

50376
1975
79

N° d'Ordre : 171

50376
1975
79

THÈSE

PRESENTEE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR INGENIEUR

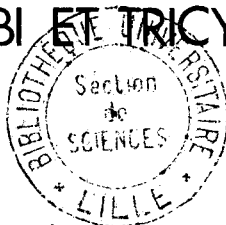
par

Yves CASTANET

Ingénieur INSA

Assistant à l'I.U.T de LILLE

ETUDE DES EQUILIBRES D'ISOMERISATION
D'HYDROCARBURES BI ET TRICYCLIQUES EN $C_{10}H_{16}$



Soutenue le 21 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

M. A. LABLACHE

Président

Mme. M. EVRARD

M. M. PECQUE

M. F. PETIT

Examineurs

A ma femme, pour son aide et sa compréhension.

A mes parents pour leurs sacrifices.

En hommage à Madame le Professeur

M. EVRARD-HEUDE

Ce travail a été effectué dans le Service de Chimie Organique Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Que Madame le Professeur M. EVRARD-HEUDE veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'intérêt constant avec lequel elle a suivi et guidé ces recherches.

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

Je remercie également Monsieur le Professeur M. PECQUE de l'Université de Lille d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur F. PETIT, Docteur es Sciences a inspiré ce travail et ses précieux conseils ont facilité ma tâche, il a bien voulu faire partie de ce Jury, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

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

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire et tous ceux qui m'ont apporté une aide amicale, qu'ils soient assurés de mon amitié.

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC,
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG,
MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ,
ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LOMBARD

Président

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique

M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale

M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Probabilités

M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mlle DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. MACKE Bruno	Physique

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michèle	Mécanique
M. WERNIER Georges	Informatique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. YVON Jean-Pierre	Analyse Numérique
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Dans le cadre d'un travail portant sur l'hydrogénation d'oléfines bicycliques en $C_{10}H_{16}$ à basse température (20-60°C) nous avons été amené à rechercher une méthode simple permettant d'accéder rapidement aux équilibres d'isomérisation de position de ces hydrocarbures insaturés.

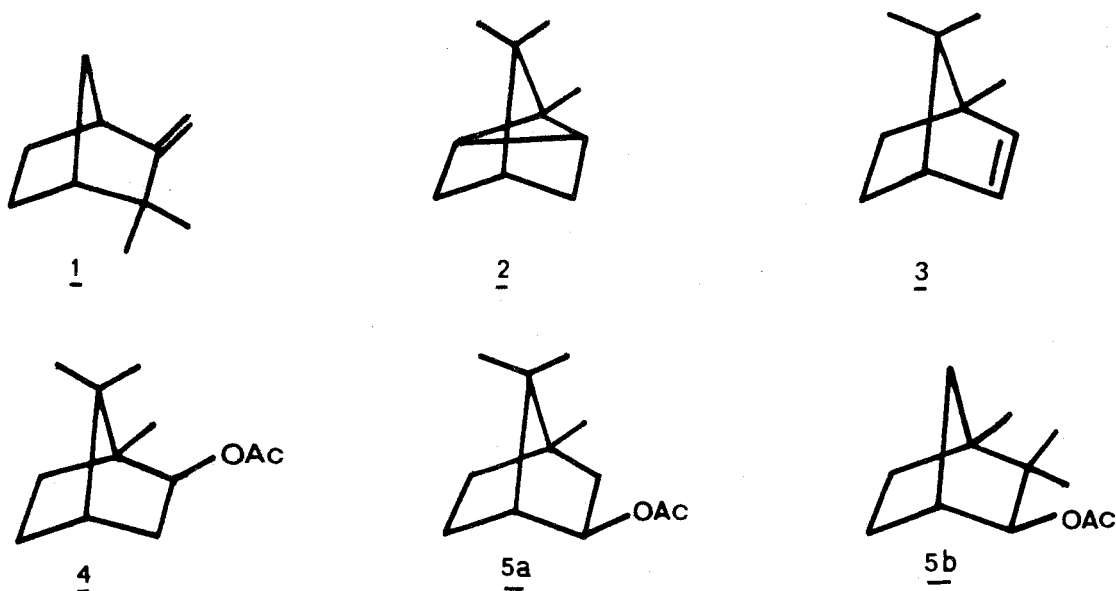
La conversion catalytique des terpènes bicycliques en phase vapeur sur un catalyseur acide supporté^{(1) (2)} n'a pas été retenue car c'est une réaction complexe conduisant à la formation d'hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques ; la fraction éthylénique est d'ailleurs essentiellement composée de produits d'agrandissement de cycle : diméthyl bicyclo (3.3.0) octènes et méthylhexahydroindènes.

De même, le réacteur catalytique chromatographique de Kokes, Tobin et Emmet⁽³⁾ employé par Guisnet et Maurel⁽⁴⁾ pour le couple camphène, 1 - tricyclène, 2 avec un catalyseur au cobalt supporté par de l'alumine n'a pu être utilisé vu les conditions expérimentales de température (250°C)

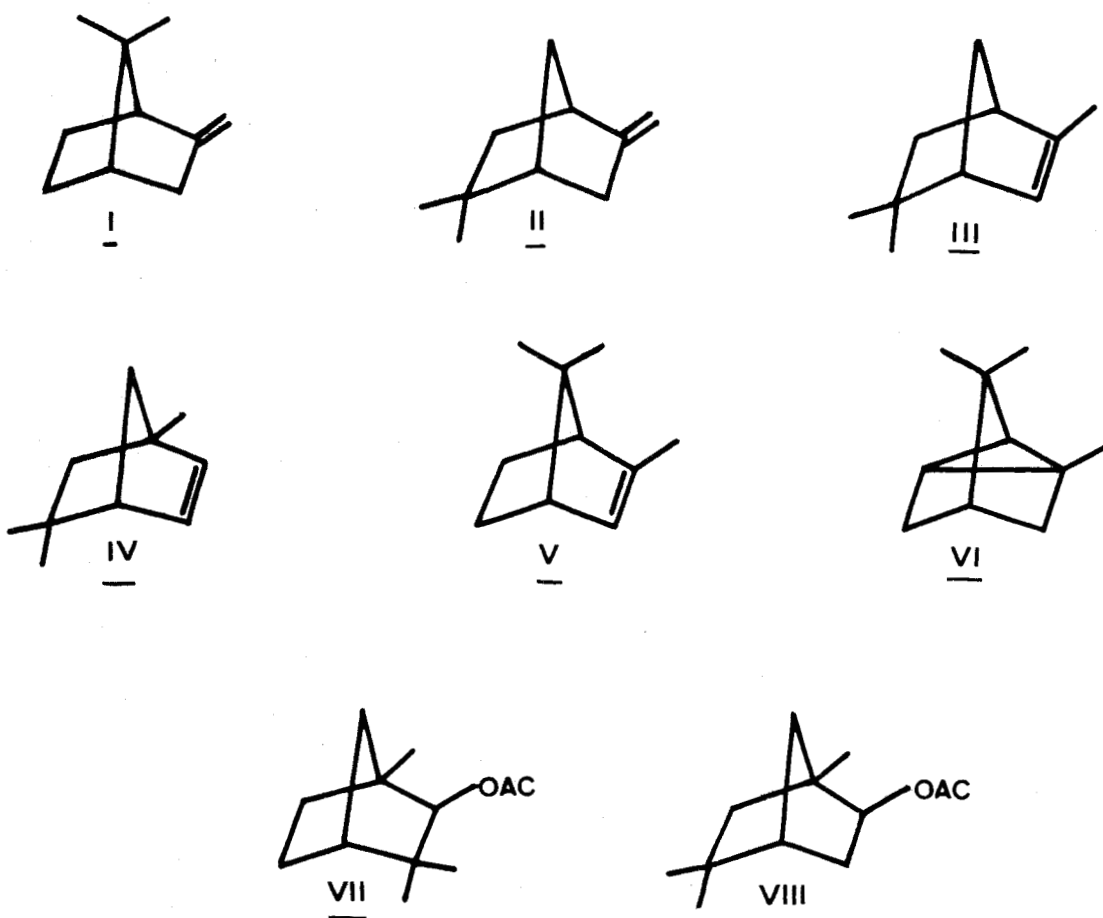
D'autre part, l'isomérisation d'hydrocarbures éthyléniques en phase homogène, à basse température, sur des catalyseurs trop acides (H_2SO_4 ; $AlCl_3$...) provoque l'apparition fréquente de réactions secondaires irréversibles (craquage, polymérisation, transfert d'hydrogène) qui conduisent à des équilibres cinétiques différents des équilibres thermodynamiques.

L'absence de réactions parasites secondaires irréversibles a permis d'envisager l'étude de l'hydratation des oléfines terpéniques par des solutions acides du type Bertram et Walbaum⁽⁵⁾. En effet Toivonen, travaillant sur un mélange de fenchènes, provenant de la déshydratation de l'isofenchol, a montré que la réaction était équilibrée et conduisait à un mélange d'acétates d' α et de β fenchyle et de fenchènes isomères, de composition constante⁽⁶⁾.

Dans la série du camphène, 1, afin de déterminer, les équilibres entre les isomères de position, nous avons donc entrepris l'étude de l'acétoxylation des oléfines bicycliques suivantes : camphène, 1, tricyclène, 2 et bornylène, 3 et l'étude de la solvolysse des acétates correspondants : acétate d'isobornyle, 4, acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane, 5a, et acétoxy-3 triméthyl-1,2,2 bicyclo (2.2.1)heptane, 5b



En série fenchénique, l'acétoxylation de l' α fenchène, I, du β fenchène, II, du γ fenchène, III, du δ fenchène, IV, du ξ fenchène, V et du cyclofenchène, VI, ainsi que la solvolysse des esters en $C_{12}H_{20}O_2$ tels que l'acétate de β fenchyle, VII et l'acétate d' α isofenchyle, VIII, ont été effectuées.



On a ainsi pu s'assurer que les équilibres entre isomères en $C_{10}H_{16}$ étaient atteints à la fois par excès et par défaut car les compositions à l'équilibre ont été obtenues en partant d'hydrocarbures et d'esters purs.

Cette méthode a permis la détermination des constantes d'équilibre partiel et le calcul des variations d'enthalpie et d'énergie d'activation. Ceci nous a amené à préciser le mécanisme réactionnel de l'acétoxylation des terpènes bicycliques et de la solvolysse des acétates en $C_{12}H_{20}O_2$.

ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE
DANS LA SERIE DU CAMPHENE

PREPARATION DES HYDROCARBURES

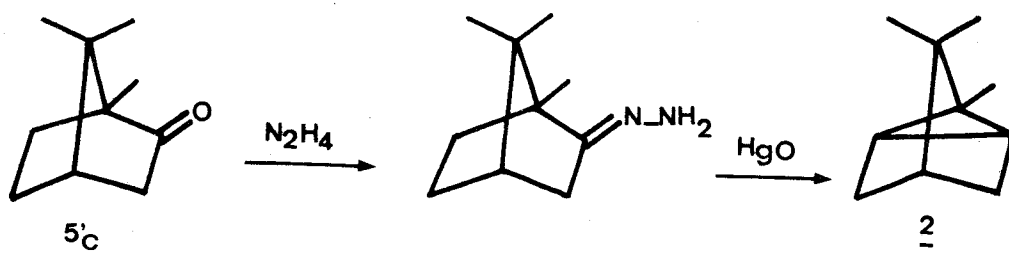
1) Préparation du camphène, 1

Un échantillon commercial de camphène, 1 contenant environ 20 % de tricyclène, 2 est purifié par distillation sur une colonne à garnissage suivie d'une chromatographie en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent (5 %) et éluée par de l'éther de pétrole.

2) Préparation du tricyclène, 2

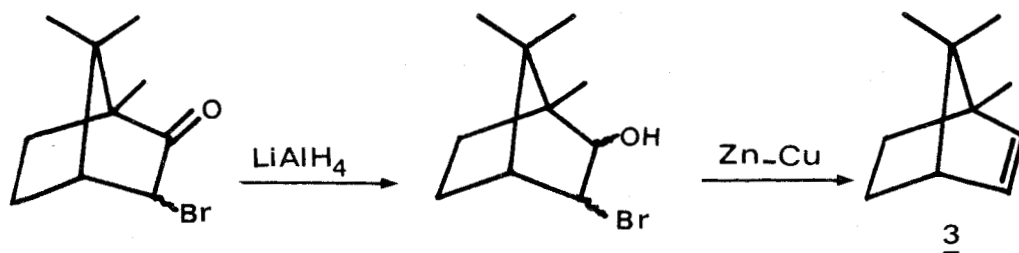
La synthèse du tricyclène, 2 s'effectue à partir de celle du camphre, 5'c (7).

Cette cétone traitée par de l'hydrazine conduit à une hydrazone que l'on oxyde ensuite par l'oxyde de mercure. L'hydrocarbure saturé est obtenu avec une pureté supérieure à 99 %.



3) Préparation du bornylène, 3

Le bornylène, 3 est préparé à partir du bromure de camphre. L'action de LiAlH₄ sur ce dernier le réduit en un mélange de bromhydrines épimères qui donne l'oléfine 3 par action du couple Zn - Cu de GLADSTONE et TRIBE en solution alcoolique (8).



Ces trois hydrocarbures solides 1, 2 et 3 ont tous été recristallisés plusieurs fois de façon à amener leur pureté au voisinage de 100 %.

IDENTIFICATION DES PRODUITS D'ACETOXYLATION

Quelque soit l'hydrocarbure de départ, 1, 2 ou 3 leur acétoxylation donne, dans les mêmes conditions expérimentales, un mélange de produits qualitativement identique. Ainsi le bornylène, 3 traité à 100°C dans une solution de Bertram et Walbaum conduit à la formation d'un mélange complexe d'hydrocarbures isomères et d'acétates qui, après traitement habituel, sont facilement séparables.

Par distillation sous pression normale on obtient une fraction légère dont l'analyse par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire garnie de squalane révèle uniquement la présence de 3 hydrocarbures.

Une distillation sous vide conduit ensuite à un mélange de 3 acétates dont l'analyse s'effectue par CPV sur colonne capillaire garnie de polypropylène glycol.

1) Identification des hydrocarbures

La fraction légère obtenue par distillation est formée de camphène, 1, de tricyclène, 2 et de bornylène, 3. Ces trois isomères sont identifiés, après séparation par CPV préparative, par comparaison de leurs spectres IR et de RMN avec ceux d'échantillons authentiques.

2) Identification des acétates

Les proportions respectives des 3 acétates 4, 5a et 5b obtenus dans la seconde fraction du distillat sont égales à 53, 11 et 36 %.

a) Acétate 4

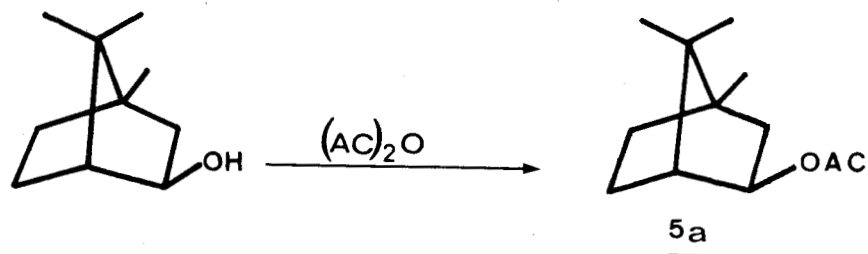
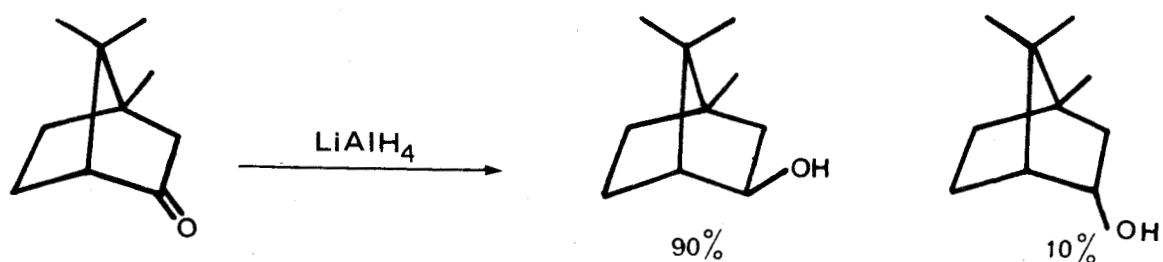
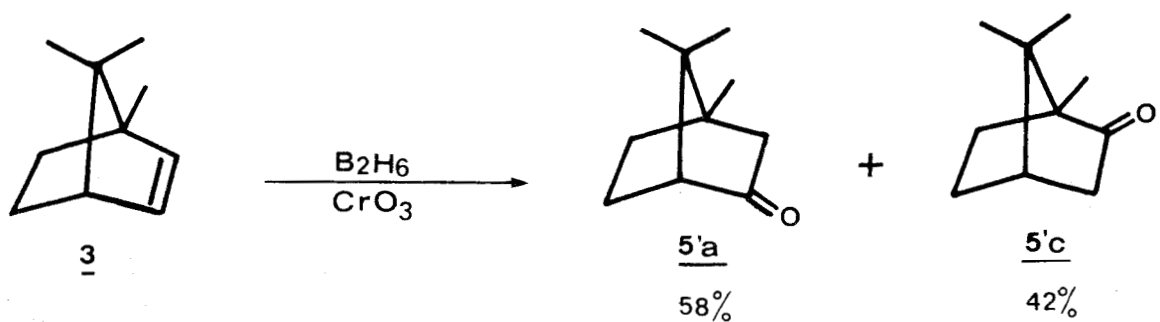
L'ester 4, a même temps de rétention chromatographique sur plusieurs colonnes capillaires que l'acétate d'isobornyle, 4. Il est facilement isolable du mélange d'acétates par CPV préparative sur colonne de diéthylène glycol portée à 170°C, et ses caractéristiques spectrales sont identiques à celles de l'acétate d'isobornyle.

b) Acétate 5a et 5b

L'analyse du mélange restant d'acétates par CPV sur plusieurs colonnes capillaires indique la présence de 2 esters, 5a et 5b.

