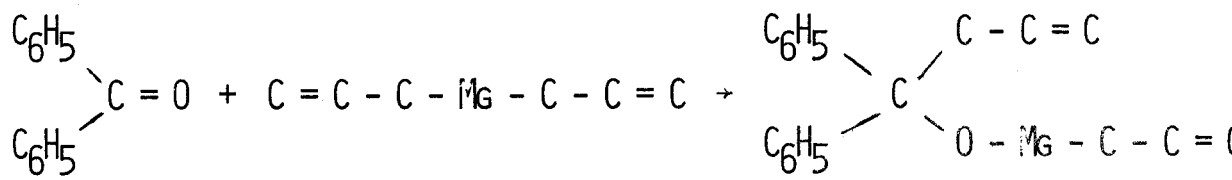
La formation du magnésien classique R - Cl + Mg → R - Mg - Cl est compétitive avec la formation de (Y).

Seul ce mode de formation explique bien nos observations expérimentales. Nous ne pouvons cependant exclure une formation par réaction de l'acroléine sur le magnésien crotylique symétrique dans les conditions, bien sûr, où ces deux réactifs se trouvent en présence.



(Y)

Eisch et Husk (35) proposent ce mécanisme pour expliquer la formation d'un intermédiaire réactionnel semblable à (Y) et doué de propriétés voisines

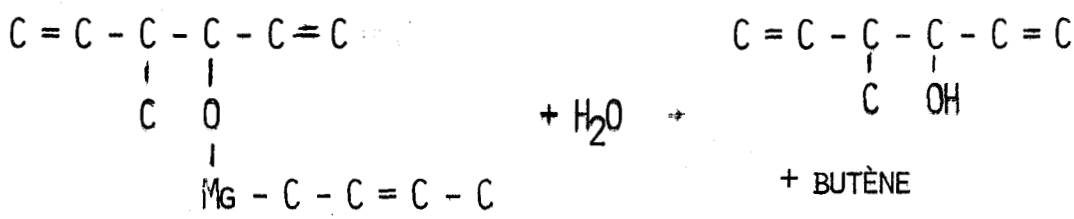


On peut remarquer que dans l'un ou l'autre cas, notre intermédiaire (Y) sera formé dans un milieu où seront présents en même temps le chlorure de crotyle magnésium et l'alcoolate magnésien (A) dont il sera difficile de le distinguer.

II - PROPRIÉTÉS -

Présentant la fonction "organo magnésien", (Y) se comportera comme C - C = C - C - Mg - Cl devant la plupart des réactifs des organo magnésiens. Seule sa transposition lente en triène (X) lui sera particulière.

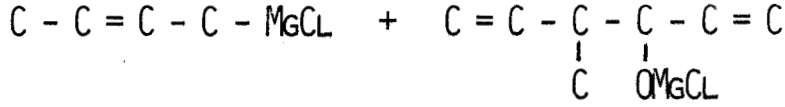
1° - HYDROLYSE DE (Y) :



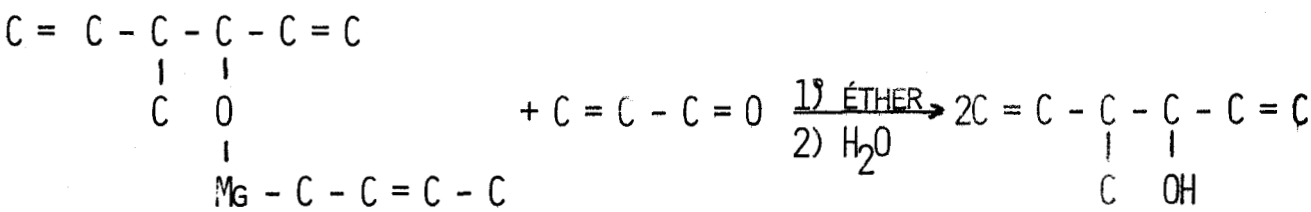
L'hydrolyse de (Y) fournira le méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 et un dégagement de butène.

Le milieu qui contient (Y), contient aussi l'alcoolate magnésien (A) et du chlorure de crotyle magnésium. L'hydrolyse de (Y) passera donc inaperçue.

Il en sera de même pour tout réactif traditionnel des organo magnésiens qui se comportera vis-à-vis de (Y) comme vis-à-vis du mélange :



2° - ACTION DE L'ACROLEINE :



L'addition d'acroléine ne fait que donner le produit "normal" qui est le méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3.

L'expérience suivante le montre :

Nous formons l'alcoolate (A) auquel nous ajoutons, en présence de Mg en copeaux, un grand excès de chlorure de crotyle. Nous divisons le milieu en deux parties :

- la première partie est abandonnée à reflux une nuit.
- la deuxième partie reçoit immédiatement la quantité stoechiométrique d'acroléine et est abandonnée à reflux une nuit.

Après hydrolyse :

- la première partie donne 44% de triène (X)
- la deuxième partie donne 4,5% de triène (X).

En ce sens (Y) apparaît comme un intermédiaire "normal" de la réaction "normale" et nous pouvons imaginer que, lors de la synthèse par la méthode classique, (Y) intervient dans la suite de réactions suivantes et passe globalement inaperçu :

$$C-C=C-C-MG-C-C=C-C \quad + C=C-C=O \xrightarrow{\text{ÉTHER}} (Y)$$

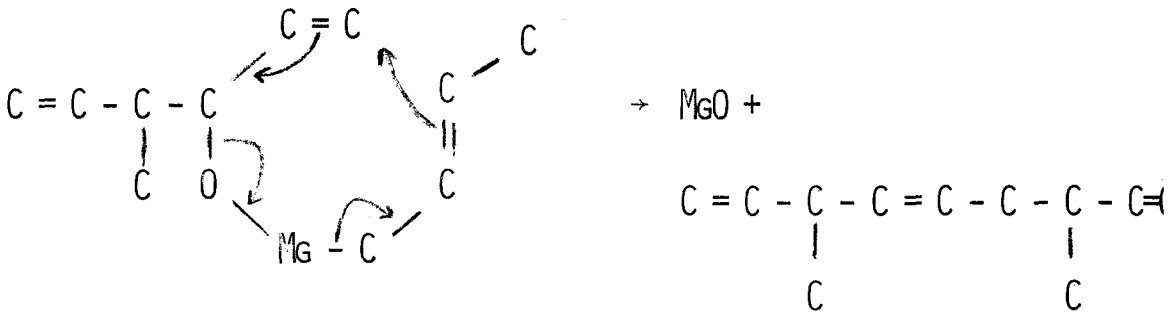
$$(Y) + C=C-C=O \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ \text{ÉTHER}} 2\ C=C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C=C$$

III - EVOLUTION LENTE DE "Y" EN TRIÈNE "X" -

L'évolution lente de l'intermédiaire (Y) en triène (X) est la seule réaction de cet intermédiaire qui permette de le distinguer du simple mélange formé par l'alcoolate magnésien (A) et le dérivé magnésien du chlorure de crotyle.