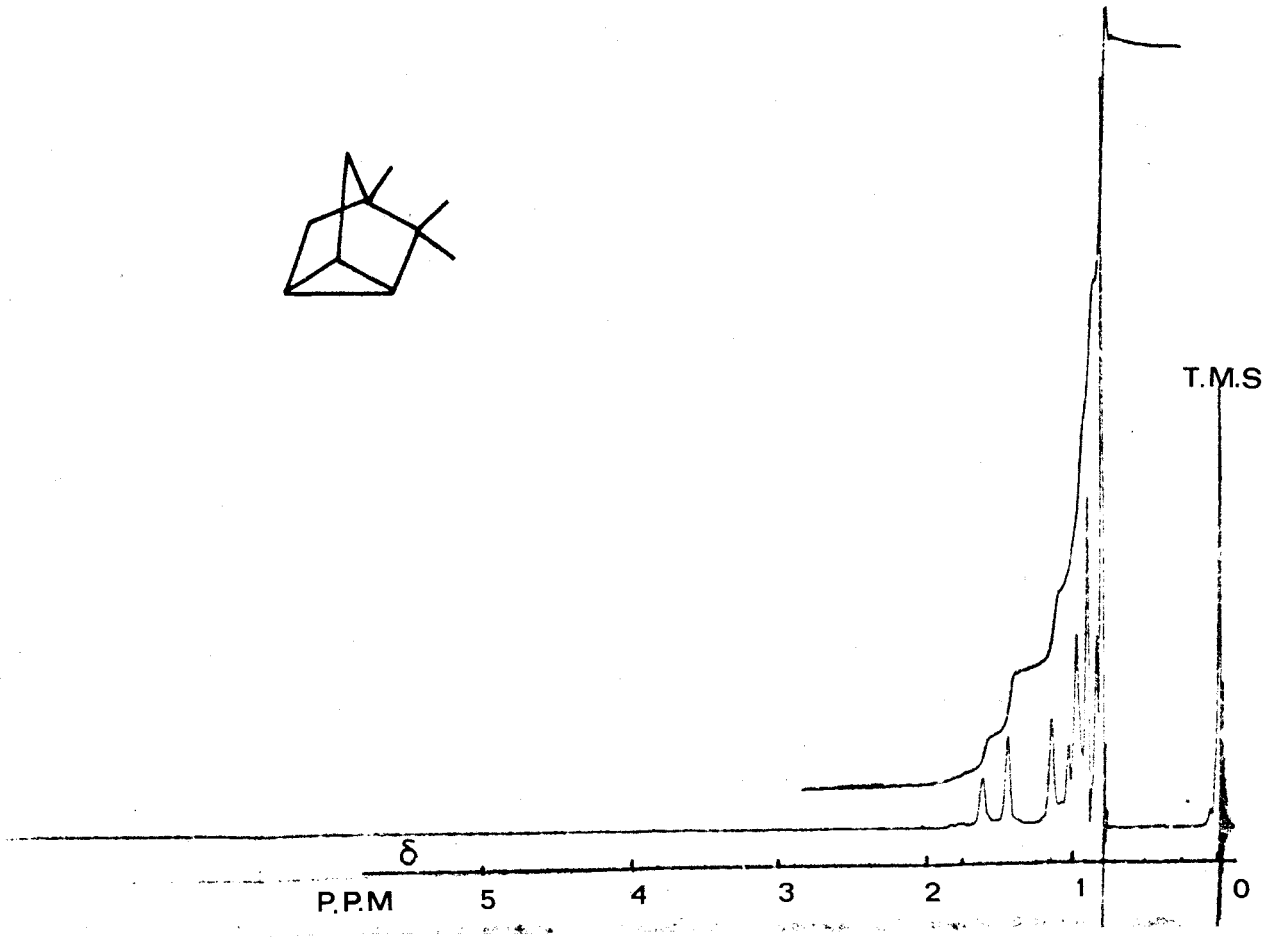
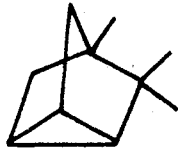
L'acétate 5a, a même temps de rétention que l'exo acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane synthétisé à partir du bornylène, 3.

Une hydroboration oxydante effectuée sur le bornylène, 3 conduit en effet à un mélange de cétones isomères 5'a et 5'c que l'on peut fractionner par chromatographie en phase liquide sur une silice éluée par un mélange : éther de pétrole - éther éthylique 75/25. L'isomère 5'a, peut ainsi être obtenu avec une excellente pureté. La réduction de cette cétone par LiAlH_4 donne l'épi-bornéol que l'on transforme aisément en exo acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane par action de l'anhydride acétique.

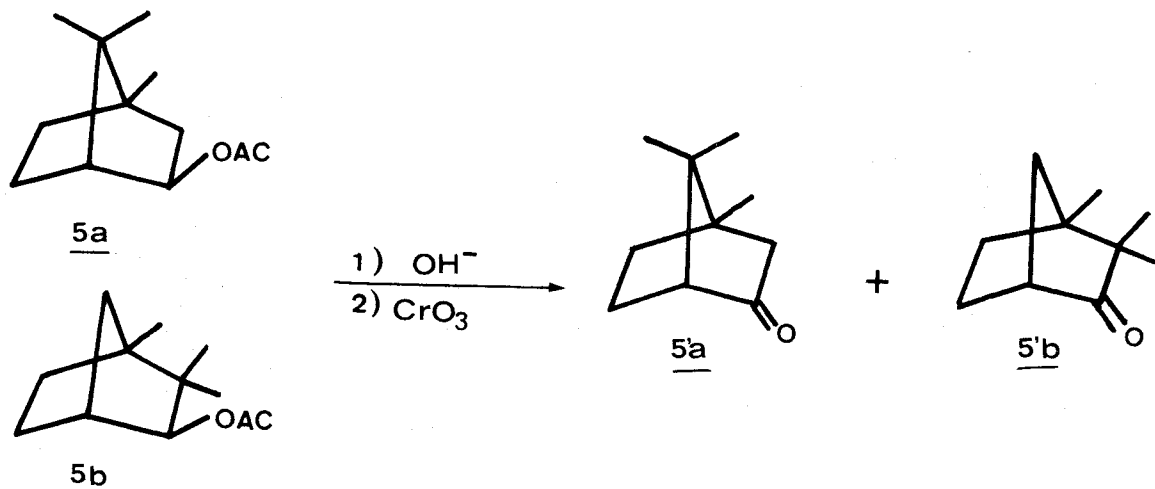


Un bon fractionnement des acétates 5a et 5b s'étant avéré impossible par CPV préparative sur un bon nombre de colonnes, une identification par voie chimique de ces esters a donc été entreprise.

La saponification du mélange 5a (24 %) et 5b (76 %) par la potasse en milieu alcoolique, suivie d'une oxydation chromique donne deux cétones 5'a et 5'b. La cétone 5'a a même temps de rétention chromatographique qu'un échantillon d'épicamphre.

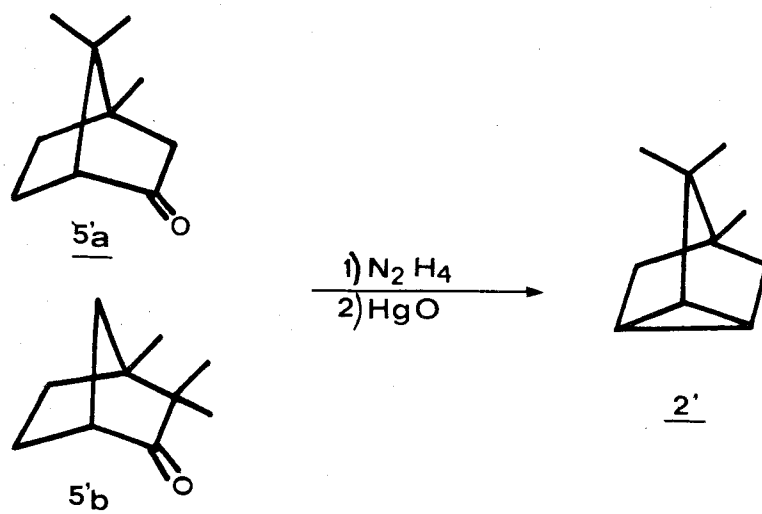


BUS
LILLE

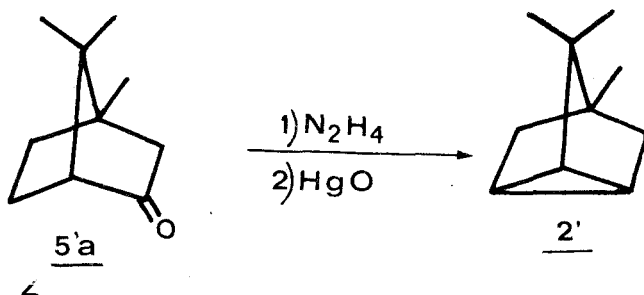


Le spectre de RMN du mélange des cétones 5'a et 5'b indique en outre la présence d'un groupement gem-diméthyle et celle d'un groupe méthyle en tête de pont.

Ce mélange cétonique 5'a, 5'b traité par l'hydrazine conduit à des hydrazones dont l'oxydation par HgO fournit un seul hydrocarbure saturé, 2'.



Les spectres de celui-ci sont identiques à ceux d'un échantillon d'isotricyclène, 2' préparé à partir de l'épicamphre 5'a selon un mode opératoire analogue à celui employé lors de la synthèse du tricyclène à partir du camphre.



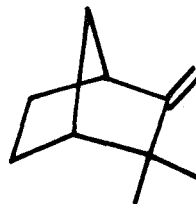
Par suite, la cétone 5'a a été identifiée comme étant l'épicamphre, la cétone 5'b comme étant la méthyl-4 camphénilone. Ces cétones étant les seules cétones bicycliques (2.2.1) heptaniques qui, possédant un groupement gem-diméthyle et un groupe méthyle en tête de pont, peuvent donner l'isotricyclène, 2'.

L'acétate 5a serait donc l'exo acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane et l'acétate 5b, l'acétoxy-3 triméthyl-1,2,2 bicyclo (2.2.1) heptane. La stéréochimie de l'ester 5b n'a pas été étudiée, mais on peut penser par analogie à celle des acétates 4 et 5a que le produit 5b correspond à l'isomère exo.

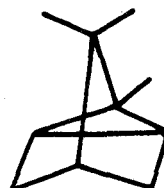
3) Conclusion

Les produits finalement identifiés sont donc :

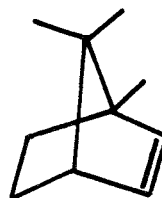
le camphène, 1



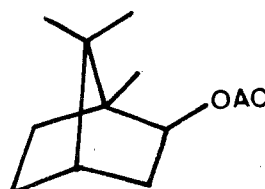
le tricyclène, 2



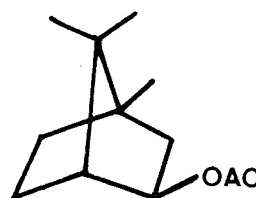
le bornylène, 3



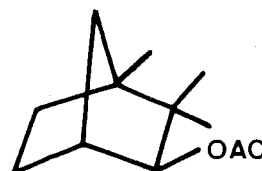
l'acétate d'isobornyle, 4



l'exo acétoxy-3 triméthyl-1,7,7
bicyclo (2.2.1) heptane, 5a



l'exo acétoxy-3 triméthyl-1,2,2
bicyclo (2.2.1) heptane, 5b



I - ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'étude à différentes températures de l'acétoxylation de chaque hydrocarbure et de l'acétolyse de chaque acétate dissous dans du décane est faite dans une solution acide de Bertram et Walbaum.

Des prises d'essais périodiques, lavées par une solution alcaline puis à l'eau sont analysées, après séchage sur sulfate de magnésium, par chromatographie en phase vapeur sur une colonne capillaire garnie de polypropylène glycol.

Les courbes teneur en produit en fonction du temps sont ensuite exploitées.

Acétoxylation des hydrocarbures

L'acétoxylation du camphène, 1, du tricyclène, 2 et du bornylène, 3, a été réalisée, à différentes températures dans les conditions expérimentales suivantes : 12 g d'hydrocarbure dissous dans 12 g de décane sont traités par 30 g d'acide acétique additionné de 0,35 g d'une solution d'acide sulfurique à 50%.

Nous avons représenté sur les figures n° 1, 2 et 3 la courbe d'évolution des produits en fonction du temps pour chaque hydrocarbure à la température de 100°C.

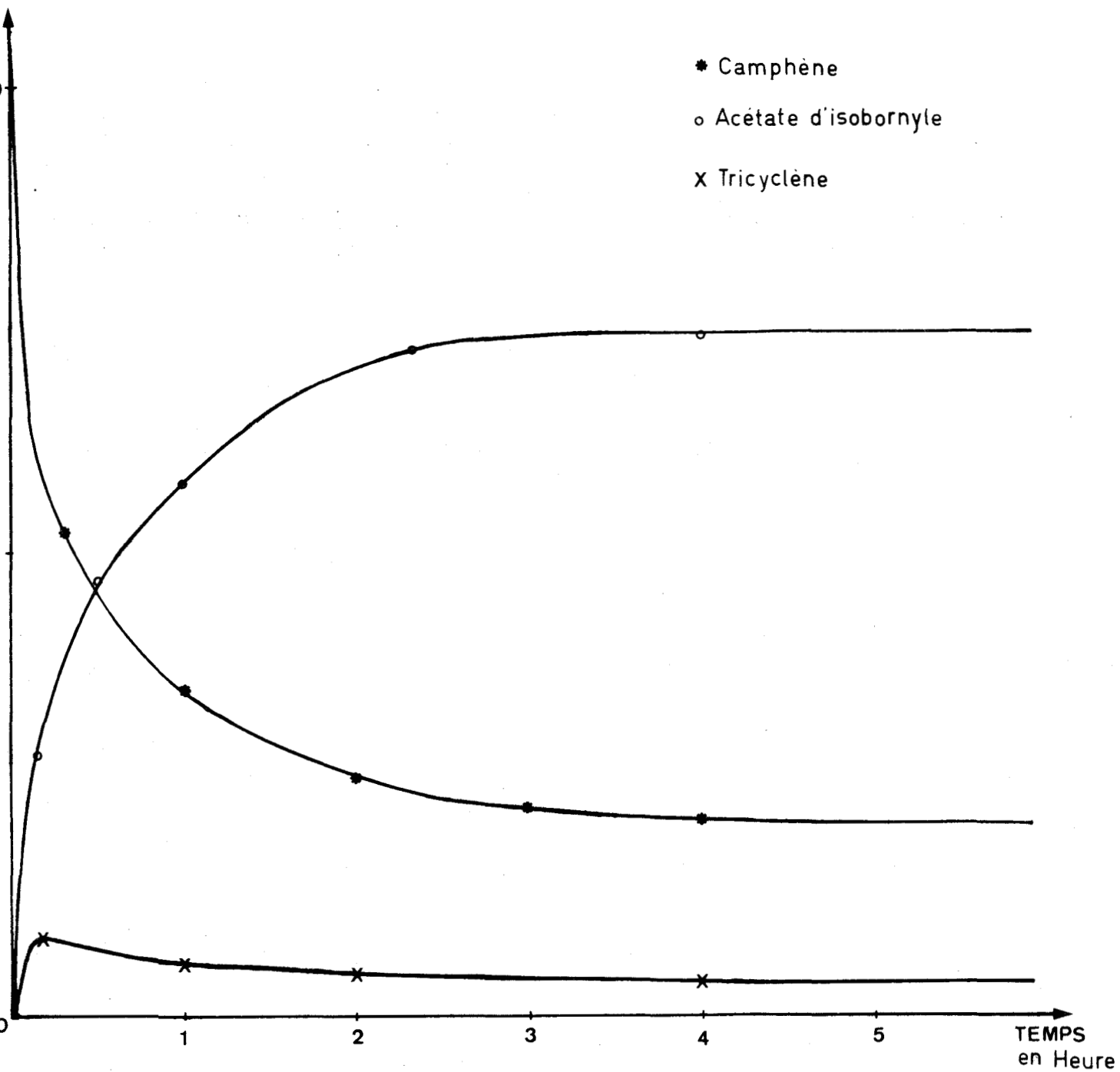


Fig. 1

Acétoxylation du Camphène à 100°C



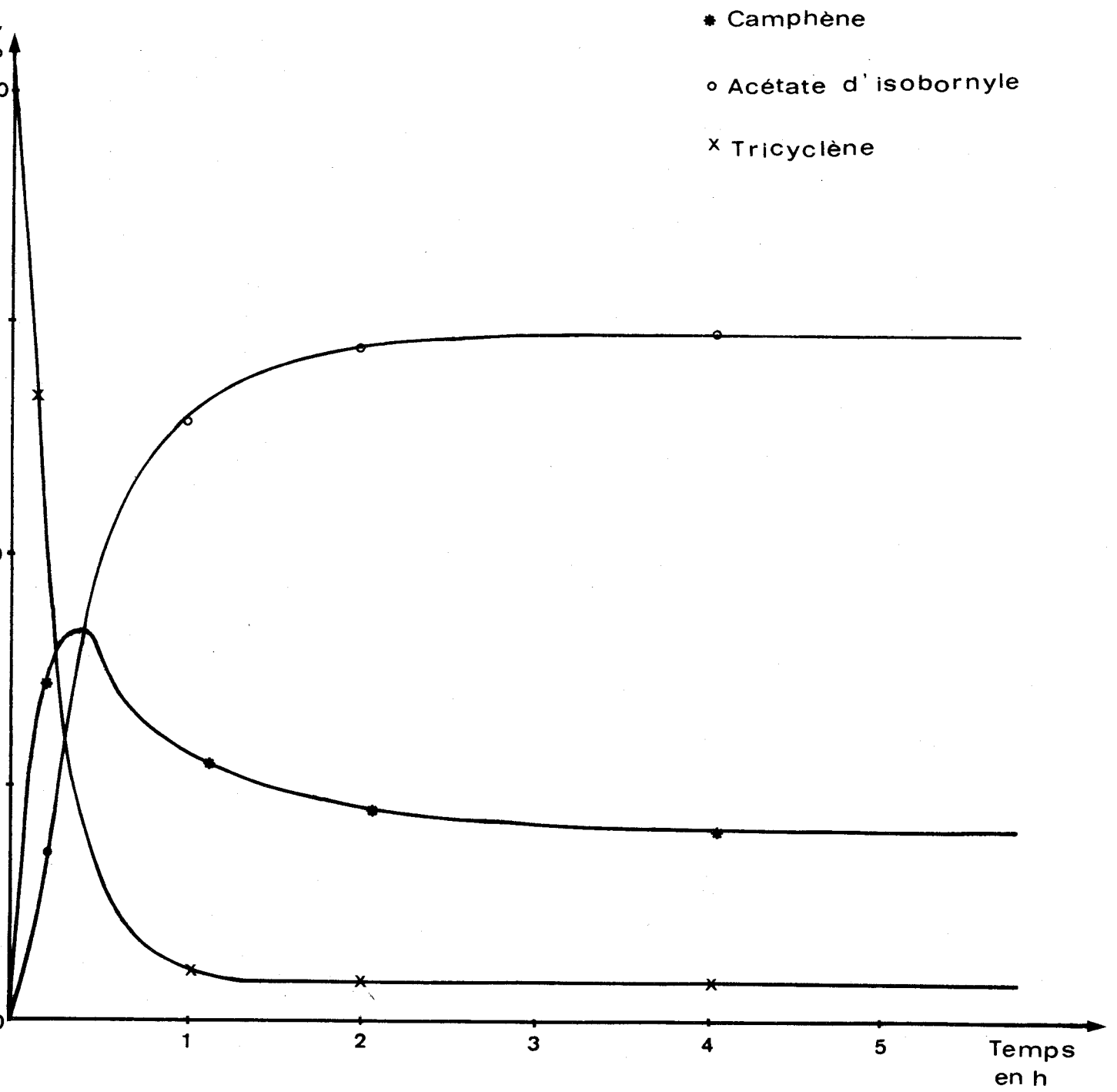


Fig. 2



Acétoxylation du Tricyclène à 100°C

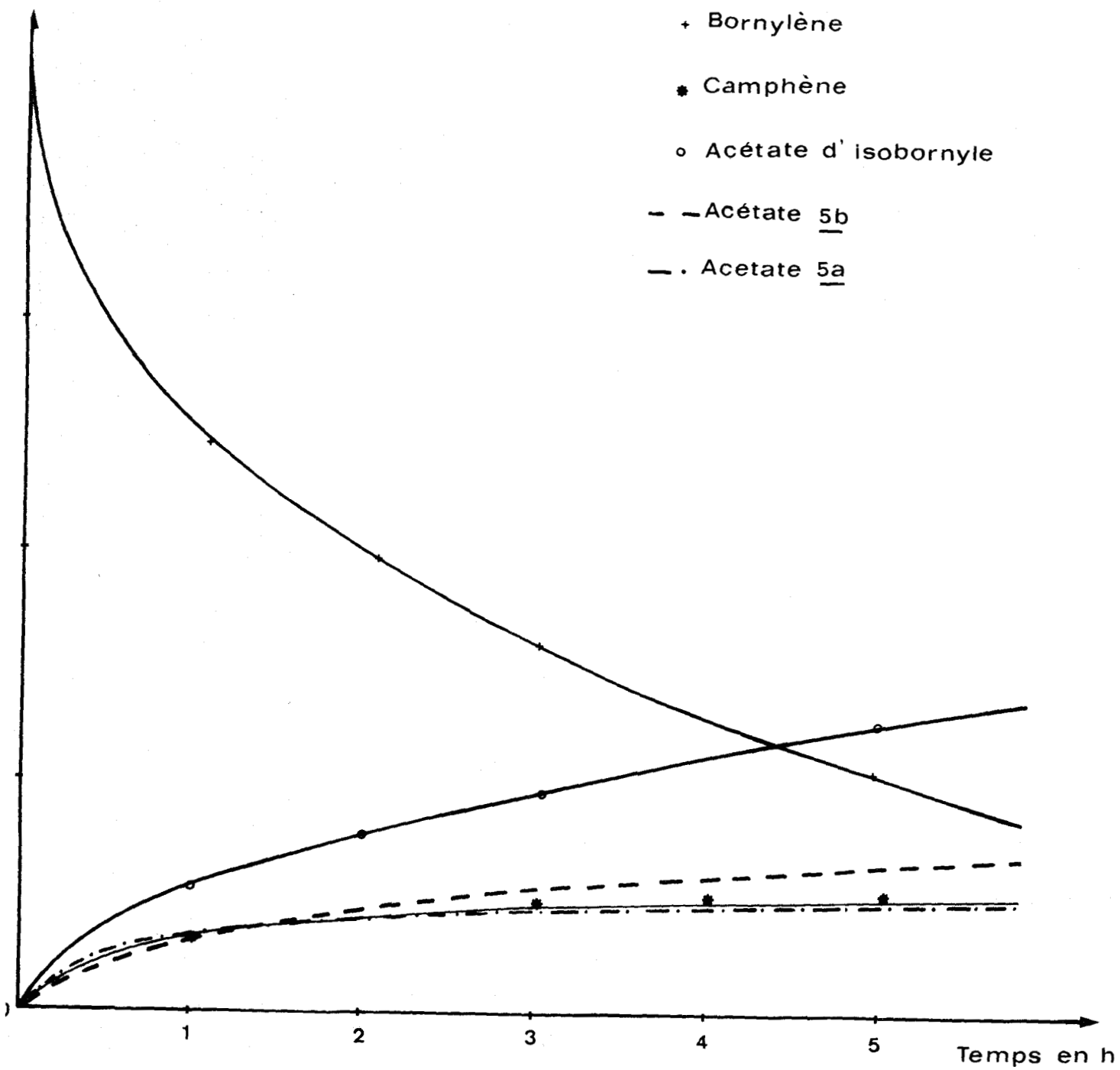


Fig. 3

Acétoxylation du Bornylène à 100°C



Les tableaux I et II indiquent à différentes températures les teneurs à l'équilibre du camphène et du tricyclène.