Nous n'avons pu élucider complètement le mécanisme de cette réaction. Nous allons discuter plusieurs mécanismes possibles.

1° - MECANISME PAR TRANSFERT ELECTRONIQUE CIRCULAIRE A HUIT CENTRES :

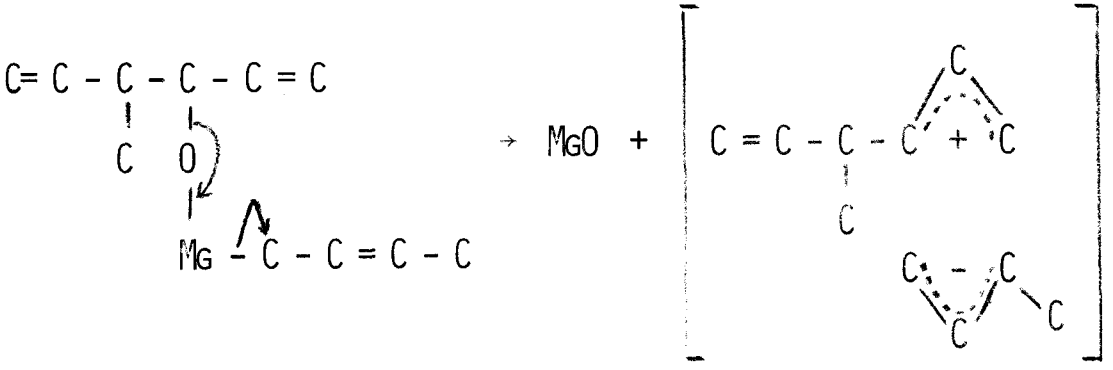


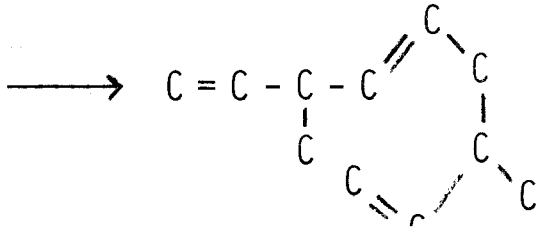
Il faut plutôt voir, dans ce mécanisme, une simple écriture de la stoechiométrie globale de la réaction.

Un tel mécanisme à huit centres est hautement improbable (36).

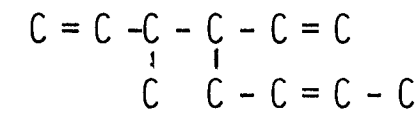
2° - MECANISME PAR PAIRE D'IONS :

Pour éviter d'écrire un mécanisme concerté à huit centres, nous imaginons l'élimination de MgO avec formation, à un certain stade de la réaction, d'une paire d'ions, anion et cation stabilisés par résonance :

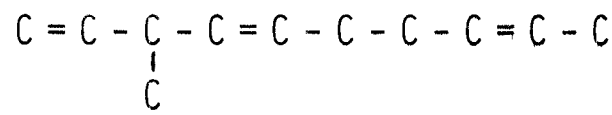




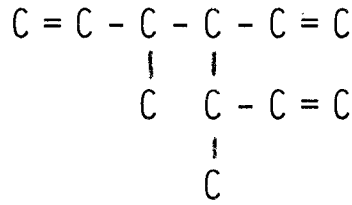
On peut s'étonner dans ce cas de ne pas obtenir, à côté de (X), ses isomères



MÉTHYL-3 VINYL-4 OCTADIÈNE-1,6



MÉTHYL-3 DÉCATRIÈNE-1,4,8



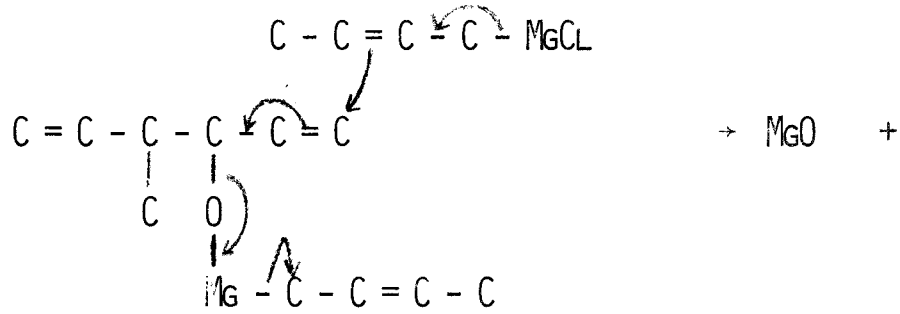
DIMÉTHYL-3,5 VINYL-4 HEPTADIÈNE-1,6

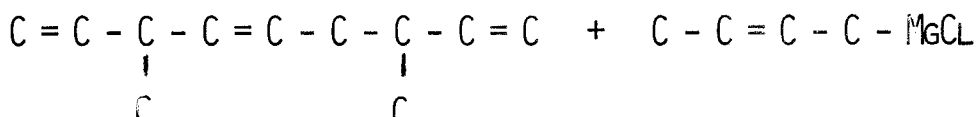
L'unicité du triène (X) incite à penser à un mécanisme concerté.

3° - MECANISME AVEC PARTICIPATION DE R-Mg-X COMME CATALYSEUR :

Nous avons souligné que les conditions de formation de (Y) entraînent inévitablement son accompagnement par le chlorure de crotyle magnésium.

L'élimination de MgO ne peut-elle s'accompagner d'un échange d'anions entre (Y) et le magnésien classique ?