Tableau I

Température	50	60	80	90	100	110	120
% camphène <u>1</u>	6,9	9,4	14,5	17,0	21,4	25,8	32,1

Tableau II

Température	50	60	80	90	100	110	120
% tricyclène, <u>2</u>	1,1	1,6	2,5	3,0	3,8	4,7	5,9

Solvolyse de l'acétate d'isobornyle

La solvolyse de l'acétate d'isobornyle a été effectuée dans des conditions expérimentales analogues à celles de l'acétoxylation des hydrocarbures, 1, 2, 3.

La figure 4 illustre les résultats obtenus à la température de 100°C.

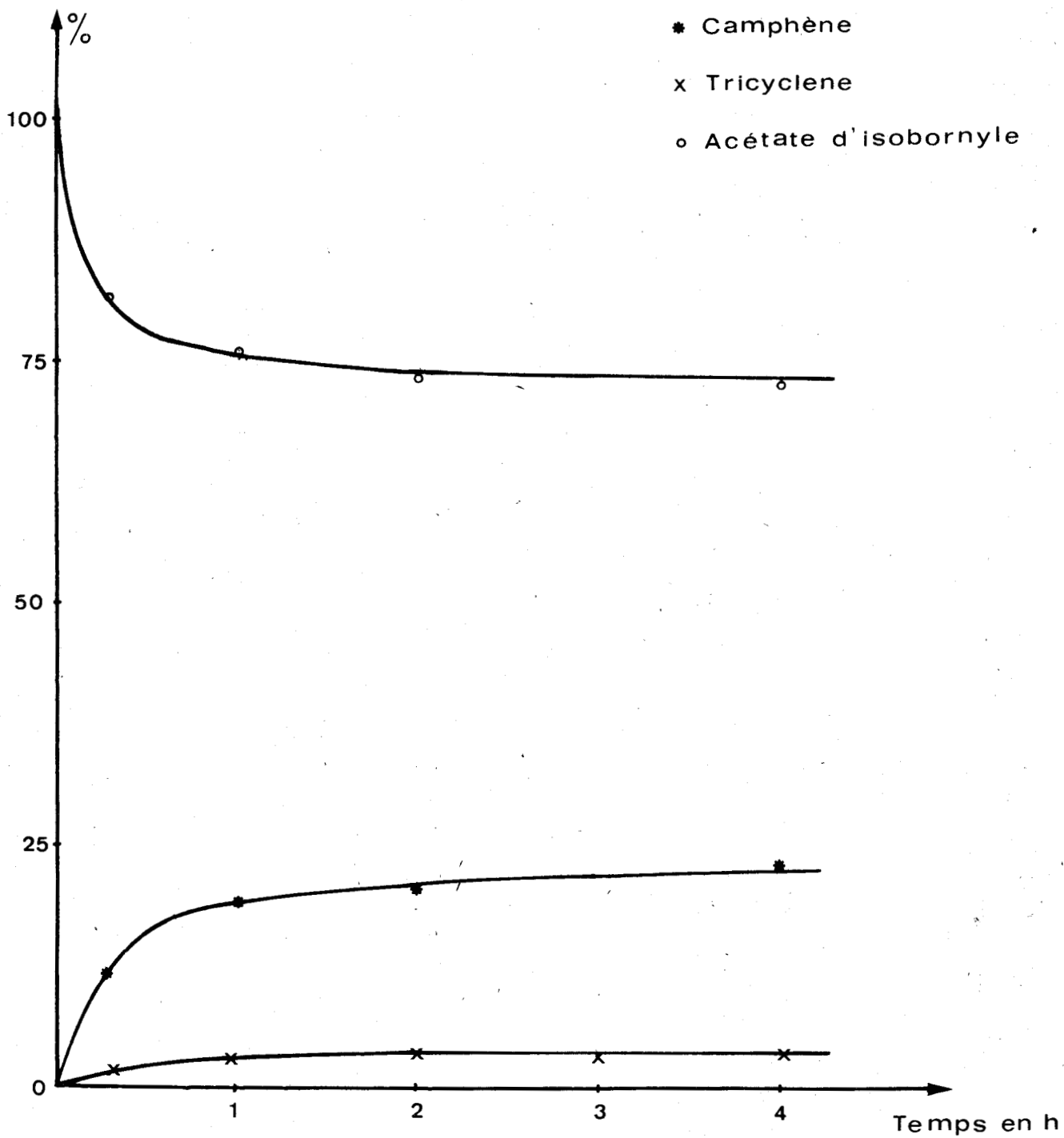


Fig. 4

Acétolyse de l'acétate d'isobornyle à 100°C



Le tableau III rassemble les pourcentages à l'équilibre en acétate d'isobornyle à différentes températures.

Tableau III

Température	50	60	80	90	100	110	120
% d'acétate d'isobornyle	92	89	83	79,9	74,6	69,5	62

Le tableau IV regroupe les compositions finales des mélanges obtenus lorsque l'un des hydrocarbures ou acétates est traitée à 100°C par une solution de Bertram et Walbaum, dans les conditions de concentration déjà indiquées.

Tableau IV

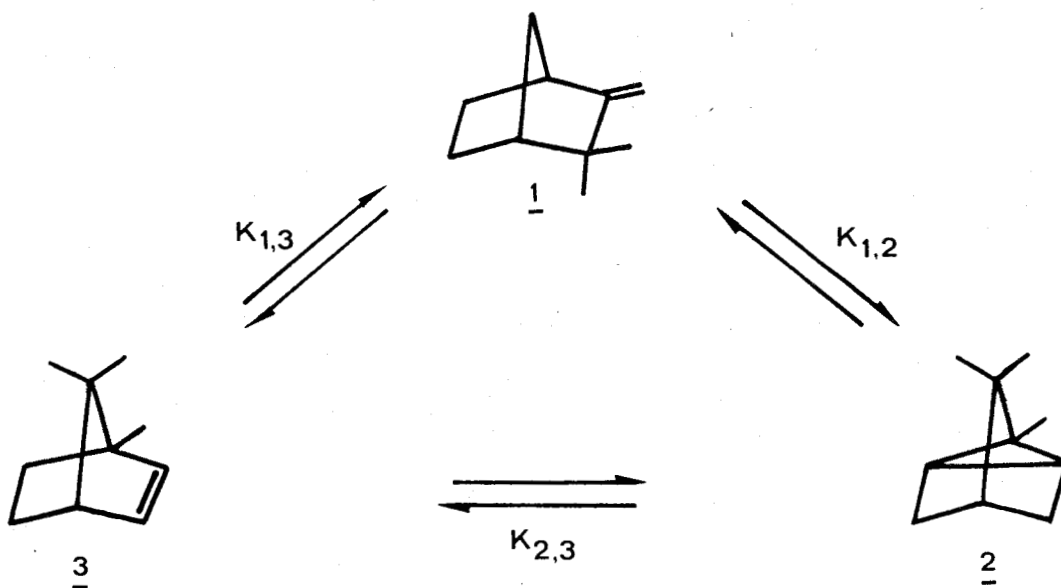
Acétoxy- lation ou Acétolyse de	Produits	1	2	3	4	5a	5b
1		21,7	3,8	ε	74,5	ε	ε
2		21,4	3,7	ε	74,8	ε	ε
3		12,4	2,2	ε	45,3	9,6	30,4
4		21,5	3,8	ε	74,6	ε	ε
5		ε	ε	ε	ε	23,3	73,7

Détermination des constantes d'équilibre

La connaissance de la composition à l'équilibre en hydrocarbures 1, 2, 3 établie de 50° à 120°C permet le calcul de la constante d'équilibre $K_{1,2}$ relative aux concentrations des hydrocarbures 1 et 2

$$K_{1,2} = \frac{[2]}{[1]} \quad , \quad [1] \rightleftharpoons [2]$$

La précision des dosages chromatographiques (1%) étant du même ordre de grandeur que la proportion relative du bornylène 3 par rapport au camphène, 1, à l'équilibre, il a par suite été impossible d'évaluer les constantes $K_{1,3}$ et $K_{2,3}$ relatives aux couples 1 \rightleftharpoons 3 et 2 \rightleftharpoons 3



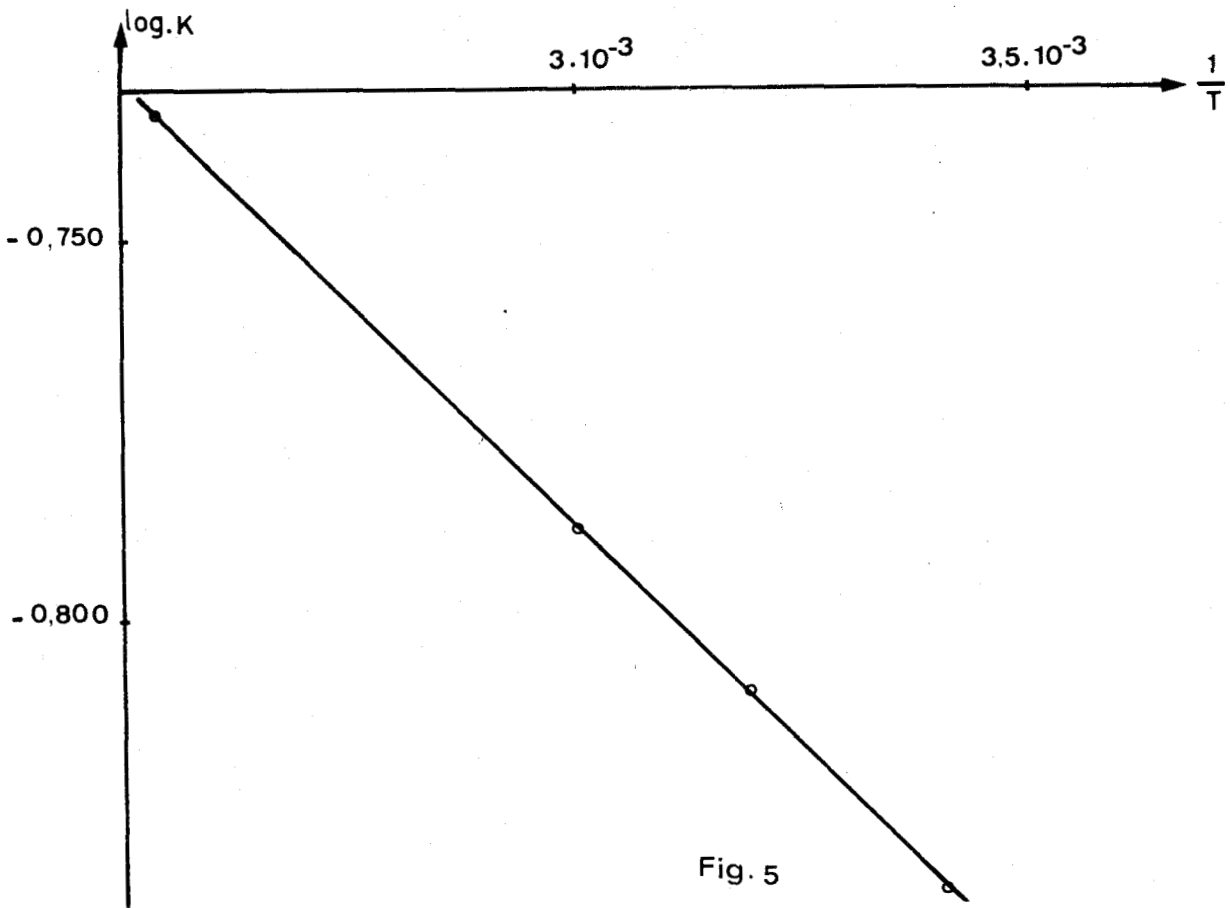
Le tableau V, ci-dessous, montre que la constante d'équilibre $K_{1,2}$ est invariante quelque soit l'hydrocarbure ou l'acétate de départ.

Tableau V

Acétoxylation ou acéto- lyse de T°	1	2	3	4
120	0,185	0,185	0,184	0,185
100	0,177	0,178	0,177	0,178
90	0,173	0,173	0,174	0,173
80	0,168	0,168	0,168	0,169
60	0,163	0,163	0,163	0,164
50	0,159	0,158	0,158	0,159
40	0,155	0,156	0,154	0,155
30	0,151	0,152	0,151	0,150
20	0,147	0,146	0,146	0,146

Cet ensemble de valeurs conduit à un graphe d'Arrhénius $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui est une droite (fig. 5)





La pente m de cette droite permet le calcul de la variation d'enthalpie standard de l'isomérisation camphène 1 \rightleftharpoons tricyclène 2 à l'aide de l'isobare de Van't Hoff.

$$\log K = - \frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \text{Cte} \qquad - \frac{\Delta H^\circ}{2,3 R} = m$$

$$m = - 109,1 \text{ } ^\circ\text{K mole}^{-1} \qquad \Delta H^\circ = 500 \text{ cal/mole}$$

Dans l'intervalle de température étudié la réaction d'isomérisation est donc pratiquement athermique.

La variation d'entropie standard ΔS° peut de plus être chiffrée :

$$\Delta G^\circ = - RT \text{ Log } K_{1,2} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ + RT \text{ Log } K_{1,2}}{T}$$

à 25°C $\qquad T = 298^\circ\text{K} \qquad K_{1,2} = 0,149 \qquad \Delta H^\circ = 500 \text{ cal mole}^{-1}$

$$\Delta S^\circ = - 2,1 \text{ cal/mole}^\circ$$

L'entropie standard du tricyclène, 2 est donc plus faible que celle du camphène, 1. Ceci peut s'expliquer par le fait que les atomes de carbone de l'hydrocarbure, 2 ont un nombre d'arrangements géométriques moins importants que ceux de l'oléfine, 1. La liaison des atomes en trois cycles dans le tricyclène au lieu de deux dans le camphène réduit en effet considérablement leur liberté.

ETUDE CINETIQUE

1. Energie d'activation apparente

Si l'équilibre est peu affecté par les variations de température, il n'en est pas de même de la cinétique des transformations.

Les résultats rassemblés dans le tableau VI montrent clairement l'évolution des vitesses initiales de disparition V_0 des différents hydrocarbures 1, 2 et 3 et de l'acétate d'isobornyle, 4 en fonction de la température pour des concentrations en acide identiques.

Tableau VI : Vitesses initiales de disparition des différents produits

T° / V_0 de	1	2	3	4
80	6,21	7,18	0,33	$8,8 \cdot 10^{-2}$
70	2,56	4,35	0,218	$2,84 \cdot 10^{-2}$
60	0,89	2,54	0,129	$7,3 \cdot 10^{-3}$
50	0,78	1,44	0,074	$2 \cdot 10^{-3}$

V_0 exprimée en moles/l.h.

Les graphes d'Arrhénius (fig.6) conduisent pour ces vitesses initiales de disparition V_0 à des énergies d'activation apparentes E dont les valeurs sont reportées dans le tableau VII.

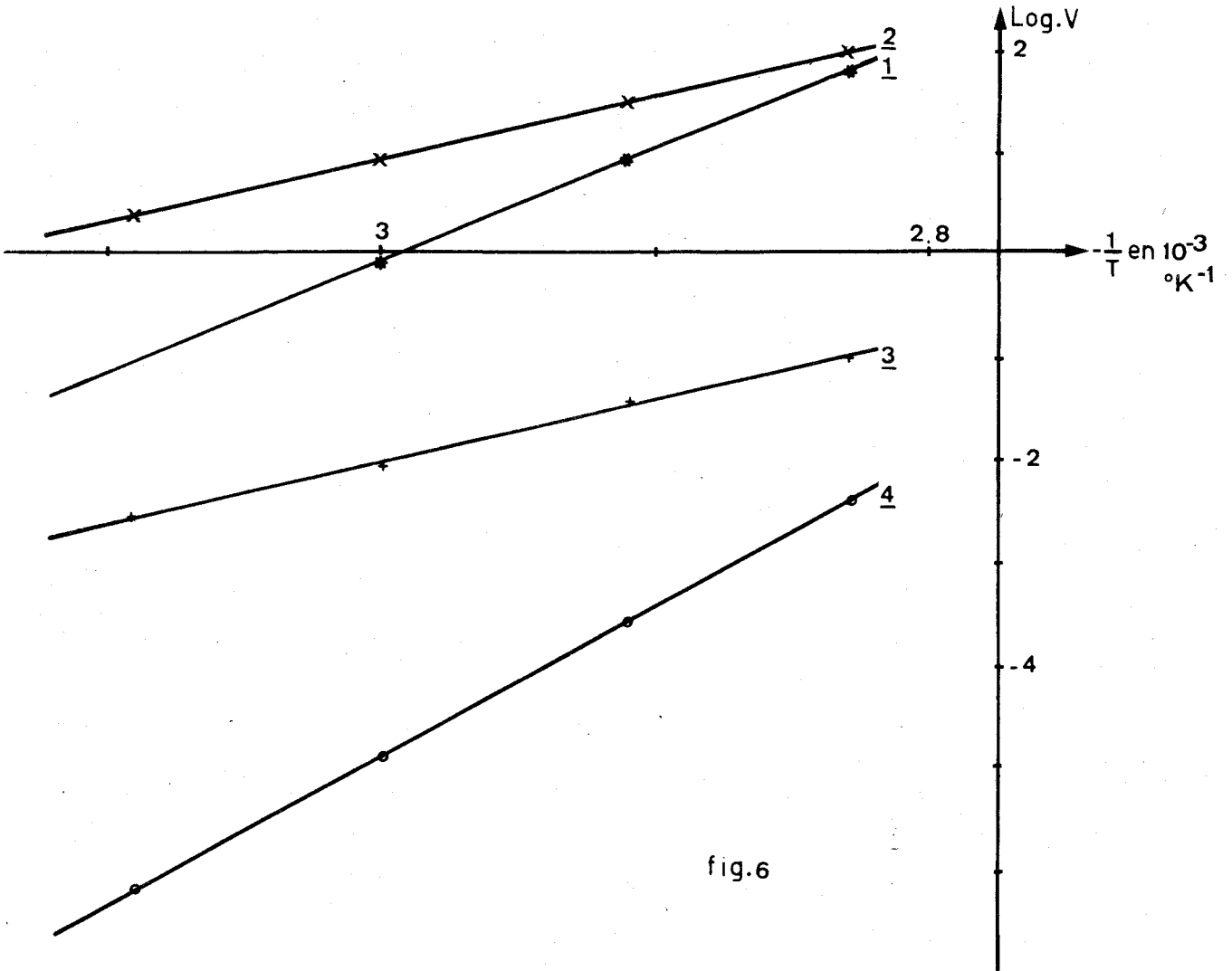


fig.6

Tableau VII : Energie d'activation apparente E

Produits	1	2	3	4
E	22,8	12,2	11,2	28,7

E exprimée en Kcal/mole.