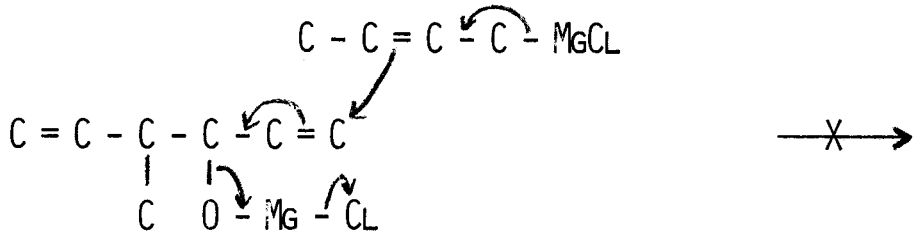




Globalement cet échange d'anions revient à la réaction (Y) ⇄ (X) catalysé par l'organo-magnésien.

$$(Y) + R - MgCL \rightarrow MgO + (X) + R - MgCL$$

Des raisons thermodynamiques interdisent sans doute une réaction du même type, intervenant directement sur l'alcoolate (A),



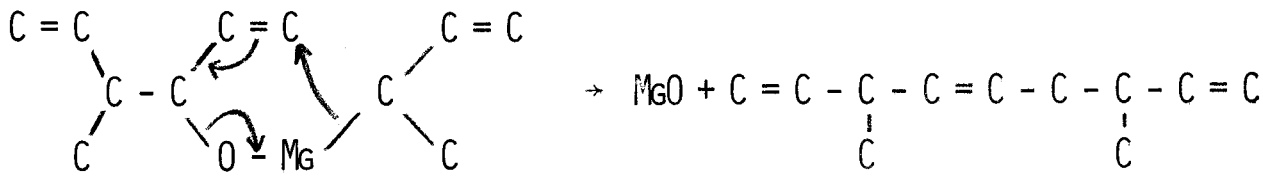
$$C = C - C(C) - C(O - Mg - CL) = C \quad \xrightarrow{X}$$

$$C = C - C(C) - C = C - C - C(C) - C = C + MgO + MgCL_2$$

qui reviendrait à une addition du magnésien allylique sur la double liaison allylique de l'alcoolate, mais en inverse de celle observée par Felkin (32).

4° - <u>MECANISME PAR TRANSFERT EN BLOC DE L'ANION</u> :

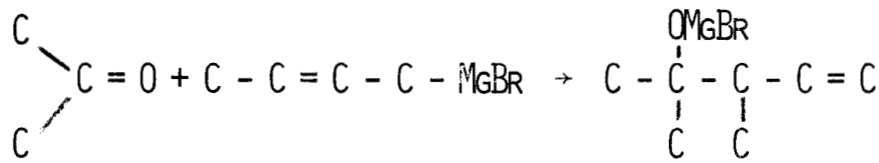
Il faut alors admettre que la forme réactive est celle qui présente une fonction organo-magnésien secondaire (Y') :



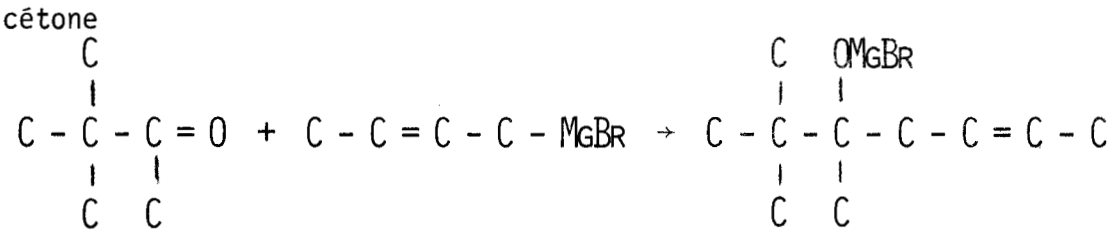
La réaction s'explique alors par un transfert électronique circulaire à six chaînons.

Ceci nous amène à donner une importance toute spéciale à un magnésien crotylique secondaire alors que l'on sait (25) que la forme dominante est la forme primaire.

a) On peut, comme Gross et Prévost (36), prêter à la forme secondaire une réactivité plus grande qu'à la forme primaire. Ces auteurs expliquent ainsi que le bromure de crotyle magnésium, qui réagit avec l'acétone avec transposition allylique totale

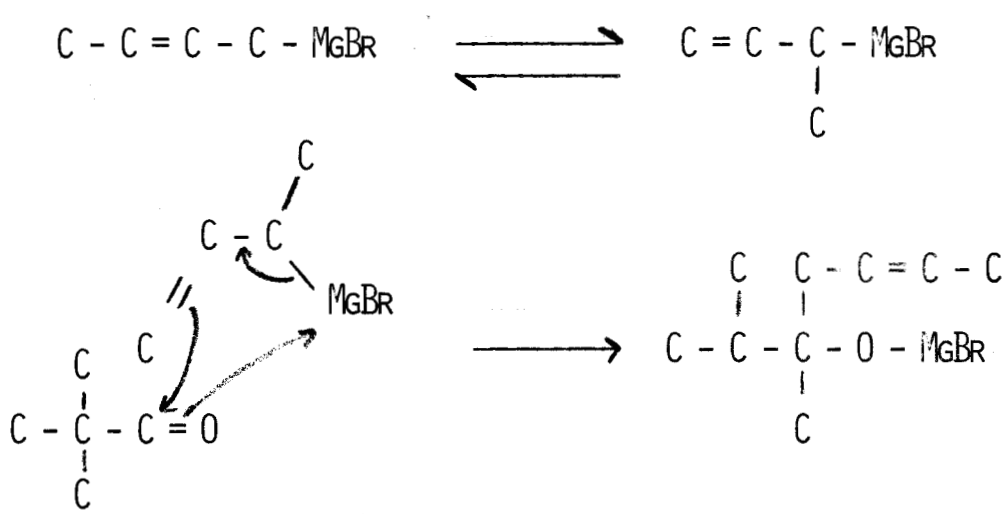


ne donne que 5% de transposition sur une cétone encombrée telle que la tertiobutylméthyl cétone



(95%)

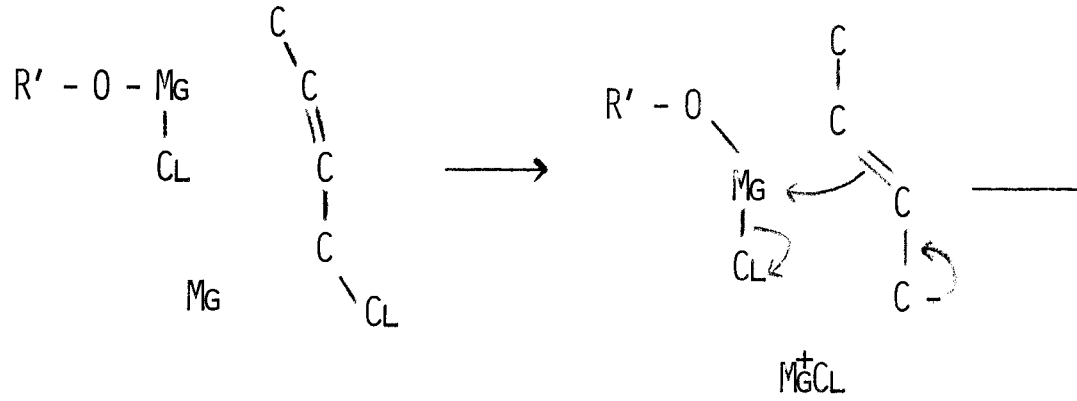
Selon eux, le produit non transposé provient de la faible proportion de magnésien secondaire qui est en équilibre avec la forme primaire dominante



La forme secondaire du magnésien est donc plus réactive que la forme primaire dans ce type de réaction.

b) Une autre hypothèse est que, du fait même de son mode de formation; l'intermédiaire (Y) présente une forme dominante secondaire (Y').

Nous pouvons détailler de la manière suivante les étapes de formation de (Y') à la surface du magnésium métal :



$$MgCl_2 + R' - O - Mg - \underset{\underset{C}{|}}{C} - C = C$$

Cette forme secondaire est tout à fait prédisposée à évoluer en triène (X) par transfert électronique circulaire à six centres.

-=oooOooo=-

CONCLUSION

-=oooOooo=-

Nous nous sommes attachés à identifier le produit parasite (X) qui compromet la synthèse de la méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2.

Ce produit, qui se forme durant la synthèse magnésienne du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3, et seulement dans le cas où cette synthèse est menée suivant la technique de Barbier-Grignard-Dreyfuss, est le diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8.

Nous avons pu montrer que la formation de ce triène nécessite la rencontre de trois réactifs : l'alcoolate magnésien allylique, le chlorure de crotyle et le magnésium métal.

La formation du triène est lente alors que la consommation du chlorure de crotyle est rapide, ce qui est la preuve de la formation d'un intermédiaire hydrolysable.

Cet intermédiaire a toutes les propriétés des organo-magnésiens et nous ne pouvons imaginer de réactif spécifique qui mettrait directement son existence en lumière.

Nous proposons un type de composé, à la fois organo-magnésien allylique et alcoolate allylique qui nous semble présenter toutes les propriétés requises.

Nous discutons quelques mécanismes possibles de la transposition de cet intermédiaire en triène, sans toutefois trancher définitivement cette question.

CONCLUSION GENERALE

-=oooOooo=-

Nous avons étudié la synthèse de la méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2, destinée à des recherches catalytiques.

Nous proposons, dans la première partie de notre travail, un mode opératoire qui, sans donner des rendements très élevés, a été établi dans le but de conférer à cette synthèse un caractère réellement préparatif. L'étape la plus délicate de cette synthèse est l'étape photochimique pour laquelle nous avons conçu et réalisé un réacteur de type original.

Dans le seconde partie nous avons identifié un produit indésirable rencontré au cours de la synthèse magnésienne du méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3. Il s'agit d'un triène qui résulte globalement de l'addition d'un magnésien allylique à la double liaison d'un alcoolate magnésien allylique. Cette addition, qui n'est pas décrite dans la littérature, passe par l'intermédiaire d'une espèce magnésienne particulière. Ce type d'espèce, sans être tout à fait nouveau, n'a été que très peu évoqué jusqu'à présent. Nous proposons un mode de formation de cet intermédiaire et plusieurs mécanismes possibles pour son évolution.

-=oooOooo=-

PARTIE EXPERIMENTALE

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

I - MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 OL-3 -

1° - METHODE DE BARBIER, GRIGNARD, DREYFUSS (19) :

Dans un tricol de 2 litres, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, d'un agitateur magnétique, on place : 48g (2 moles) de Mg en tournures couvert par 100 ml d'éther anhydre.

On prépare une solution (1) de 63,5g de chlorure de crotyle (0,70 mole) dans 700 ml d'éther.

La formation du magnésium est amorcée par 30 ml de la solution (1). QUand le reflux est établi, on ajoute à la solution (1) 26g (0,5 mole) d'acroléine fraîchement distillé. La réaction est alors entretenue à reflux doux de l'éther par addition goutte-à-goutte de la solution chlorure de crotyle + acroléine dans l'éther. L'opération dure 3 heures. On maintient encore une heure à léger reflux de l'éther. L'alcoolate précipite.

L'alcoolate est hydorlysé par 750 ml d'eau glacée et le précipité de magnésie est dissous par environ 150 ml d'H_2SO_4 à 30%. Après décantation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Les fractions éthérées réunies sont séchées sur $MgSO_4$ anhydre.

L'éther est évaporé et le méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 est distillé sous pressions réduite :

$$Eb_{20} = 38°C - 40°C$$

On obtient 52,5g d'alcool (Rdt. : 70%) contenant environ 5% d'impuretés.

2° - METHODE EN DEUX ETAPES :

a) *Formation du magnésien* :

Dans un tricol de 4 litres, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique, on place : 48g (2 moles) de Mg en tournures couvert par 100 ml d'éther anhydre.

Une solution de 63,5g de chlorure de crotyle (0,70 mole) dans 1,5 l d'éther est ajoutée goutte-à-goutte à reflux de l'éther. La réaction est amorcée par l'addition en une fois d'une cinquantaine de ml, puis poursuivie goutte-à-goutte durant 3 heures ; il se forme une pâte et l'agitation est encore maintenue 1 heure.

b) *Formation de l'alcoolate* :

Une solution de 26g (0,5 mole) d'acroléine fraîchement distillé et de 200 ml d'éther est additionnée goutte-à-goutte à reflux doux de l'éther à la pâte formée précédemment. L'agitation est poursuivie encore 1 heure.

L'alcoolate est hydrolysé par 750 ml d'eau glacée et le précipité de magnésie est dissous par environ 150 ml d'H_2SO_4 à 30%. Après décantation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Les fractions éthérées réunies, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, sont évaporées.