L'acétate d'isobornyle, 4 a donc la plus grande barrière énergétique à vaincre pour se transformer ; le bornylène, 3 la plus faible.

2. Influence de la composition du catalyseur sur Vo

A température constante, les vitesses de disparition V_0 augmentent énormément avec la concentration en acide fort des solutions de Bertram et Walbaum utilisées.

Les figures 7 et 8 illustrent bien ce phénomène pour le camphène, 1 et l'acétate d'isobornyle, 4 à 100°C.

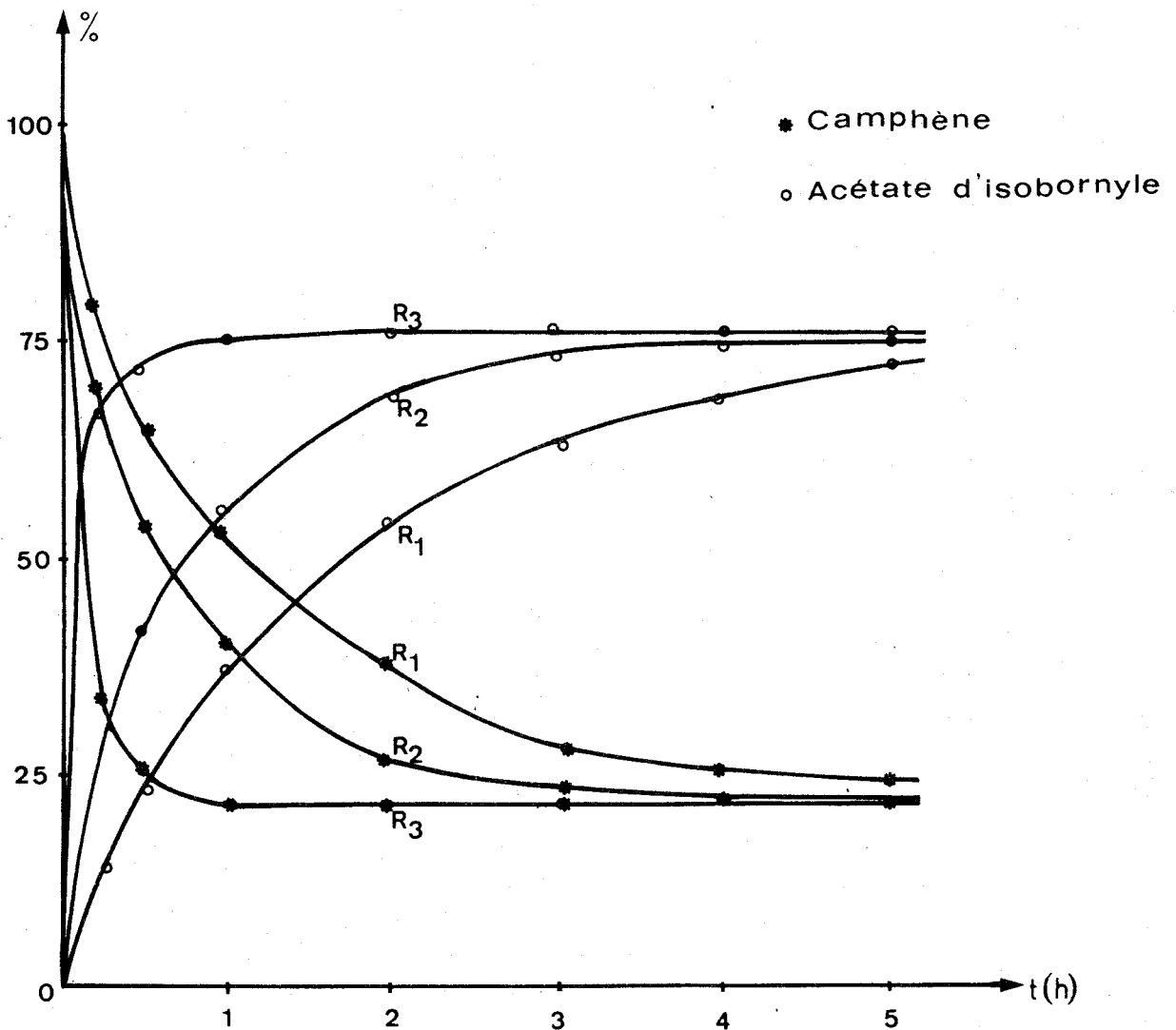


Fig. 7 - Acétoxylation du camphène à 100°C

$$R = \frac{\text{Masse H}_2\text{SO}_4}{\text{Masse AcOH}} \quad R_1 = 5 \cdot 10^{-3} \quad R_2 = 1,17 \cdot 10^{-2} \quad R_3 = 2,34 \cdot 10^{-2}$$

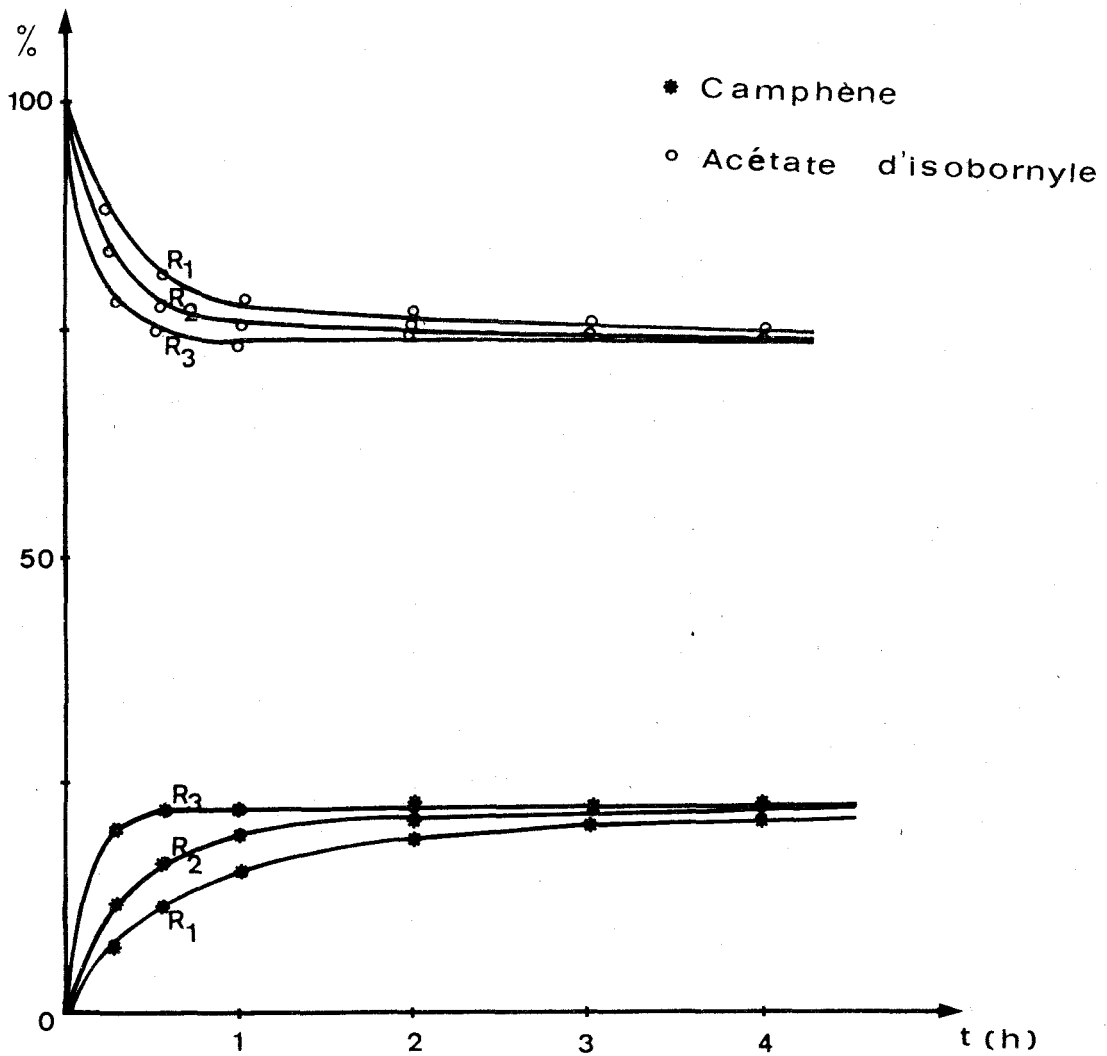


Fig-8 - Acétolyse de l'acétate d'isobornyle à 100°C

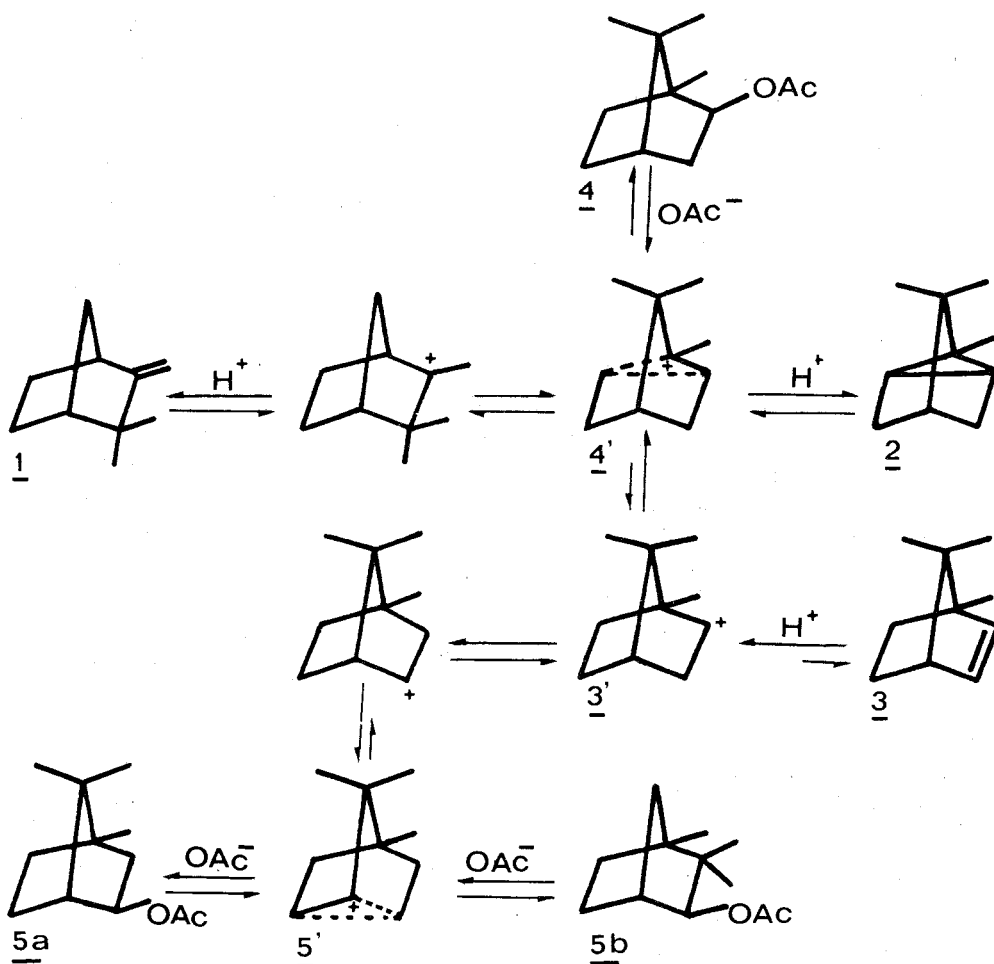
$$R = \frac{\text{Masse H}_2\text{SO}_4}{\text{Masse Ac OH}} \quad R_1 = 5 \cdot 10^{-3} \quad R_2 = 1,17 \cdot 10^{-2} \quad R_3 = 2,34 \cdot 10^{-2}$$

Un compromis doit cependant être trouvé car une trop forte concentration en acide sulfurique entraîne la formation de réactions de polymérisation, qui faussent les pourcentages à l'équilibre. Nous pouvons néanmoins remarquer que pour un rapport pondéral Acide fort/Acide faible égal à $2,34 \cdot 10^{-2}$, l'équilibre est atteint en 30 mn, à 100°C sans apparition de réactions parasites.

3. Mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel faisant intervenir des carbocations tricyclonium paraît possible car il permet d'expliquer à la fois la nature des hydrocarbures et des acétates isolés ainsi que la stéréochimie de ces derniers. Par ailleurs, l'étude cinétique laisse supposer un passage quasi irréversible du carbocation secondaire, 3' à l'ion carbonium non classique 4'

L'ensemble de ces constatations permet donc de proposer le schéma réactionnel suivant.



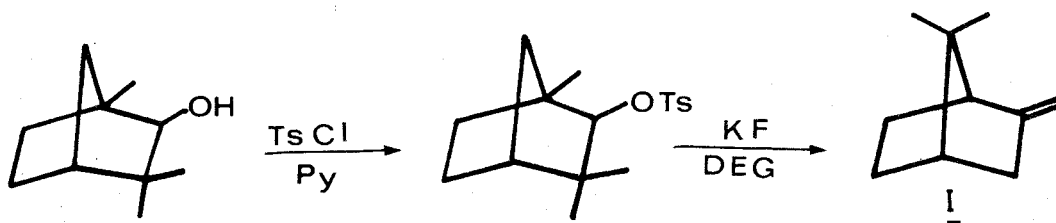
ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE EN SERIE

DES FENCHENES

PREPARATION DES HYDROCARBURES

1) Préparation de l' α fenchène

L' α fenchène, I a été préparé par solvolyse du paratoluène sulfonate d' α fenchyle ⁽⁹⁾. Ce dernier est synthétisé par action du chlorure de paratoluène sulfonyle sur l' α fenchol ⁽¹⁰⁾.



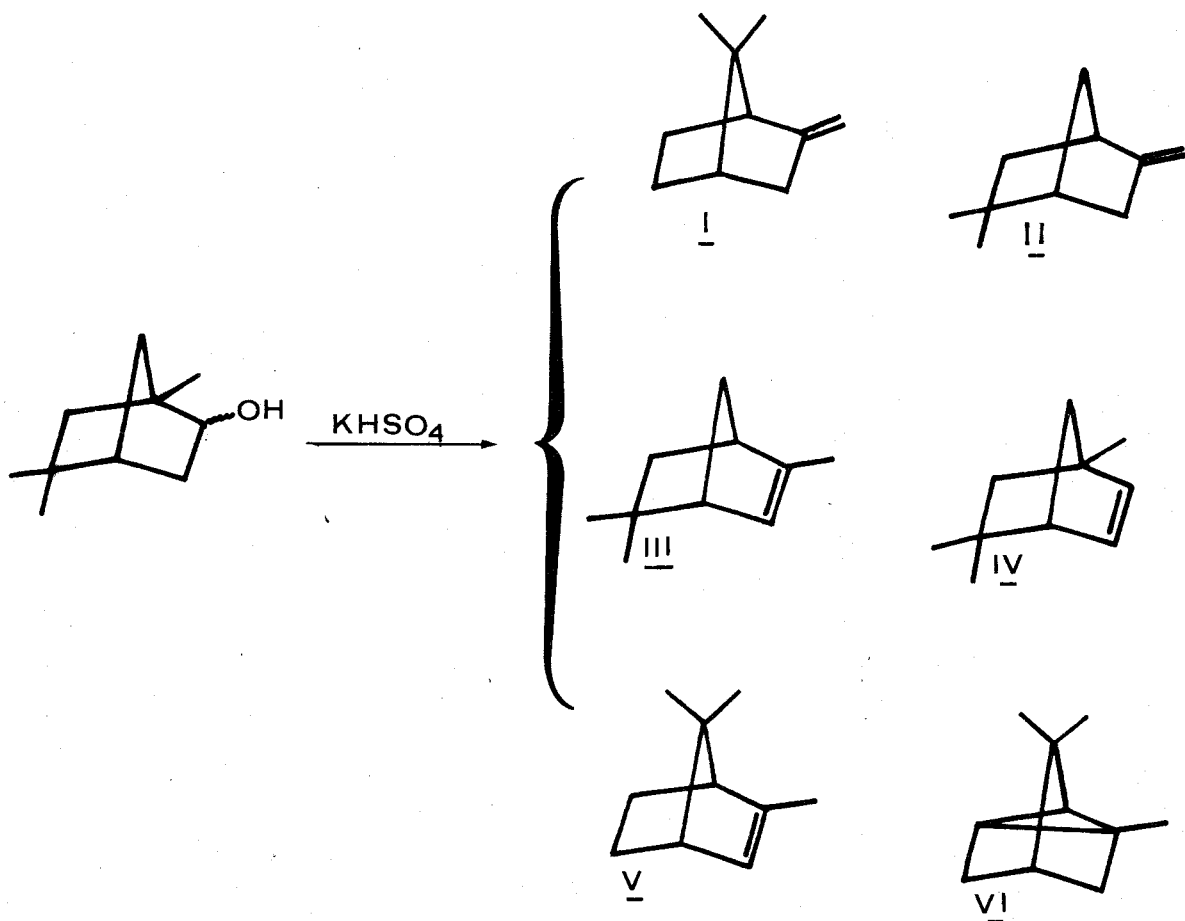
L'oléfine obtenue est pure à 80 %. Elle est accompagnée de deux isomères que nous avons identifiés comme étant :

le ξ fenchène, V : 15 %
et le cyclofenchène, VI : 5 %

Une série de distillations soignées sur colonne Nester-Faust à bande tournante donne l' α fenchène pur à 99 %.

2) Préparation des β , γ et ξ fenchènes

La déshydratation catalytique en phase liquide de l'isofenchol sur sulfate acide de potassium donne un mélange complexe de fenchènes ⁽¹¹⁾.



Les proportions de ces différentes oléfines peuvent varier suivant les conditions opératoires de déshydratation. Pour un taux de déshydratation égal à 70 %, la composition du mélange de fenchènes obtenus était la suivante :

α fenchène, <u>I</u>	:	13 %	γ fenchène, <u>III</u>	}	28 %
β fenchène, <u>II</u>	:	40 %	ξ fenchène, <u>V</u>		
δ fenchène, <u>IV</u>				:	2 %
cyclofenchène, <u>VI</u>				:	16 %

Une série de chromatographies en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent à 20 %, éluée par de l'éther de pétrole progressivement enrichi par de l'éther éthylique permet, la séparation de ces hydrocarbures.

L'ordre d'éluion est le suivant :

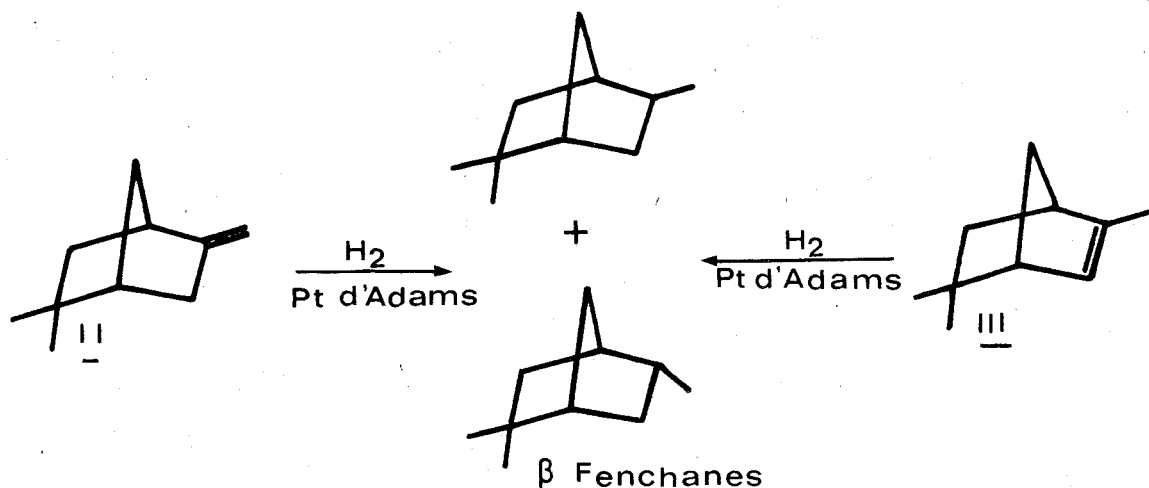
cyclo, ξ, α, β et γ fenchène

Le β fenchène, II ainsi obtenu, de pureté égale à 99 % a été identifié par comparaison de ses spectres IR et de RMN avec ceux d'un échantillon authentique ⁽¹¹⁾.

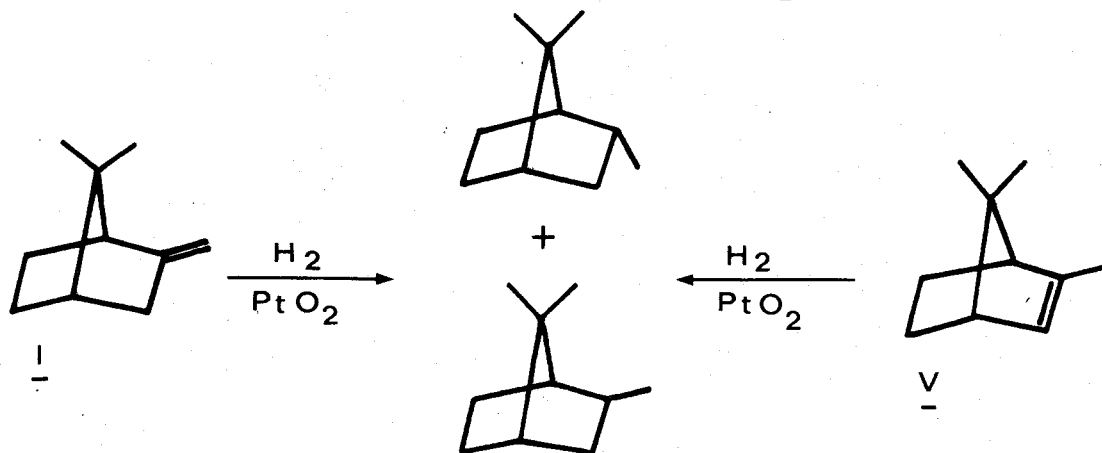
Le ξ et le γ fenchène ont été identifiés de façon analogue ⁽¹¹⁾.

Leur pureté ne peut être déterminée directement par CPV car ils sont inséparables sur la plupart des colonnes capillaires essayées (squalane, PPG, PPE).

Cependant, les produits d'hydrogénation du γ fenchène, III sur platine d'Adams ont mêmes caractéristiques spectrales et même temps de rétention chromatographique sur plusieurs colonnes que les β fenchanes obtenus par hydrogénation du β fenchène, II sur le même catalyseur.



De même les hydrocarbures saturés provenant du ξ fenchène, V ont mêmes propriétés que les α fenchanes obtenus par hydrogénation de l' α fenchène, I sur PtO_2 .



Les fenchanes étant séparables par CPV, la chromatographie des produits d'hydrogénation du γ et du ξ permet donc la connaissance de la pureté de ces deux oléfines.

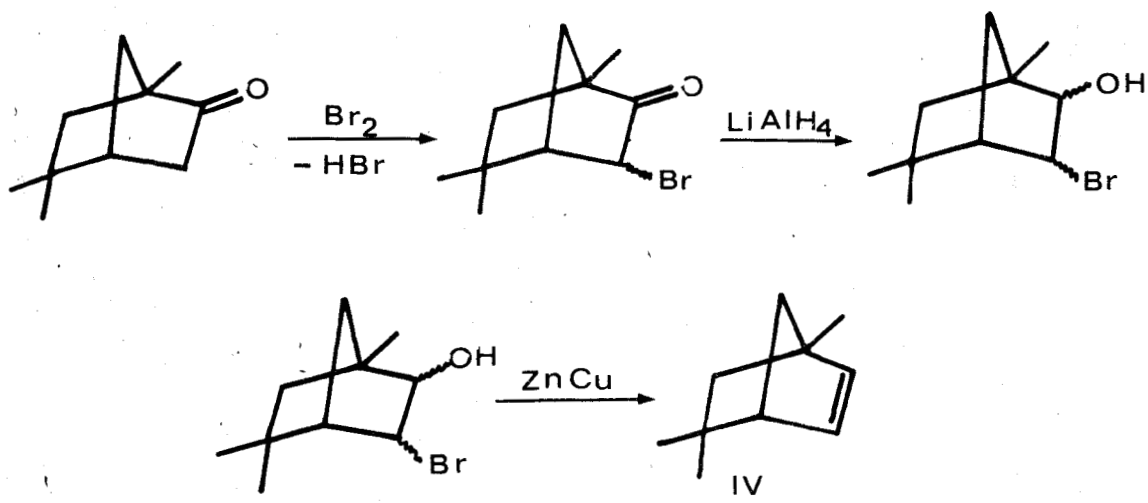
Les γ et ξ fenchènes ont été obtenus avec une pureté voisine de 99 %.

3) Préparation du δ fenchène

Une saponification effectuée sur l'acétate d'isofenchyle, VIII suivie d'une oxydation chromique conduit à l'isofenchone.



La réduction par LiAlH_4 des bromoisofenchones, obtenues par bromation de l'isofenchone donne un mélange de bromhydrines épimères. La déshydrobromation de ces dernières par le couple Zinc-Cuivre de GLADSTONE et TRIBE en milieu méthanolique donne le δ fenchène, IV avec une excellente pureté (8).



4) Préparation du cyclofenchène

Le cyclofenchène, VI est obtenu par pyrolyse de l'acétate d' α fenchyle synthétisé à partir d' α fenchol commercial (12).



La pureté de l'hydrocarbure tricyclique obtenu varie entre 95 et 99 % suivant les conditions de pyrolyse. Une distillation soignée sur colonne à bande tournante permet l'obtention du cyclofenchène pur, VI.

IDENTIFICATION DES PRODUITS

D'ACETOXYLATION

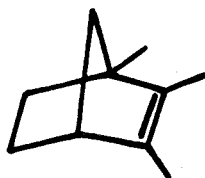
Les différents hydrocarbures I, II, III, IV, V et VI sont traités, par les solutions de Bertram et Walbaum, selon le protocole déjà employé lors de l'acétoxylation du camphène, 1

Une distillation des mélanges obtenus permet de séparer les hydrocarbures des acétates.

1) Identification des hydrocarbures

L'analyse de la fraction légère par CPV sur colonne capillaire garnie de squalane indique la présence d'au moins 5 hydrocarbures. Ces derniers sont séparés par une série de chromatographies préparatives en phase gazeuse et en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent. Leurs spectres IR et de RMN permettent de les identifier aux hydrocarbures I, II, III, IV et VI.

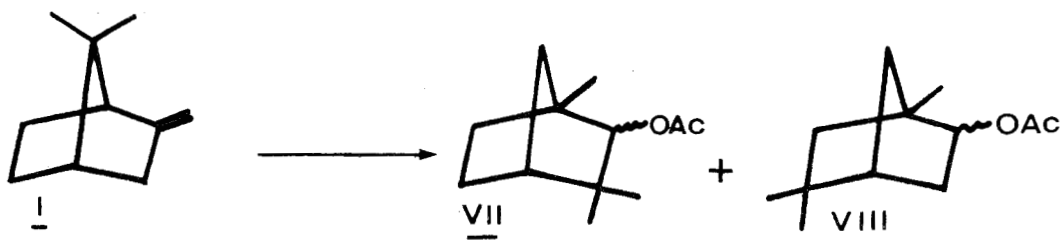
La fraction oléfinique renferme en outre à l'état de trace, un hydrocarbure ayant des caractéristiques chromatographiques et spectrales identiques à celles d'un échantillon d' α -fenchène, provenant de la déshydratation de l' α -fenchol sur acide phosphorique suivie d'une série de distillations soignées ⁽¹¹⁾.



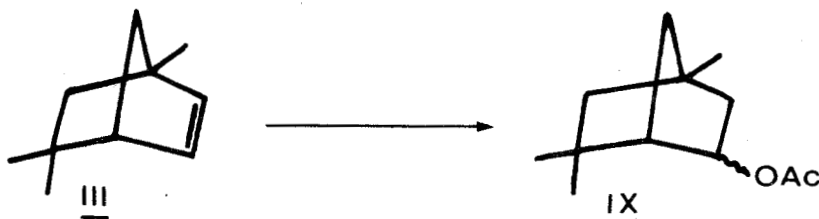
2) Identification des acétates

La chromatographie en phase gazeuse sur plusieurs colonnes capillaires, révèle la présence de quatre esters : VII, VIII, IX, X

Les acétates VII et VIII sont pratiquement les seuls à se former par acétoxylation de l' α fenchène, I ou du cyclofenchène, VI et dans ce cas, ils sont séparables par CPV préparative.

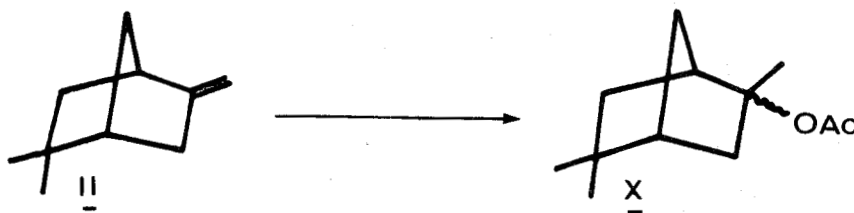


L'acétate, IX n'est obtenu en quantité importante que lors de l'acétoxylation du δ fenchène, IV



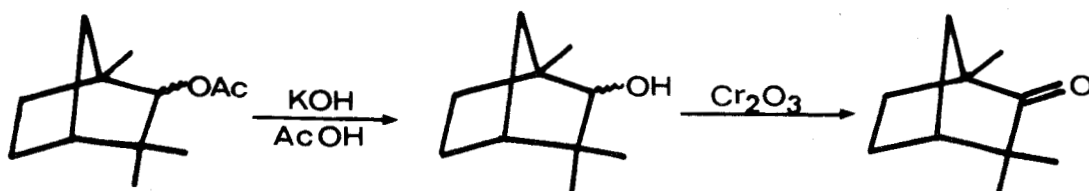
Des essais de séparation effectués sur un mélange composé des esters VII, VIII et IX par CPV préparative se sont avérés impossibles.

Enfin l'ester X est un intermédiaire instable qui n'apparaît en proportion notable que dans l'acétoxylation des β et γ fenchènes



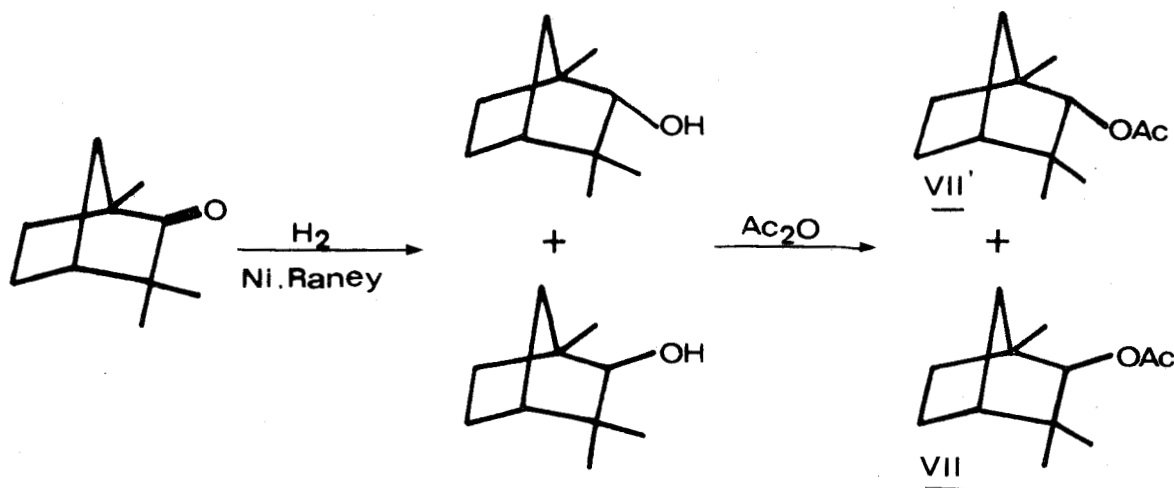
a) Acétate VII

L'ester VII, par saponification suivie d'une oxydation chromique conduit, à une cétone qui a les mêmes caractéristiques spectrales qu'un échantillon authentique de fenchone.



Le produit, VII doit donc être un acétate de fenchyle.

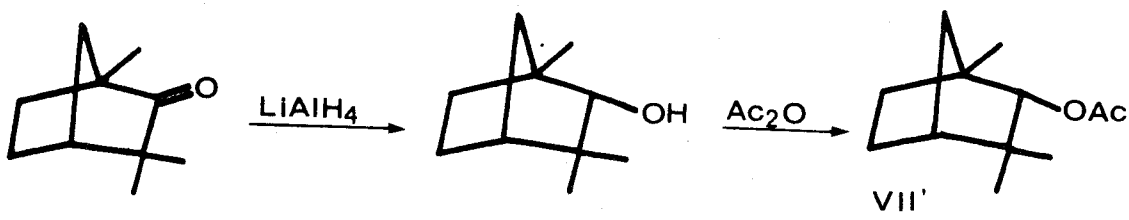
Il a des temps de rétention chromatographique identiques à ceux de l'acétate de β fenchyle préparé à partir de la fenchone.



Les deux esters VII et VII' obtenus par cette série de réactions sont séparables par CPV sur colonne garnie de polypropylène glycol.

L'isomère VII' est identifié dans ce mélange par comparaison des temps de rétention sur différentes colonnes avec ceux d'un échantillon authentique d'acétate d' α fenchyle provenant

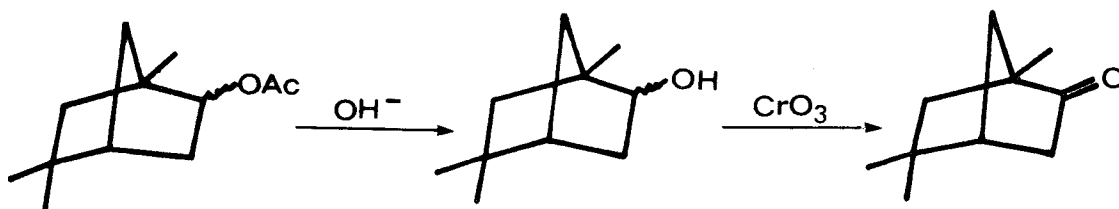
de la réduction de la fenchone par LiAlH_4 et estérification de l'alcool (12).



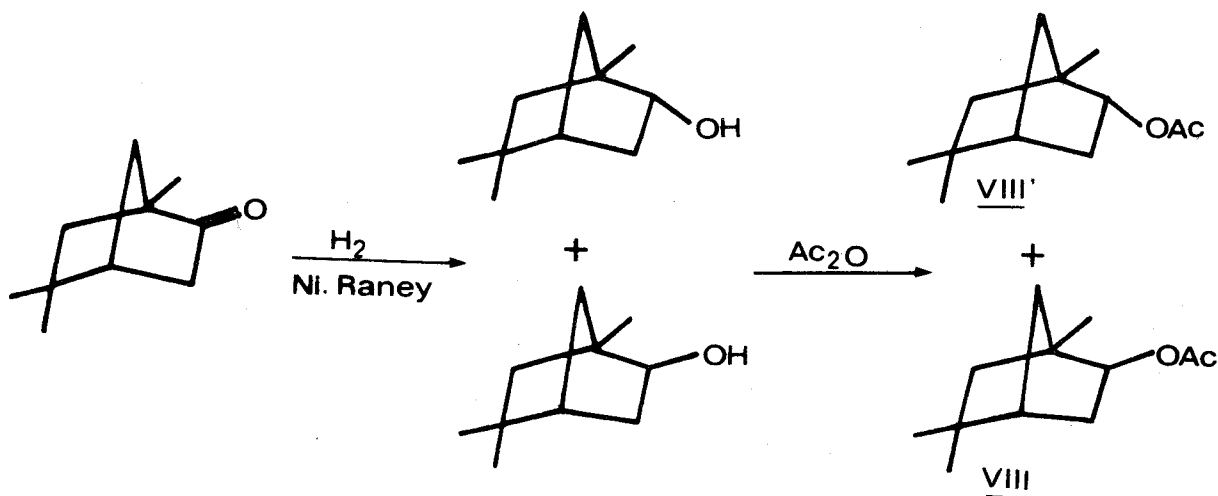
Nous avons donc attribué à l'acétate, VII la structure de l'acétate de β fenchyle.

b) Acétate, VIII

L'acétate, VIII par saponification suivie d'une oxydation chromique conduit à l'isofenchone.

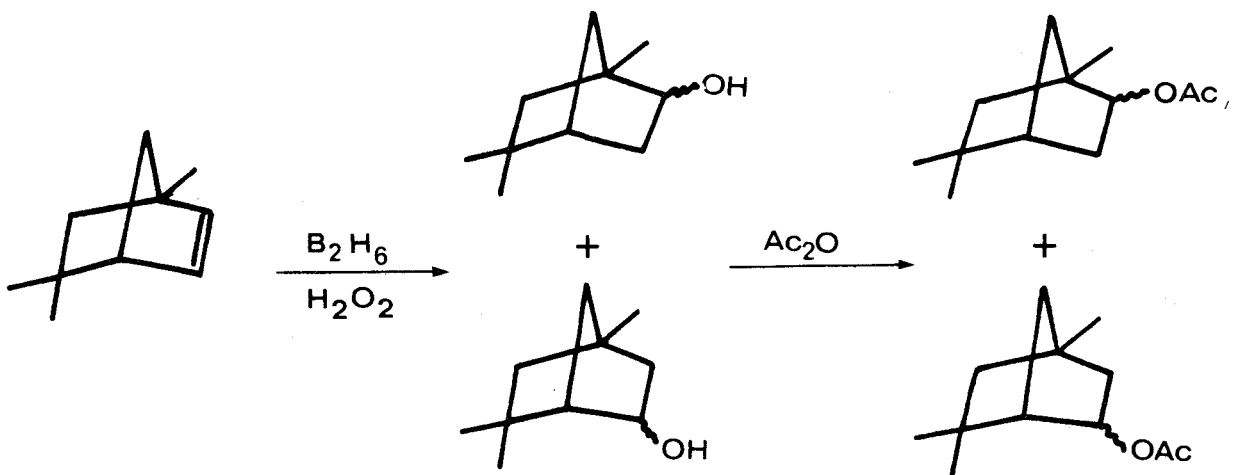


De plus, il possède des propriétés analogues à celles de l'acétate d' α isofenchyle dont la synthèse a été réalisée à partir de l'isofenchone.