L'alcool est distillé sous pression réduite : on recueille 34g d'alcool diénique

$Eb_{10} = 34°C$ Rdt. 45% $n_D^{20} = 1,4525$

II - DIMÉTHYL-3,4 HEXADIÈNE-1,5 (17) :

Dans un tricol de 1 litre, muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique, on place : 5,8g (0,24 mole) de Mg en tournures.

On prépare une solution dans l'éther de 57g (0,42 mole) de bromure de crotyle fraîchement distillé. Après démarrage de la réaction, on continue l'addition goutte-à-goutte en refroidissant le tricol dans un bain d'eau glacée. Après la fin de l'addition, on continue l'agitation pendant 3 heures à température ambiante.

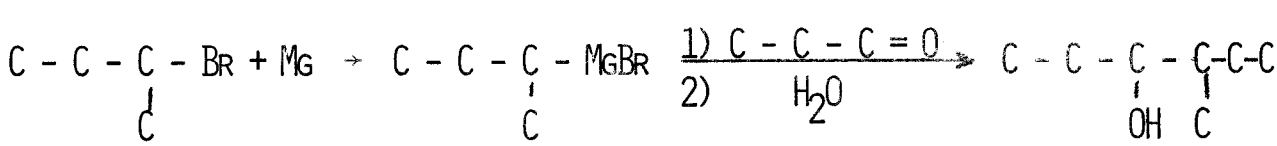
Une solution froide d'HCl à 10% est alors ajoutée par l'ampoule à brome au contenu du tricol refroidi dan la glace, jusqu'à ce que le mélange devienne fluide.

Après avoir chassé l'éther, le diméthyl-3,4 hexadiène-1,5 est distillé sous pression normale. On recueille 11g de produit.

Eb_{760} = 134°C Rdt. = 42%

III - HEPTANOLS -

1° - METHYL-4 HEXANOL-3 :



Dans le montage décrit auparavant : tricol de 2 litres, ampoule à brome, agitateur mécanique, réfrigérant ascendant, on place : 29g (1,2 mole) de magnésium en tournures auquel on ajoute quelques gouttes de bromo-2 butane en solution éthérée, un reflux d'éther s'établit, le contenu du tricol est alors noyé sous 200ml d'éther anhydre. La réaction est entretenue à reflux doux de l'éther par addition lente de 150g (1,2 mole) de bromo-2 butane dans 500 ml d'éther anhydre. A la fin de l'opération le tricol est plongé dans un bain d'eau glacé, il y est maintenu pendant l'addition en 3 heures de 58g (1 mole) de propanal en solution dans 350ml d'éther anhydre.

L'alcoolate formé est hydrolysé par 1 litre d'eau glacée saturée en NH_4Cl. Après décantation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite plusieurs fois par l'éther. Les fractions éthérées réunies sont séchées sur Na_2SO_4. L'éther est évaporé et le méthyl-4 hexanol-3 est distillé sous pression normale.

On recueille 59g d'alcool chromatographiquement pur.

Eb_{760} = 147 - 148°C Rdt. = 51% n_D^{20} = 1,4250

2° - <u>HEPTANOL-3</u> :

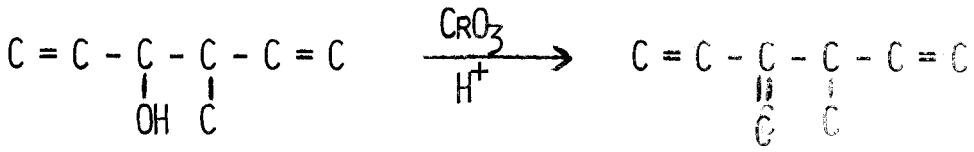
$$C-C-C-C\text{-}Br + Mg \rightarrow C-C-C-C\text{-}MgBr \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ C-C-C=O} C-C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C-C-C-$$

Le mode opératoire utilisé est identique au précédent, le bromo-2 butane étant remplacé par le bromo-1 butane.

On recueille 64g d'alcool chromatographiquement pur.

Eb_{760} = 156°C Rdt. = 55% n_D^{20} = 1,4198

IV - MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 ONE-3 -



Dans un ballon de 2 litres,muni d'un puits thermométrique et d'un agitateur mécanique efffcace, on place : 28g (0,25 mole) de méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 dans 200 ml d'éther.

Le ballon est refroidi dans un bain d'eau glacée. On ajoute goutte-à-goutte en 2 heures la solution oxydante constituée de : 17g (0,26 mole) de CrO_3 dans 150 cm^3 de H_2SO_4, 3M.

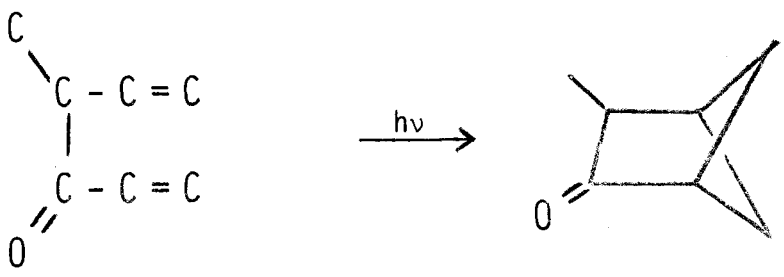
La vitesse d'addition est réglée de manière à ne jamais dépasser la température de 5°C dans le ballon. L'addition terminée, on agite encore 30 minutes et on décante la phase éthérée. La phase aqueuse est extraite 5 fois par 30 ml d'éther. Les fractions éthérées réunies sont lavées 2 fois par 30 ml d'une solution saturée de $NaHCO_3$, puis 2 fois par 30 ml d'une solution saturée de NaCl.

Après séchage sur $MgSO_4$, anhydre, l'éther est évaporé. On récupère 23g de cétone brute. Rdt. brut = 82%. Le produit brut est utilisé tel quel pour l'irradiation photochimique.