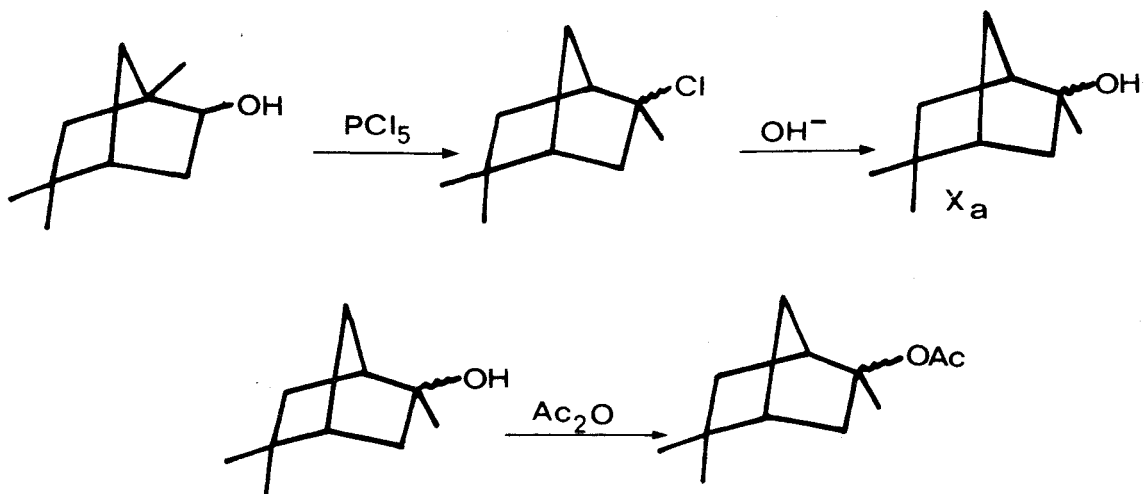
c) Acétate, IX

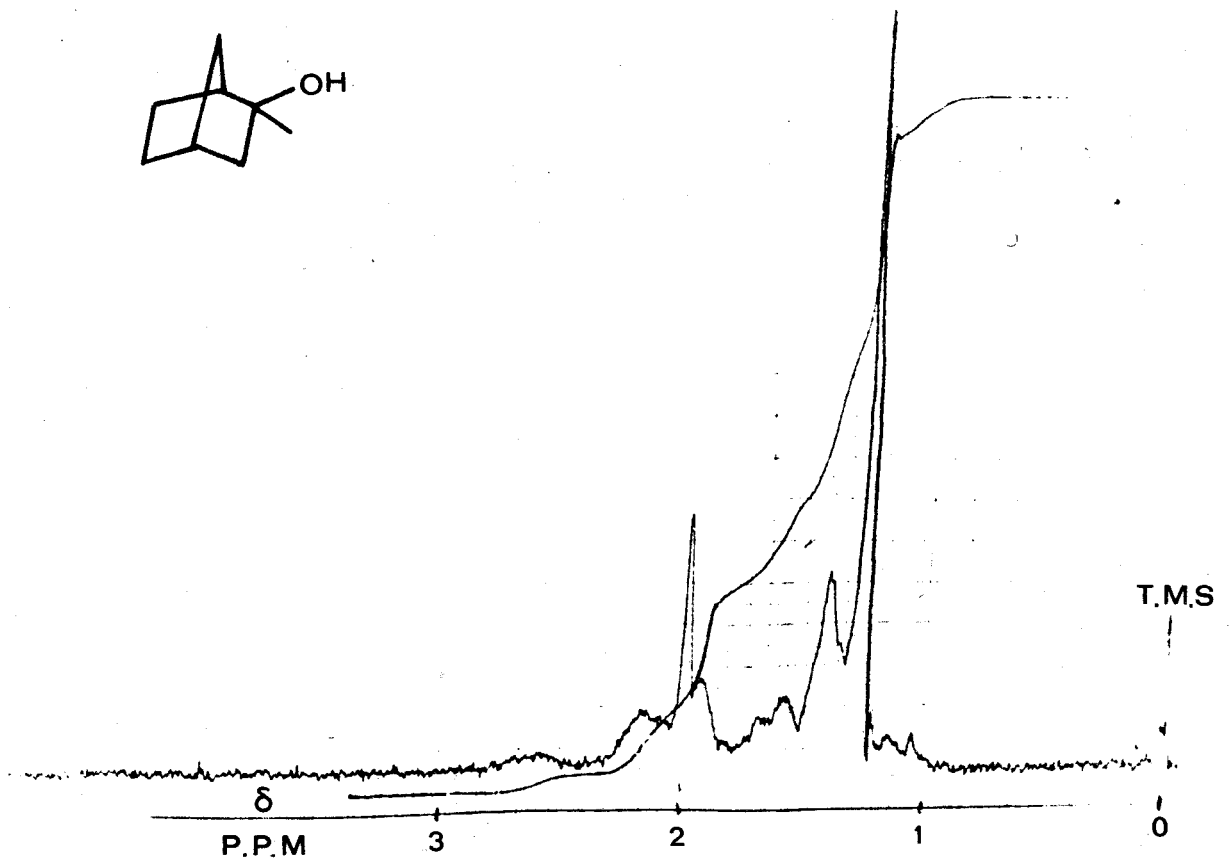
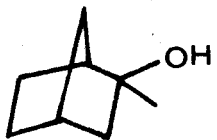
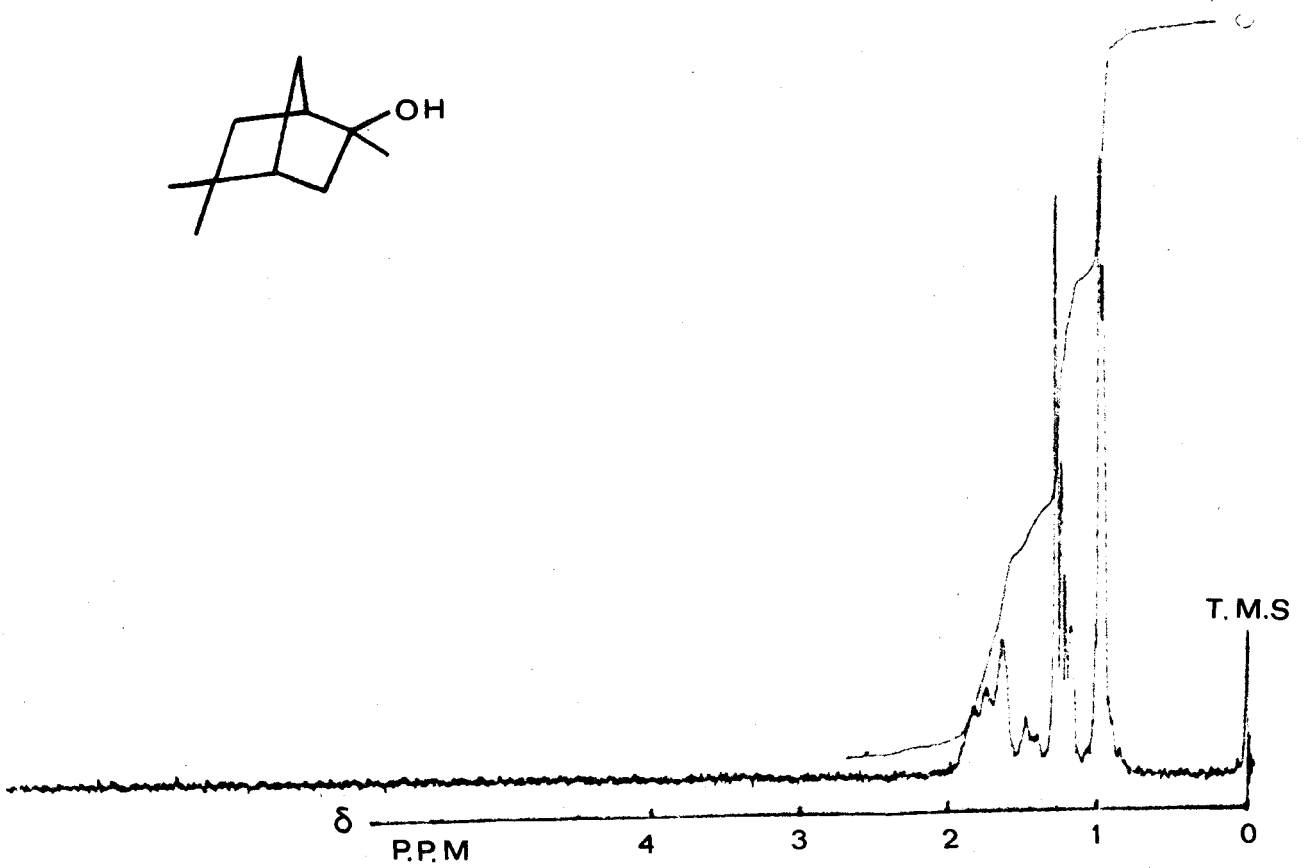
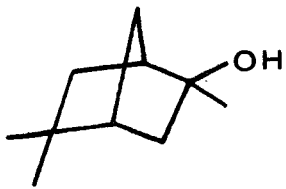
Ce produit a même temps de rétention en CPV sur plusieurs colonnes capillaires que l'acétoxy-3 triméthyl-1,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane préparé par hydroboration oxydante du δ fenchène suivie d'une estérification.



d) Acétate, X

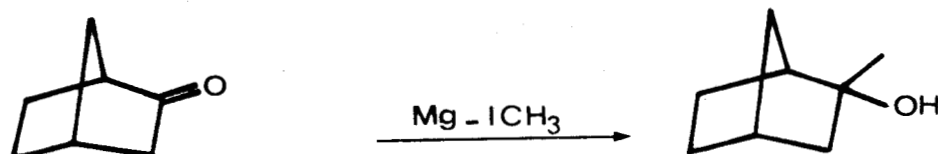
Ses temps de rétention chromatographique sur différentes colonnes capillaires sont identiques à ceux de l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane dont la synthèse a été réalisé à partir de l'isofenchol ⁽¹³⁾.





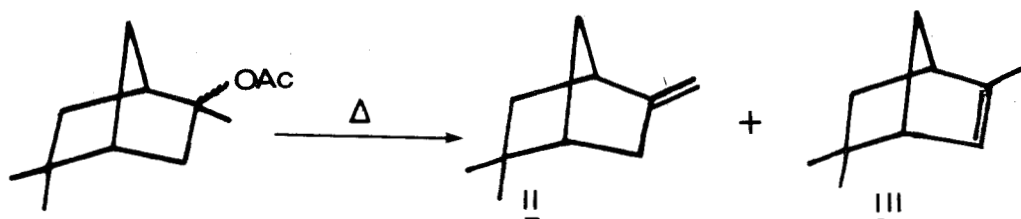
BUS
LILLE

La structure de l'alcool intermédiaire X_a , a été vérifiée par comparaison de son spectre de RMN avec celui d'un échantillon authentique d'hydroxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane synthétisé à partir de la norcamphre.



Pour ces deux alcools, le groupe méthyle en α du groupement fonctionnel hydroxy a même déplacement chimique ($\delta = 1,30$ p.p.m.).

De plus, les produits de pyrolyse de l'acétate X et de l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane précédemment synthétisé sont les mêmes : β et γ fenchènes.



Cet ensemble de constatations permet de penser que l'acétate, X est l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane.

ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'étude thermodynamique a été menée d'une façon analogue à celle employée pour la série du camphène.

Des prélèvements effectués au cours de l'acétoxylation de chaque hydrocarbure I, II, III, IV, V, VI ou de l'acétolyse des acétates VII et VIII, à différentes températures sont analysés après traitement habituel par CPV sur colonnes capillaires garnies de PPG et de squalane.

Les courbes teneur en produit en fonction du temps sont ensuite tracées puis étudiées.

Acétoxylation des hydrocarbures

L'évolution des différents constituants, au cours de l'acétoxylation des hydrocarbures I, II, III, IV, V et VI à la température de 100°C est représentée sur les figures : 9, 10, 11, 12, 13 et 14.

Sur le tableau VIII, nous avons noté les teneurs à l'équilibre des hydrocarbures et des acétates, les plus abondants, à différentes températures.

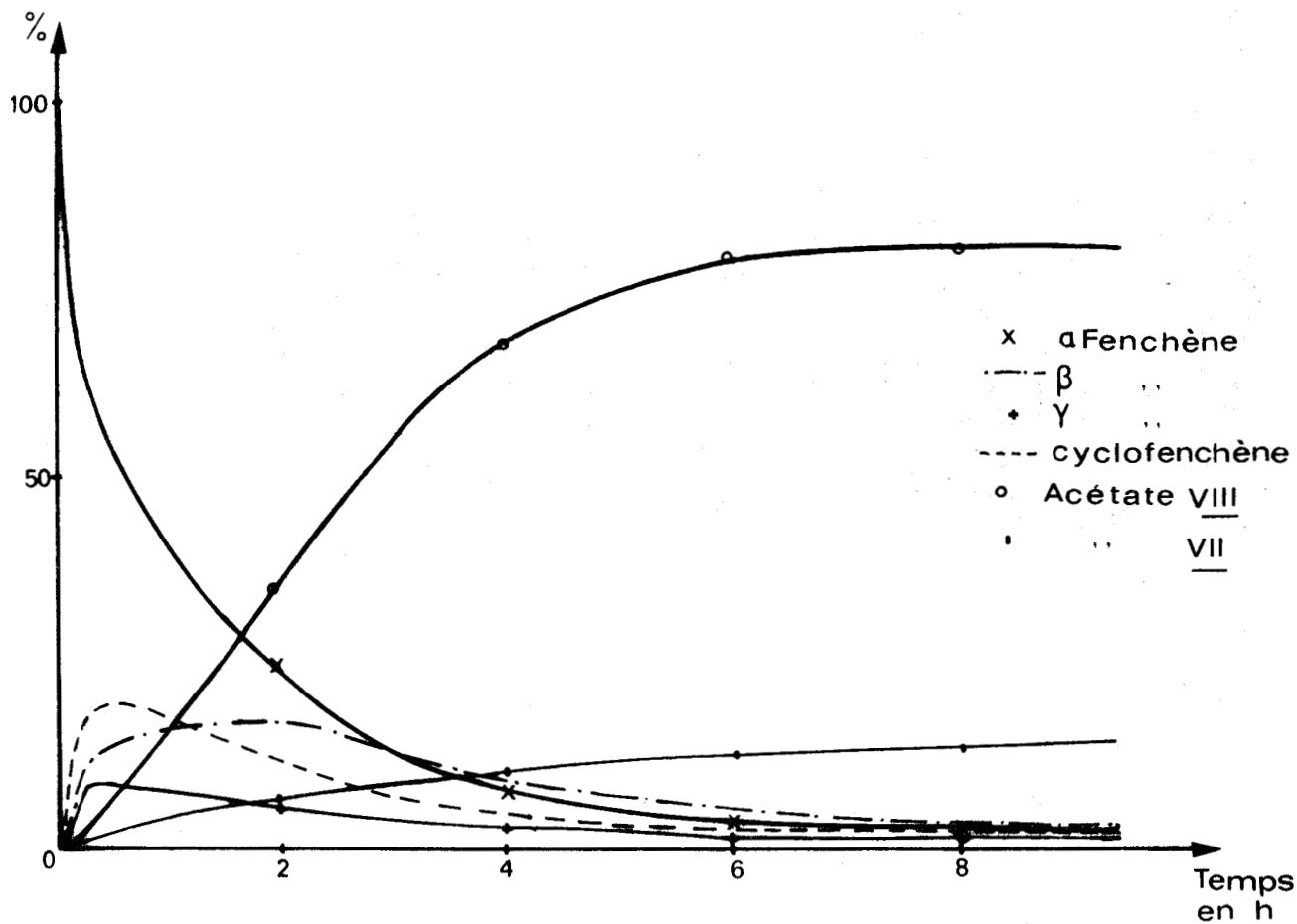


fig.9 Acétoxylation de l' α Fenchène
à 100°C

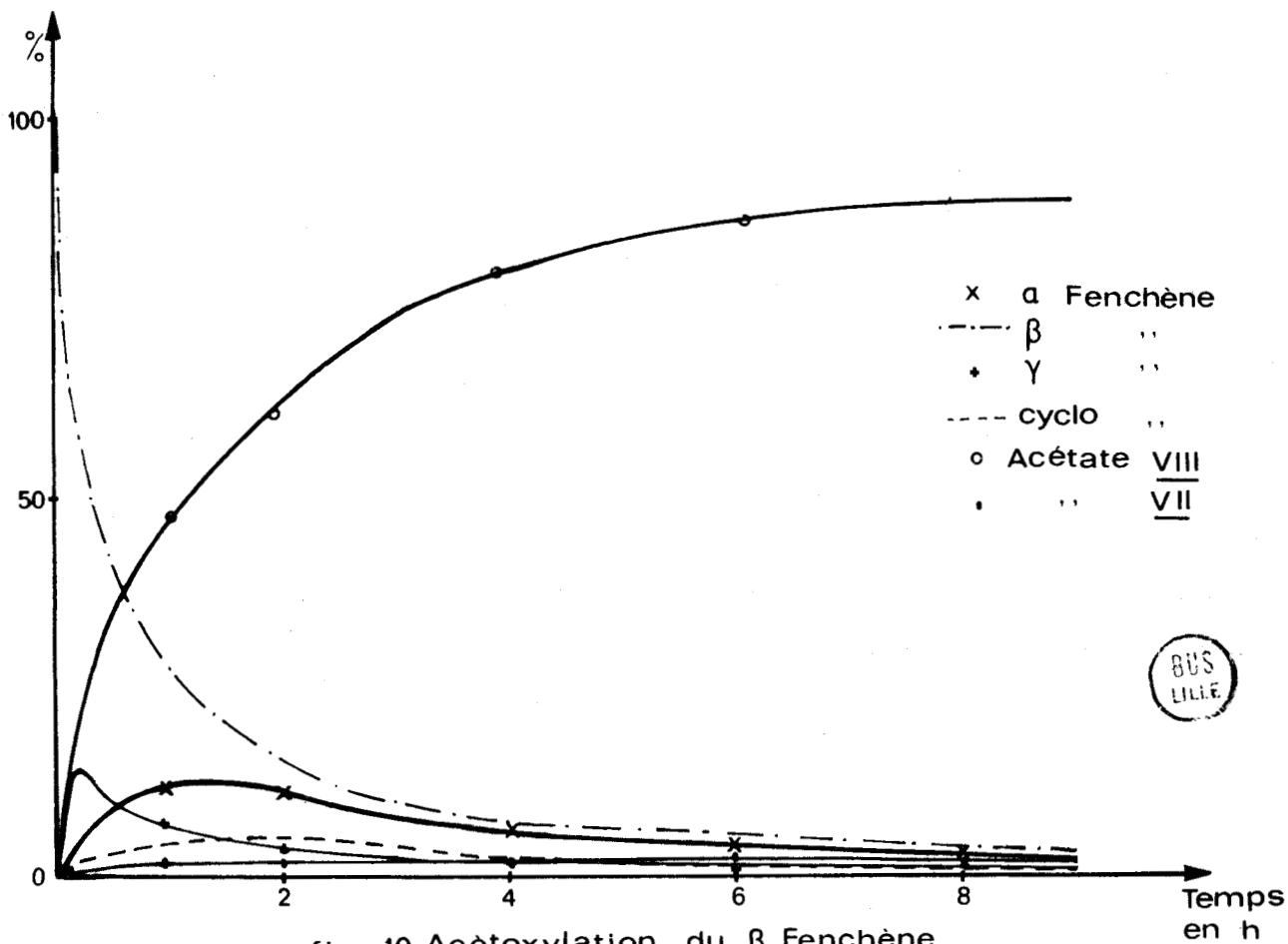
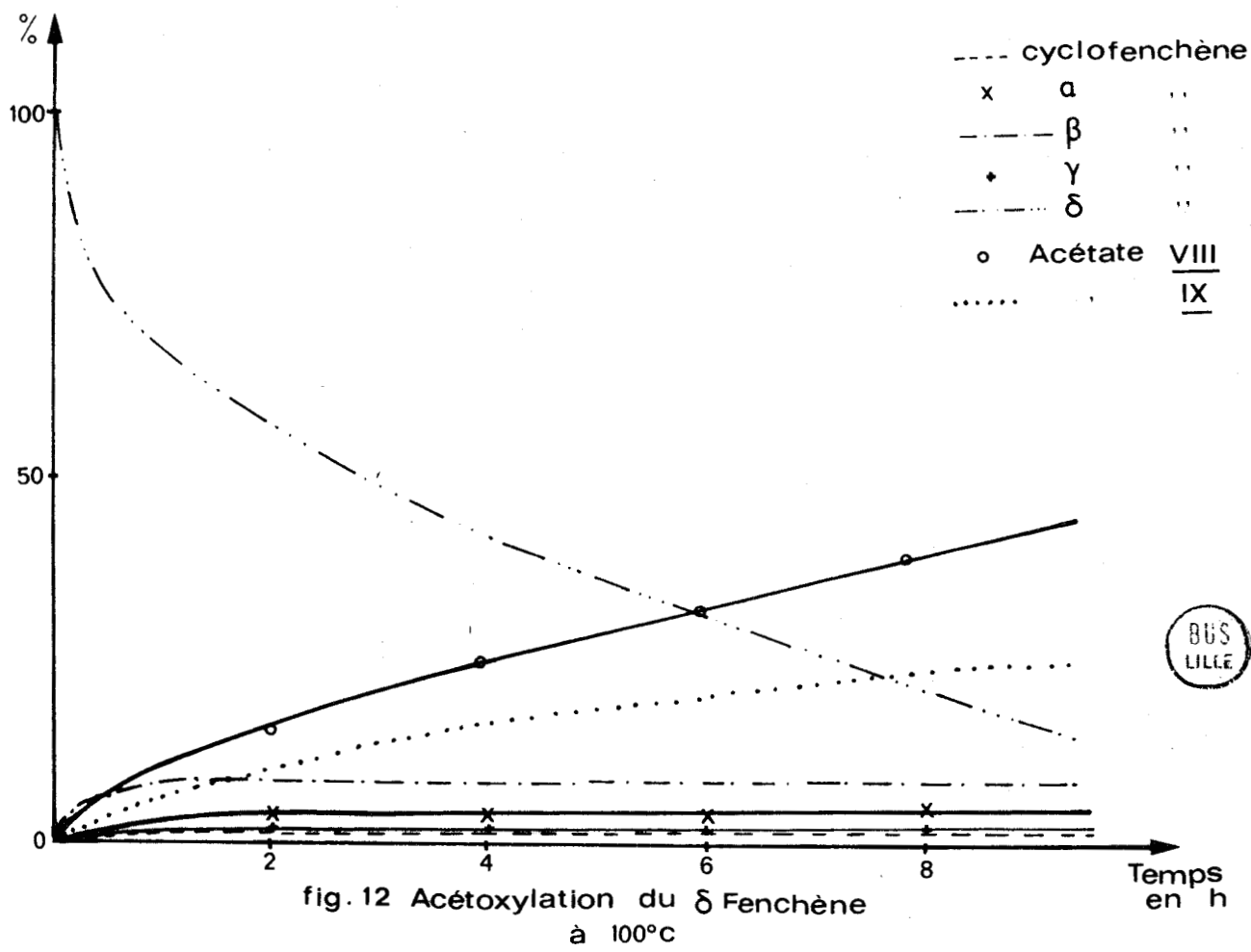
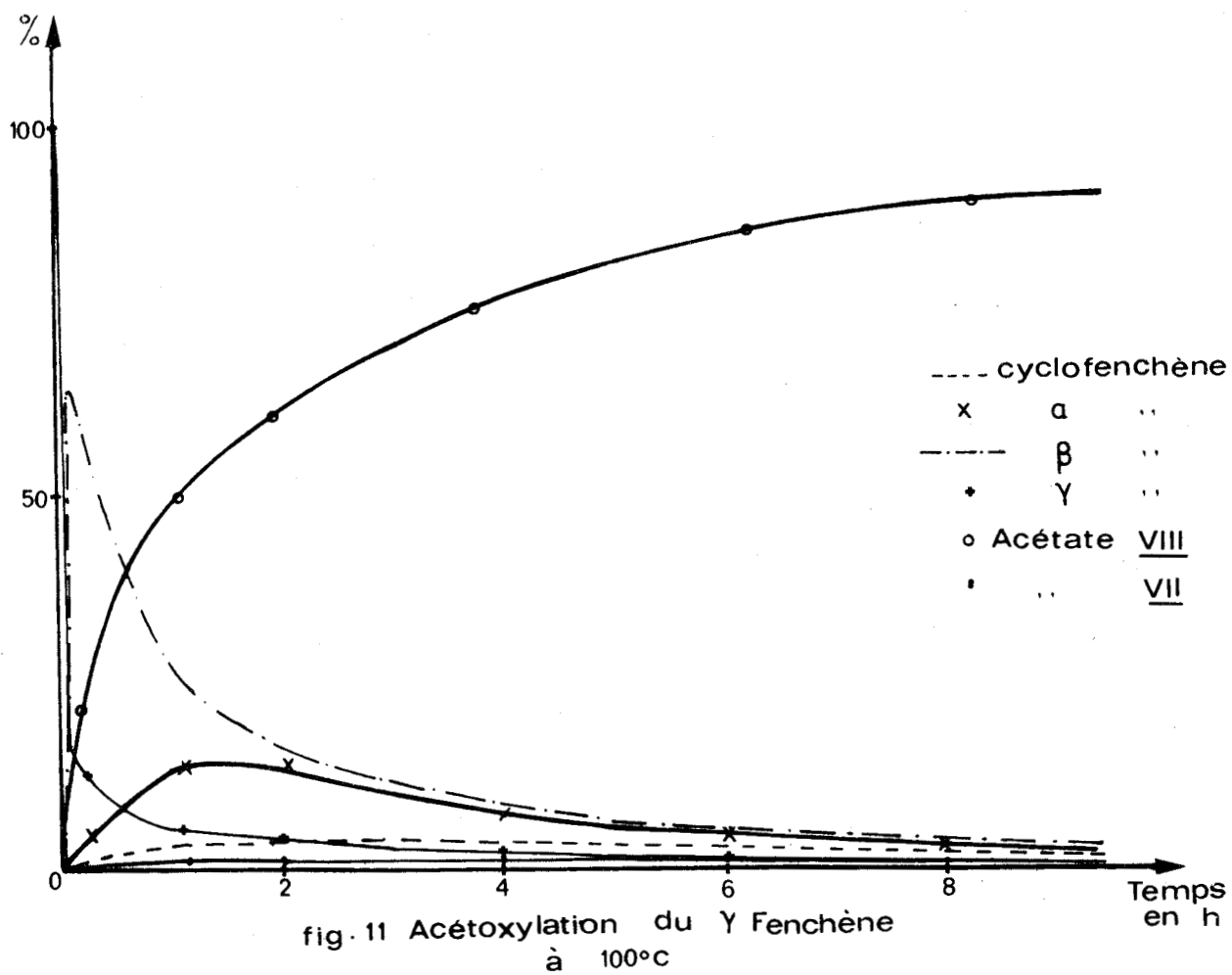
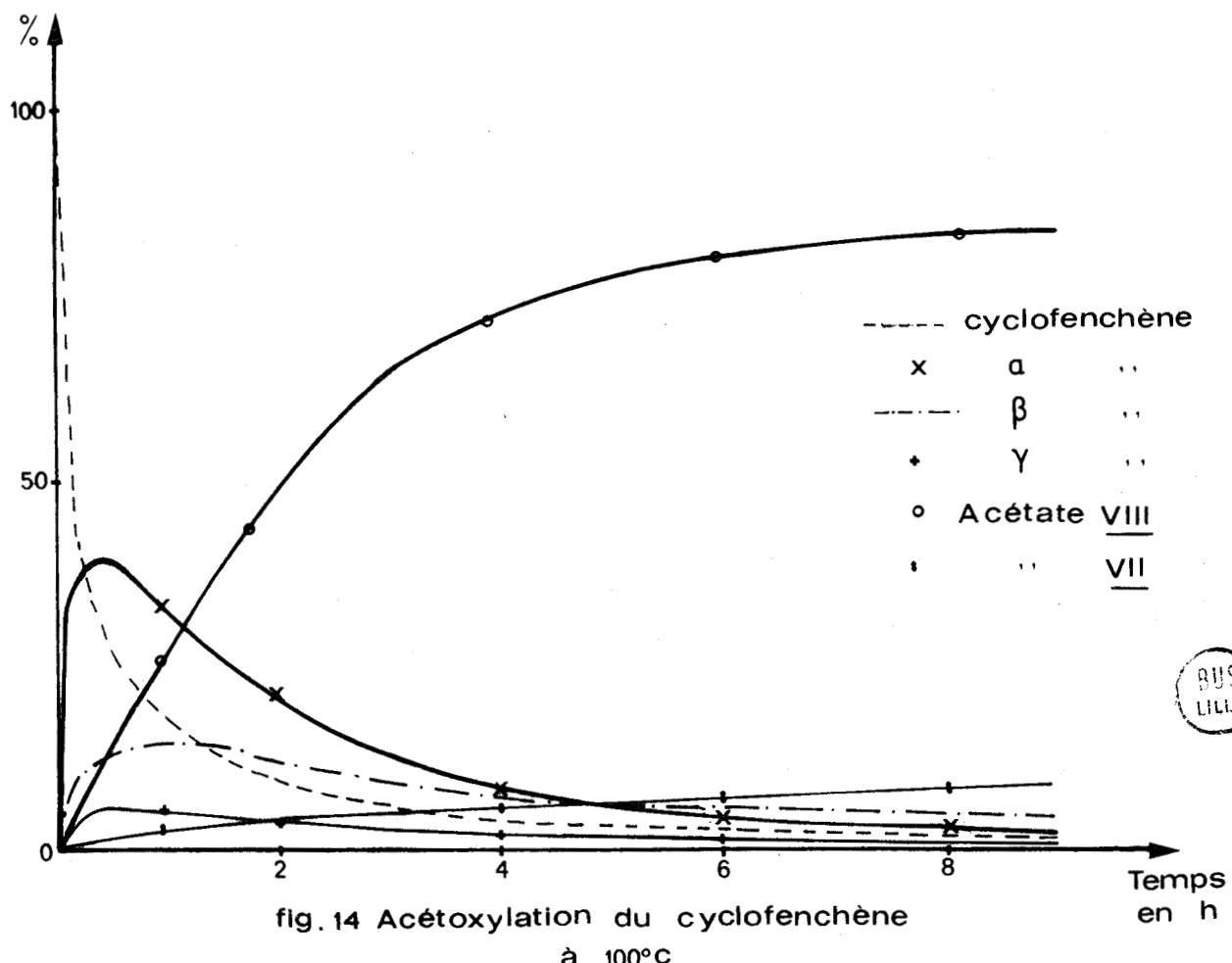
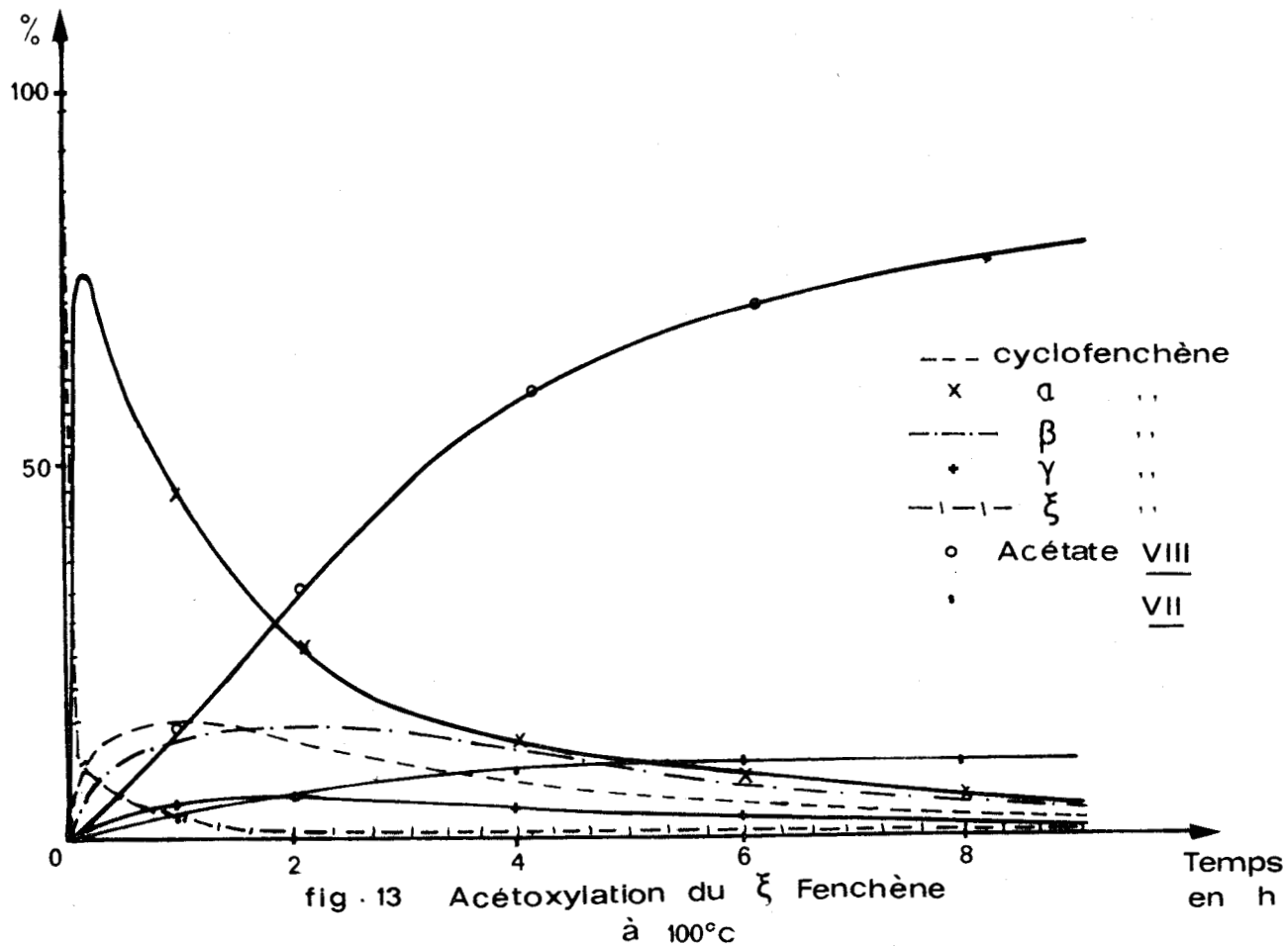


fig. 10 Acétoxylation du β Fenchène
à 100°C







BUS
LILLE

Tableau VIII

Température	80	90	100	110	120
% α fenchène, <u>I</u>	0,9	1,4	1,6	2,1	2,2
% β fenchène, <u>II</u>	1,2	1,9	2,1	2,9	3,2
% $\gamma + \xi$ fenchène <u>III</u> et <u>V</u>	0,3	0,4	0,5 ₅	0,7	0,8
% cyclofenchène, <u>VI</u>	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0
% Acétate de β fenchyle, <u>VII</u>	13,4	13,0	11,9	10,4	10,0
% Acétate d' α isofenchyle, <u>VIII</u>	83,8	83,2	83,1 ₅	83,1	82,8

L'hydrogénation "d'acétoxyllats" prélevés périodiquement conduit à un mélange d'acétates et d'hydrocarbures saturés composés de cyclofenchène, VI, d' α fenchanes, de β fenchanes et des acétates, VII et VIII. Un bilan de matière effectué sur les α et β fenchanes permet de déduire les pourcentages de ξ et de γ fenchène.

Le tableau IX renseigne sur les pourcentages relatifs des différents fenchènes à l'équilibre pour plusieurs températures.

Tableau IX

Température	80	90	100	110	120
% α fenchène	32,3	32,1	32,1	31	29,3
% β fenchène	42,2	42,3	42,6	42,7	43,0
% γ fenchène	9,2	9,9	10,1	10,5	12,3
% δ fenchène	1,4	1,4	1,5	1,6	2,0
% ξ fenchène	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %
% cyclofenchène	13,2	13,4	13,5	13,7	14,2

Solvolyse des acétates

L'acétate d' α isofenchyle, VIII et l'acétate de β fenchyle, VII ont subi la solvolyse dans les conditions habituelles.

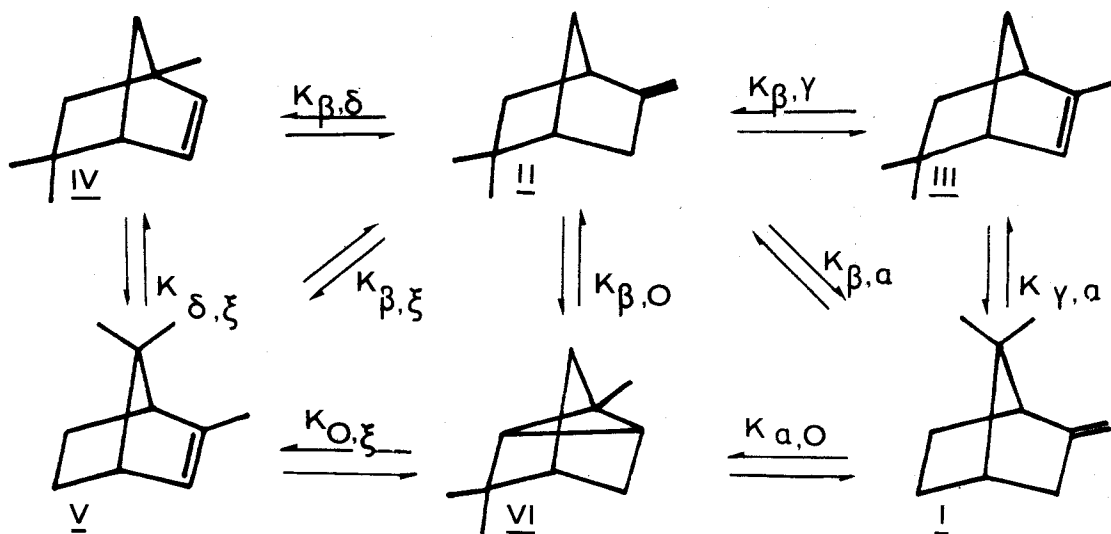
Les teneurs à l'équilibre des différents produits de ces solvolyses, sont identiques à celles indiquées sur le tableau VIII.

Dans le cas de l'acétate de β fenchyle, nous avons traité un mélange d'acétates d' α et de β fenchyle par des solutions de Bertram et Walbaum. Seul l'acétate de β fenchyle a subi la solvolysé (13).

Détermination des constantes d'équilibre

La connaissance des pourcentages relatifs de chaque hydrocarbure à l'équilibre permet de calculer un certain nombre de constantes d'équilibre.

Le β fenchène, II, hydrocarbure le plus abondant à l'équilibre sert de référence dans la détermination de ces dernières.



$$K_{\beta, \delta} = \frac{[IV]}{[II]}, \quad K_{\beta, \gamma} = \frac{[III]}{[II]} \quad \dots \text{etc}$$

Le tableau X, rassemble les constantes ainsi calculées, à différentes températures.