Sa distillation sous pression réduite donne 17g de cétone

Rdt. net = 60% Eb_{20} = 38 - 40°C

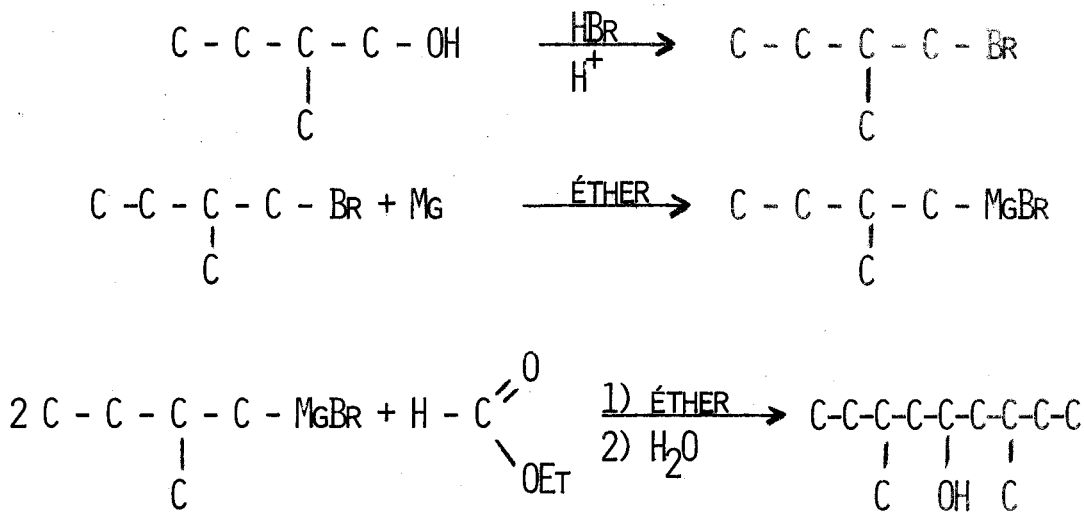
V - MÉTHYL-3 BICYCLO{2,1,1}HEXANONE-2 -



20g de méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3 en solution dans 1 litre de cyclohexane distillé sont soumis à l'irradiation d'une lampe Philips 931-10E-90 Watts, dans le réacteur tournant. L'avancement de la réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse, la réaction est complète en une quinzaine d'heures. Au bout de 12 heures on rajoute 10g de cétone diénique et on poursuit l'irradiation pendant 12 heures. On répète 3 fois cette opération.

Le contenu du réacteur est alors séché sur Na_2SO_4 et le cyclohexane évaporé sous léger vide (200 mmHg) ; la cétone bicyclique est alors distillée sous pression réduite. On obtient 12g (Rdt. : 16%) de produit Eb_{30} = 50 - 68°C contenant environ 50% d'impureté (triène (X) inséparable par distillation sous pression réduite de la méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2).

VI - DIMÉTHYL-3,7 NONÈNE-4 -



1° - BROMO-1 METHYL-2 BUTANE (37) :

Dans un ballon de 2 litres sont placés :

- 625g d'acide bromohydrique (6,7 moles) à 48%
- 187,5g d'acide sulfurique concentré.

A ce mélange on ajoute 264,5g (3 moles) de méthyl-2 butanol-1, puis petit à petit en agitant fréquemment, 150g d'acide sulfurique concentré. Le mélange est mis à reflux pendant 5 heures.

Le mélange réactionnel est alors distillé sous pression atmosphérique. La phase organique est séparée, lavée une première fois à l'eau, puis avec 50g d'acide sulfurique concentré froid et finalement avec une solution de carbonate de sodium à 10%. Le produit est décanté ; séché sur $CaCl_2$ et distillé.

On obtient 354g de bromo-1 méthyl-2 butane.

Eb_{760} = 117°C Rdt. = 79%

2° - DIMETHYL-3,7 NONANOL-5 (38) :

Dans un montage habituellement utilisé pour la synthèse des organo-magnésien nous plaçons :

- 18g (0,75 mole) de méthyl-2 bromo-1 butane dans 125 ml d'éther anhydre. La réaction est amorçée avec 15ml de cette solution, le tricol est alors plongé dans un bain d'eau glacée et la solution est ajoutée à reflux doux de l'éther. Quand toute la solution a été ajoutée, le bain d'eau glacée est enlevé et l'agitation est maintenue 1/2 heure à température ambiante.

Le tricol est refroidi ensuite par un bain de glace et une solution de 27,5g (0,37 mole) de formiate d'éthyle pur dans 50ml d'éther anhydre est additionnée à reflux doux de l'éther en 1/2 heure. L'agitation est maintenue 1/4 heure ensuite à température ambiante. 100 ml d'eau sont alors ajoutés aussi rapidement que possible, puis 100 ml d'une solution froide d'acide sulfurique à 30%, la phase éthérée est décantée et la phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther.

L'éther est distillé au bain-marie, 37ml d'une solution aqueuse à 15% de potasse sont ajoutés au résidu.

Le tout est mis à reflux pendant 3 heures.

L'alcool est alors entraîné à la vapeur (entraînement total par 0,75 litre d'eau).

La phase supérieure de diméthyl-3,7 nonanol-5 est décantée et utilisée brute pour l'étape suivante de déshydratation.

3° - DIMETHYL-3,7 NONENE-4 :

Le diméthyl-3,7 nonanol-5 additionné de 20 ml d'H_2SO_4 concentré et de 20 ml d'eau est distillé sous un court évaporateur. Après décantation, neutralisation par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et séchage sur Na_2SO_4, nous obtenons 23g de produit brut.

Sa distillation sous pression atmosphérique donne 17g de diméthyl-3,7 nonène-4.

Rendement global par rapport au méthyl-2 butanol-1 = 28%. Eb_{760} = 168°C.

VII - OXYDE DE BUTÈNE-1 YL-3 ET DE MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 YL-3 -

1° - FORMATION :

Dans un tricol de 1 litre, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome, on place :

- 200 ml de T.H.F. anhydre
- 64g de naphtalène (0,5 mole).

On ajoute 11,5g (0,5 mole) de sodium, le milieu se colore en vert foncé, la température monte à 30°C. On agite pendant 3 heures. La totalité du Na disparaît. Le milieu est alors refroidi à -15°C par un bain acétone-carboglace et on ajoute goutte-à-goutte 62g de méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3. A la fin de l'addition le milieu se décolore.

On ajoute ensuite rapidement 78g (0,5 mole) de bromure de crotyle sous forte agitation, puis on chauffe le mélange 3 heures à reflux.

On filtre à froid l'abondant précipité de NaBr et on lave sur buchner avec 100 ml d'éther. La solution est hydrolysée à l'eau glacée, la couche supérieure est décantée et séchée.

L'éther est distillé à pression atmosphérique. On recueille 50,5g.

Rdt. : 60% d'éther (O) Eb_{760} = 185°C

2° - REDUCTION (33) :

On opère dans les mêmes conditions que précédemment, mais sur 0,2 mole de mélange naphtalène-sodium refroidi à -15°C.

On ajoute avec précaution 33g (0,2 mole) de l'éther triénique (0), puis on agite le mélange 30 mn et on ramène à température ambiante. On lave plusieurs fois à l'eau pour éliminer le T.H.F. et on analyse chromatographiquement le mélange : il contient 50% d'éther triénique (0) non réduit et 50% de diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8.

VIII - FORMATION DU DIMÉTHYL-3,7 NONATRIÈNE-1,4,8 EN MILIEU MAGNÉSIEN -

1° - SUIVANT LA METHODE DE BARBIER, GRIGNARD, DREYFUSS :

Seule change, par rapport au mode opératoire habituel, la proportion du chlorure de crotyle par rapport à l'acroléine (rapport 2/1).

On laisse une nuit à reflux après la fin de l'addition ; après hydrolyse on obtient un mélange de 44% de diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 et de 56% d'alcool diénique.

Après distillation, sous pression atmosphérique, on recueille 15g de diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 pratiquement pur (Rdt. = 20% par rapport à l'acroléine)

Eb_{760} = 156°C

2° - PAR DOUBLE DECOMPOSITION :

Dans un montage habituellement utilisé pour la synthèse des organo-magnésiens, nous plaçons : 6g (0,25 mole) de Mg en tournures et dans l'ampoule à brome une solution de 31g de bromo-1 propane dans 200 ml d'éther anhydre. La réaction est amorcée avec 15 ml de cette solution, puis poursuivie à reflux doux de l'éther ; l'agitation est maintenue jusqu'à disparition complète de Mg.

On ajoute ensuite goutte-à-goutte une solution de 28g de méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 dans 100 ml d'éther, on suite l'avancement de la réaction en mesurant le volume de propane dégagé (9 litres). La réaction se fait à reflux doux de l'éther.

On ajoute ensuite une solution de 22,5g (0,25 mole) de chlorure de crotyle dans 100 ml d'éther anhydre.

On n'observe aucune réaction. On ajoute alors petit à petit 12g de Mg en tournures à reflux doux de l'éther, après une nuit à reflux on obtient, après hydrloyse, 10% de diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 par rapport à l'hexadiène-1,5 ol-3.

-=oooOooo=-

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

-=ooo0ooo=--=ooo0ooo=-

Nos analyses ont été effectuées sur un chromatographe Girdel Série 75 à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes capillaires, le gaz porteur est l'azote.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Colonne capillaire : Ref. Perkin-Elmer 3.G.2.
- Longueur : 50 m
- Diamètre intérieur : 0,25 mm
- Phase stationnaire : Squalane
- Température : 80°C
- Débit d'azote dans la colonne : 2,49 cm^3/mn
- Rapport de by pas : ≃ 100

Temps de rétention :

- Méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3 : 7' 25""
- Méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 : 8' 15"
- Méthyl-3 bicyclo{2,1,1}one-2 : 10' 30"
- Diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 : 16' 40"

Intermédiaires d'hydrogénation du diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 :

- Diènes (B) B_1 : 18' 30"
  B_2 : 20' 10"

- Diméthyl-3,7 nonène-4 (C) : 22' 30"
- Diméthyl-3,7 nonane (D) : 28'

- Colonne capillaire : Ref. Perkin-Elmer 7.G.3.
- Longueur : 100 m
- Diamètre intérieur : 0,5 mm
- Phase stationnaire : Poly propylène glycol
- Température : 80°C
- Débit d'azote dans la colonne : 4,9 ml/mn
- Rapport de by pass : ≃ 100

Temps de rétention :

- Méthyl-4 hexadiène-1,5 one-3 : 10' 30"
- Diméthyl-3,7 nonatriène-1,4,8 : 14'
- Méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 : 15' 30"
  16'
- Méthyl-4 hexanol-3 : 16'35"
  17'05"
- Heptanol-3 : 17' 30"
- Méthyl-3 bicyclo{2,1,1}hexanone-2 : 18'
- Ether triénique (O) : 21' 10"

Préparations par chromatographie :

Elles ont été effectuées sur un chromatographe Varian Aerograph modèle 90P équipé d'une tourelle de collecte.

Colonne utilisée : 1/4 de pouce, phase stationnaire Carbowax 30%.

ANALYSES INFRA - ROUGE

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Elles sont effectuées sur des échantillons soigneusement distillés et séchés. L'appareil est du type : Pye Unicam SP 100 à détecteur de Golay.

ANALYSES ULTRA - VIOLET

-=ooo0ooo=-=ooo0ooo=-

Les solvants utilisés, éthanol ou hexane, sont de qualité : solvant pour spectroscopie U.V.. L'appareil est du type : Varian Techtron 635 M à double faisceau.

ANALYSES DE R.M.N.*

-=ooo0ooo=-=oooo0ooo=-

Appareil J.E.O.L..

* Nous remercions MM. GUISNET et MONTASSIER, de la Faculté Des Sciences de Poitiers, qui ont tiré les spectres de R.M.N..

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. HORIUTI et M. POLANYI
Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 1164.

(2) S. SIEGEL, P.A. THOMAS et J.T. HOLT
J. Catalysis, 1965, 4, 73.

(3) J.J. ROONEY, G.F. GAULT et C. KEMBALL
Proc. Chem. Soc. London, 1960, 407.

(4) R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim., 1968, 4197.

(5) M. PECQUE et R. MAUREL
Bull. Soc. Chim., 1969, 1878.

(6) M. PECQUE et R. MAUREL
Bull. Soc. Chim., 1969, 1887.

(7) M. PECQUE et R. MAUREL
J. Catalysis, 1970, 19, 360.

(8) R. MAUREL, M. GUISNET et Mme GARIN PLACE
Bull. Soc. Chim., 1969, 4112.

(9) G. RICHET
D.E.A., Lille, 1971.

(10) RODD'S
Chemistry of Carbon Compounds, IIc, p. 84.

(11) L. HORNER et E. SPIETSCHKA
Ber., 1955, 88, 934.

(12) K.B. WIBERG, B.R. LOUVRY et T.H. COLBY
J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 3998.

(13) R.C. COOKSON, J. HUDEC, S.A. KNIGHT et B.R.D. WHITEAR
Tetrahedron 1963, 19, 1995.