Tableau X

Température \ K	$K_{\beta,\alpha}$	$K_{\beta,O}$	$K_{\beta,\gamma}$	$K_{\beta,\delta}$	$K_{\beta,\xi}$
120	0,695	0,340	0,294	-	-
110	0,711	0,330	0,270	-	-
100	0,745	0,325	0,238	0,04	0,01
90	0,756	0,319	0,220	-	-
80	0,765	0,313	0,212	-	-

Les très faibles quantités de δ et ξ fenchène, à l'équilibre, ne permettent d'évaluer qu'un ordre de grandeur pour les constantes

$$K_{\beta,\delta} \quad \text{et} \quad K_{\beta,\xi}$$

Les constantes relatives aux équilibres entre les autres fenchènes peuvent être déterminées d'après les valeurs figurant dans le tableau X.

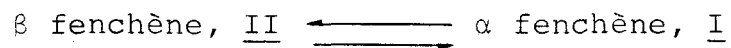
Le tableau XI groupe ces différentes constantes, à la température de 100°C.

Tableau XI

$K_{i,j}$	$K_{\alpha,j}$	$K_{\beta,j}$	$K_{\gamma,j}$	$K_{\delta,j}$	$K_{\xi,j}$	$K_{o,j}$
$K_{i,\alpha}$	1	0,745	3,057	20	35	2,378
$K_{i,\beta}$	1,318	1	4,218	30	50	3,155
$K_{i,\gamma}$	0,315	0,238	1	7	12	0,748
$K_{i,\delta}$	0,05	0,04	0,15	1	2	0,1
$K_{i,\xi}$	0,02	0,01	0,1	0,5	1	0,05
$K_{i,o}$	0,430	0,325	1,336	9	15	1

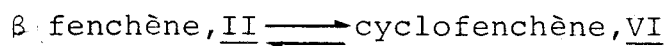
La connaissance des constantes d'équilibre, à différentes températures, permet de tracer les graphes d'Arrhénius correspondant.

La pente de ces droites conduit au calcul des variations d'enthalpie standard, puis des variations d'entropie standard, relatives aux divers équilibres d'isomérisation.



$$\Delta H^\circ_{\beta, \alpha} = - 700 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^\circ_{\beta, \alpha} = - 2,5 \text{ cal/mole}^\circ$$



$$\Delta H^\circ_{\beta, o} = + 470 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^\circ_{\beta, o} = - 1,1 \text{ cal/mole}^\circ$$



$$\Delta H^\circ_{\beta, \gamma} = + 2 200 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^\circ_{\beta, \gamma} = + 3,1 \text{ cal/mole}^\circ$$

Sur le tableau XII, sont portées les variations d'enthalpie standard d'isomérisation de divers fenchènes

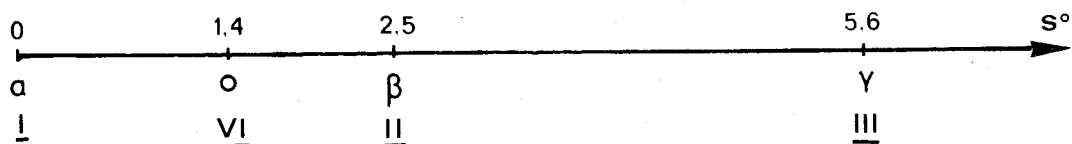
Tableau XII

$\Delta H^\circ_{i, j}$	$\Delta H^\circ_{i, \alpha}$	$\Delta H^\circ_{i, \beta}$	$\Delta H^\circ_{i, \gamma}$	$\Delta H^\circ_{i, o}$
$\Delta H^\circ_{\alpha, j}$	0	+ 700	+ 2900	+ 1170
$\Delta H^\circ_{\beta, j}$	- 700	0	+ 2200	+ 470
$\Delta H^\circ_{\gamma, j}$	- 2900	- 2200	0	- 1730
$\Delta H^\circ_{o, j}$	- 1170	- 470	+ 1730	0

ΔH° en cal/mole



La connaissance des variations d'entropie standard permet de dresser une échelle entropique pour les différents fenchènes



La structure symétrique de l' α fenchène, I explique la faible valeur de son entropie standard S_o .

Par ailleurs, la présence d'un cycle à trois carbones dans le cyclofenchène, VI diminue les degrés de liberté de cette molécule et permet d'interpréter sa forte stabilité entropique par rapport aux oléfines II et III.

ETUDE CINETIQUE

Energie d'activation apparente

La connaissance des courbes teneur en produit en fonction du temps, pour les divers fenchènes, à différentes températures, permet de déterminer les vitesses initiales de disparition de ces fenchènes. Celles-ci sont regroupées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Température °C \ Vo de	α	β	γ	δ	ξ	cyclo
120	21,5	9,8	-	7,8	-	13,2
110	12,2	6,5	-	4,45	-	12,5
100	9,8	4,1	25	2,4	30	10,0
90	7,0	-	-	1,8	-	8,6
80	4,9	3,25	-	1,0	-	8,0

Vo en mole l⁻¹ h⁻¹

A partir des variations de ces vitesses initiales de disparition, on peut tracer les graphes d'Arrhénus et déterminer les énergies d'activation apparente E, de transformation des fenchènes. Celles-ci sont représentées dans le tableau XIV.

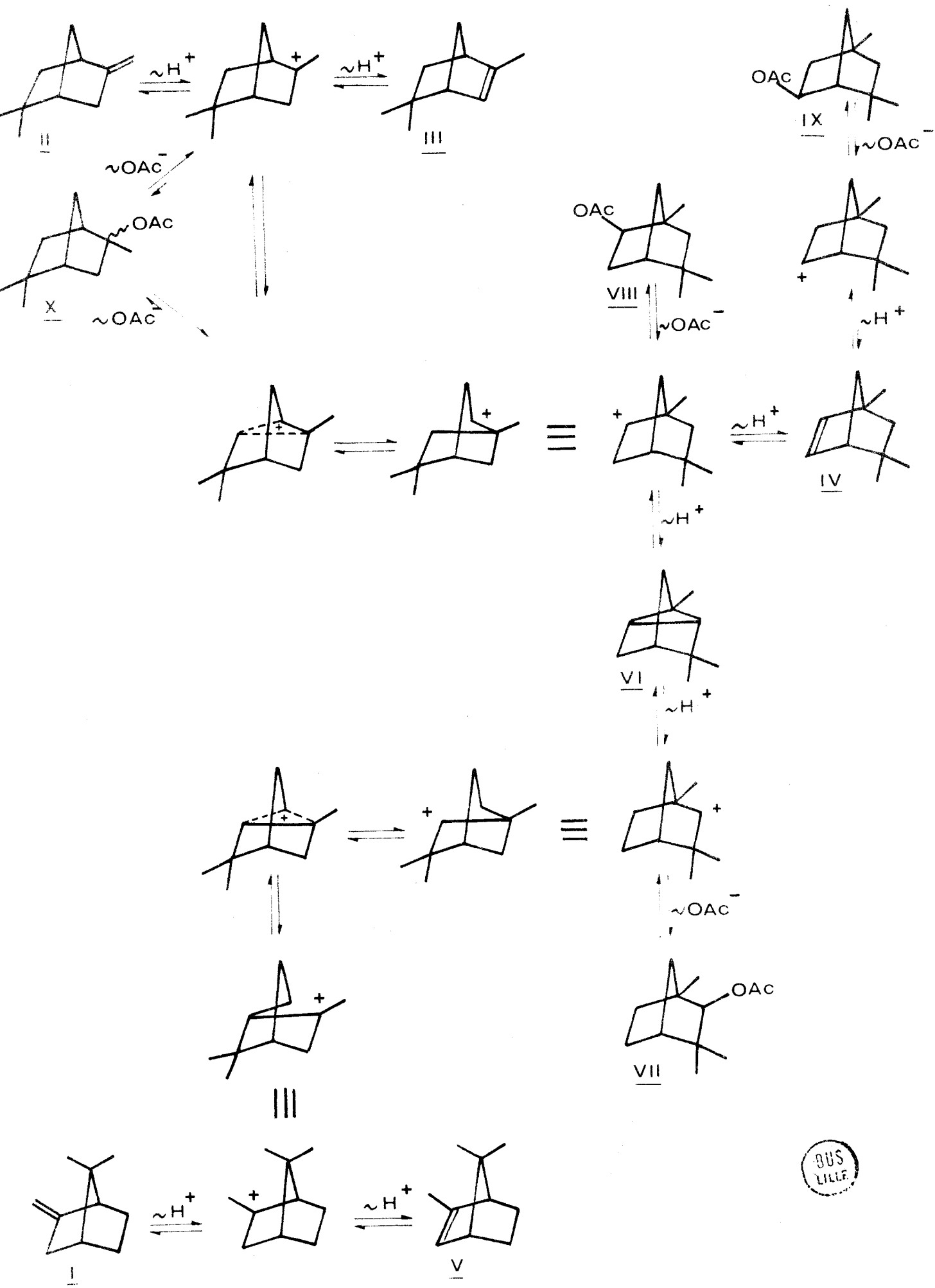
Tableau XIV

Produit	α	β	γ	δ	ξ	cyclo
E	7,8	6,5	7	14,2	7	3,9

E en Kcal/mole

L'ensemble de ces résultats permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant.





BUS
 LILLE

CONCLUSION

Les études effectuées sur l'acétoxylation d'hydrocarbures en $C_{10}H_{16}$ et la solvolysé des acétates en $C_{12}H_{20}O_2$ correspondants montrent que les réactions d'isomérisation :

Camphène, tricyclène, bornylène

α , β , γ , δ , ξ et cyclofenchène

conduisent à des équilibres indépendants de la température et des solutions catalytiques acides utilisées ; par contre, la cinétique de ces transpositions est fortement affectée par ces paramètres.

Un choix judicieux de ces derniers permet d'atteindre très rapidement les teneurs à l'équilibre des isomères à partir de produits aussi peu onéreux que l'acétate d'isobornyle, pour la série du camphène, et que les acétates de fenchyle et d'isofenchyle pour la série des fenchènes.

L'étude thermodynamique a permis de mettre en évidence la très forte stabilité des hydrocarbures tricycliques et des oléfines bicycliques ayant leur double liaison exocycli-

que dans les deux séries étudiées.

Cette méthode simple et rapide est susceptible d'être appliquée aux séries inférieures en C_8H_{12} et C_9H_{14} . Par exemple, les pourcentages à l'équilibre entre isomères du norcamphène pourront probablement être déterminés par solvolysé de l'acétoxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane.

De même la stabilité thermodynamique des méthyl-1 bicyclo (2.2.2) octènes pourra être connue en étudiant la solvolysé des acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanes.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Toutes les analyses sont effectuées sur un appareil de chromatographie en phase vapeur Girdel, type 75 CS, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

La colonne la plus couramment utilisée est une capillaire de diamètre intérieur 0,5 mm, longueur 50 mm garnie de polypropylène glycol.

Les conditions de travail les plus usuelles sont les suivantes :

Température du four : 140°C, dans la série du camphène
120°C, dans la série des fenchènes

Pression d'azote : 2 bars

Diviseur d'entrée : 100

Débit d'azote dans la colonne : 2,5 cm³/mn



Pour chaque acétate, on trace les courbes d'étalonnage, rapport des hauteurs de pics en fonction du nombre de moles, par injection d'échantillon de composition connue. Le décane ou la décaline sert d'étalon interne.

Les chromatographies préparatives sont effectuées sur Autoprep Aérograph, modèle A 700, équipé de colonnes de 20 pieds de long et de 3/8 de pouce de diamètre, garnies de Réoplex, SE 30, ou de succinate de diéthylène glycol.

Les distillations sont faites à l'aide d'une colonne Nester Faust à bande tournante, modèle NFT 51.

Les spectres IR sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457. Ceux de RMN, sur les modèles JEOL JNMC 60 et Varian A 60, les glissements chimiques étant exprimés par rapport au TMS.

ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE DANS LA SERIE

CAMPHENE

Acétoxylation des hydrocarbures et acétolyse
des acétates

12 g d'hydrocarbure ou 17 g d'acétate, dissous dans 12 g de décane sont mélangés à une solution de Bertram et Walbaum (30 g CH_3COOH + 0,35 g d' H_2SO_4 à 50 %) dans un ballon de 100 cm^3 immergé dans un bain thermostatique dont la température est réglée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Des prises d'essai de 1,5 cm^3 effectuées à des intervalles réguliers sont extraites au pentane. Après décantation, la phase organique est lavée avec une solution de soude 1 N puis à l'eau et finalement séchée sur Na_2SO_4 avant analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Séparation des produits d'acétoxylation et de
solvolyse

Les produits obtenus lors de différentes réactions sont rassemblés puis distillés après traitement habituel. La fraction obtenue sous pression normale se compose de trois hydrocarbures séparables par chromatographie préparative en phase vapeur (colonne Réoplex, $T = 140^\circ\text{C}$, débit $\text{H}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$). Les trois isomères : camphène, 1, tricyclène, 2 et bornylène, 3 ainsi obtenus s'identifient à l'aide de leurs spectres(14). La seconde fraction obtenue par distillation sous pression réduite ne se compose que d'esters. L'acétate d'isobornyle, 4 se sépare des deux autres 5a et 5b par chromatographie en phase gaz (colonne de succinate de diéthylène glycol, $T = 170^\circ\text{C}$, débit $\text{H}_2 = 150 \text{ cm}^3/\text{mn}$).

Identification des acétates 5a et 5b

1) Transformation du mélange 5a, 5b en isotricyclène

On traite 18 g d'acétates 5a, 5b par la potasse méthanolique à reflux (11 g KOH + 95 cm^3 CH_3OH). Après distillation du solvant, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther.

Après lavage à l'eau acidulée, la phase étherée est séchée sur MgSO_4 puis finalement distillée, 13,7 g d'alcools sont ainsi obtenus. Rdt = 94%.

12g d'alcools dissous dans 30 cm^3 d'éther sont oxydés à 25°C par addition lente d'un mélange sulfochromique (7,8 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 H_2O + 5,8 cm^3 H_2SO_4 + 40 cm^3 H_2O). Après 2h d'agitation, on décante et extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther. Les phases étherées rassemblées sont ensuite neutralisées, lavées à l'eau et séchées sur MgSO_4 . Une distillation sous pression réduite donne 10 g de cétones 5'a et 5'b. Rdt = 85%. Une chromatographie en phase liquide (silice G éluée par un mélange éther de pétrole - éther) permet d'éliminer les traces de camphre 5'c.

2,4 g du mélange de cétones 5'a, 5'b dissous dans 20 cm^3 d'éthanol sont portés à reflux en présence de 5 cm^3 d'hydrazine à 95% et de 1 g d'acide acétique. L'éthanol est chassé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les produits résiduels dissous dans 20 cm^3 d'éther sont ensuite lavés avec une solution de soude 10 % puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. 2,5 g d'hydrazones sont obtenus après évaporation du solvant.

À 2,5 g d'hydrazones dissous dans 10 cm^3 d'éthanol on ajoute 5 g d'oxyde mercurique et on porte 30 mn à reflux sous vive agitation. Après filtration, l'addition d'eau glacée au filtrat provoque la précipitation de l'isotricyclène, 2'. On le sèche sur MgSO_4 après extraction au pentane. Une chromatographie préparative en phase vapeur (colonne SE 30, T = 120°C, débit $\text{H}_2=120\text{cm}^3/\text{mn}$) donne 470 mg d'isotricyclène, 2' ayant une pureté voisine de 100% Rdt = 20 % par rapport aux cétones.

2) Synthèse des acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane 5a

21g de bornylène, 3 dissous dans 70 cm^3 d'éther anhydre sont traités par du diborane formé par addition de 4,5 g de NaBH_4 dissous dans 120 cm^3 de diglyme à 30 cm^3 de BF_3 - éther dis-

sous dans 45 cm³ de diglyme. L'organoborane est oxydé par une solution sulfochromique (34 g K₂Cr₂O₇ + 25 cm³ H₂SO₄ + 100 cm³ H₂O). Après traitement habituel on obtient 20 g de cétones. Rdt = 76 %. Un analyse chromatographique effectuée sur une colonne capillaire de polypropylène glycol portée à 140°C révèle la présence de 42 % de camphre, 5'c et de 58 % d'épicamphre, 5'a. Deux chromatographies en phase liquide (phase stationnaire : silice G, éluant : 75 % éther de pétrole et 25 % d'éther) donnent 8,2 g d'épicamphre, 5'a qui sont ainsi obtenus avec une pureté de 97 %.

F = 181-182°C Litt⁽¹⁵⁾ F = 182°C

Semicarbazone F = 237°C Litt⁽¹⁵⁾ F = 237-238°C

A une suspension de 2,5 g de LiAlH₄ dans 80 cm³ d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte 5 g d'épicamphre, 5'a dissous dans 50 cm³ d'éther de manière à entretenir un léger reflux qui est maintenu durant 6 h sous forte agitation. On décompose ensuite par de l'acide chlorhydrique dilué, extrait à l'éther, sèche et concentre sous vide. On obtient 4 g d'alcools (90 % d'épiisobornél, 10 % d'épibornéol).

Rdt = 80 % F = 192-195°C Litt⁽¹⁶⁾ F = 196-196,5°C

3 g d'alcools dissous dans 15 cm³ d'éthanol sont ajoutés lentement à 30 g d'anhydride acétique à reflux. Le mélange est ensuite laissé 6 h à reflux. Après refroidissement, on élimine l'anhydride en excès et le maximum d'acide acétique formé par distillation. On lave ensuite à la soude 10 %, à l'eau et on sèche. Les acétates sont ensuite distillés sous vide.

Rdt = 91 % (3,5 g)

Eb₁₁ = 101-102°C n_D²⁰ = 1,4653

3) Synthèse de l'isotricyclène, 2'

L'isotricyclène, 2' est synthétisé à partir de

2,2 g d'èpicamphre, 5'a suivant le mode opératoire déjà décrit.
Rdt = 20 % (400 mg).

F = 116-117°C Litt⁽¹⁷⁾ F = 117°C

Spectre RMN : méthyle tête de pont : $\delta = 0,90$ ppm ; gem diméthyle : $0,75 < \delta < 0,78$ ppm ; protons cyclopropaniques : triplet : $1,15 < \delta < 1,65$ ppm.

ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE EN SERIE DES
FENCHENES

1) Préparation des hydrocarbures

Préparation de l' α fenchène

Dans un tricol équipé d'un agitateur et d'un thermomètre, on mélange 180 g d' α fenchol et 370 g de pyridine anhydre, puis on ajoute lentement 260 g de chlorure de tosylo en veillant à ce que la température ne dépasse pas 10°C.

Après l'avoir laissé sous agitation pendant 10 h, le mélange est versé dans un bécher contenant 2,5 l d'eau glacée et 750 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le tosylate précipite, on extrait plusieurs fois à l'éther. La phase organique est ensuite traitée par une solution de soude 0,1 N, lavée à l'eau puis séchée. Après évaporation du solvant, on recueille un solide que l'on recristallise dans 580 cm³ d'éther de pétrole.

On obtient ainsi 230 g de tosylate

F = 94°C Rdt 85 %

On introduit 200 g de tosylate d' α fenchol, dans un tricol contenant 4 l de diéthylène glycol et 151 g de fluorure de potassium. Le mélange chauffé à 70°C est laissé sous agitation pendant 72 H. On recueille ensuite par distillation une fraction passant entre 120 et 170°C, qui est lavée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre.

Une nouvelle distillation, de cette fraction, fournit 91 g d'oléfine contenant 80 % d' α fenchènes.

Rdt 53 %

Enfin une distillation sur colonne à bande tournante Nester Faust permet d'obtenir l' α fenchène à plus de 99 % de pureté.

$$n_D^{20} = 1,4725$$

$$Eb_{760} = 157^\circ