(14) F.T. BOND, H.L. JONES et L. SCERBO
Tetrahedron Letters 1965, 51, 4685.

(15) L. SCERBO
Thèse University Microfilm n° 6814487, Am. Arbor Michigan 48 106.

(16) F.T. BOND, H.L. JONES et L. SCERBO
Organic Photochemical Syntheses, vol. 1, p. 33.

(17) A. TURK et H. CHANAN
Organic Syntheses Coll. vol. III, p. 121

(18) J.C. HIVA et H. SIMS
Organic Synthesis, 1961, 41, John Wiley et Sons.

(19) P.M. DREYFUSS
J. Org. Chem., 1963, 28, 3269.

(20) H.R. HENZE, B.B. ALLEN et W.B. LESLIE
J. Org. Chem., 1942, 7, 326.

(21) K.B. WIBERG
Oxidation in Organic Chemistry, p. 145, Academic Press.

(22) L.F. FIESER et M. FIESER
Reagents ofor Organic Synthesis, p. 142, John Wiley and Sons.

(23) A. VIOLA et E.J. IORIO
J. Org. Chem., 1970, 35, 856.

(24) I.N. NAZAROV et I.I. ZARERSKAYA
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci., 1942, 200,
Chem. Abstr., 1945, 1619.

(25) M. GAUDEMAR
Bull. Soc. Chim., *1958*, *1475*.

(26) M. ANDRAC et C. PREVOST
Bull. Soc. Chim., *1964*, *2284*.

(27) H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI
Tetrahedron, *1970*, *26*, *3761*.

(28) R. MAUREL, A. CHOQUES, M. PECQUE
C.R. Acad. Sci., *1964*, *259*, *2650*.

(29) L.J. BELAMY
Infra Red Spectra of Complex Molecules, 2ème édition, New-York, 1959, p. 13, p. 34, John Wiley and Sons.

(30) J.C. HIRVA et H. SIMS
Organic Synthesis, Coll, vol. V, New-York, 1973, p. 608 J. Wiley and Sons.

(31) C. MONTASSIER
Thèse Troisième Cycle, Poitiers, 1969, n°237.

(32) M. CHEREST, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, C. LION, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI
Tetrahedron Letters, *1966*, *8*, *875*.

(33) B. ANGELO
Bull. Soc. Chim., *1966*, *1091*.

(34) H. NORMANT et B. ANGELO
Bull. Soc. Chim., *1960*, *354*.

(35) J.J. EISCH et G.R. KUSK
J. amer. chem. Soc., *1965*, *87*, *4194*.

(36) B. GROSS et C. PREVOST
Bull. Soc. Chim., *1967*, *3610*.

(37) J.C. HIVA et H. SIMS
Organic Synthesis Coll, vol. I, p. 28.

(38) J.C. HIVA et H. SIMS
Organic Synthesis Coll, Vol. II, p. 179.

TABLE DES MATIERES

-=ooo0ooo=--=ooo0ooo=-

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE PHOTOCHIMIQUE DE LA METHYL-3 BICYCLO(2,1,1) HEXANONE-2 :

- INTRODUCTION :
  - 1° - CHOIX DU SCHEMA DE SYNTHESE
  - 2° - SYNTHESE DE L'ALCOOL ALLYLIQUE
  - 3° - OXYDATION DE L'ALCOOL - CHOIX DU SOLVANT
  - 4° - PHOTOCYCLISATION - RECUPERATION DE LA CETONE BICYCLIQUE
  - 5° - IDENTIFICATION DE LA CETONE BICYCLIQUE

- CHAPITRE I : SYNTHÈSE MAGNÉSIENNE DU MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 OL-3 :
  - 1° - CHOIX DE L'HALOGENURE ALLYLIQUE
  - 2° - IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION
  - 3° - PRODUIT SECONDAIRE DE LA REACTION

- CHAPITRE II : OXYDATION - SYNTHÈSE DE LA MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 ONE-3 :

1° - TECHNIQUE D'OXYDATION
2° - IDENTIFICATION

- CHAPITRE III : PHOTOCYCLISATION DE LA MÉTHYL-4 HEXADIÈNE-1,5 ONE-3 :

1° - APPAREILLAGE
2° - IDENTIFICATION DE LA CETONE BICYCLIQUE

- CONCLUSION

DEUXIEME PARTIE : REACTION "ANORMALE" AU COURS DE LA SYNTHESE MAGNESIENNE :

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I : CONDITIONS DE FORMATION DE "X" :

1° - SYNTHESE MAGNESIENNE ALLYLIQUE CLASSIQUE
2° - SYNTHESE PAR LA METHODE "B.G.D."
3° - METHODE "B.G.D." A PARTIR DU CHLORO-3 BUTENE-1
4° - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
5° - CHOIX DU MILIEU D'HYDROLYSE

- CHAPITRE II : IDENTIFICATION DE "X" :

1° - OBTENTION DE "X" PUR
2° - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES
3° - COMPORTEMENT CHIMIQUE
4° - DONNEES ANALYTIQUES
5° - HYDROGENATION
6° - STRUCTURE DE "X"
7° - CONCLUSION

- CHAPITRE III : EFFET D'UN EXCÈS DE RÉACTIF :

1° - INFLUENCE D'UN EXCES DE MAGNESIEN
2° - EFFET D'UN EXCES D'HALOGENURE
3° - CONCLUSION

- CHAPITRE IV : MÉCANISMES PROPOSÉS :

1° - STRUCTURE DE "Y" ET FORMATION
2° - PROPRIETES
3° - EVOLUTION LENTE DE "Y" EN TRIENE "X"

- CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

PARTIE EXPERIMENTALE :

1° - METHYL-4 HEXADIENE-1,5 OL-3
2° - DIMETHYL-3,4 HEXADIENE-1,5
3° - HEPTANOLS
4° - METHYL-4 HEXADIENE-1,5 ONE-3
5° - METHYL-3 BICYCLO{2,1,1}HEXANONE-2
6° - DIMETHYL-3,7 NONENE-4
7° - OXYDE DE BUTENE-1 YL-3 ET DE METHYL-4 HEXADIENE-1,5 YL-3
8° - FORMATION DU DIMETHYL-3,7 NONATRIENE-1,4,8 EN MILIEU MAGNESIEN

ANALYSE DES PRODUITS

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE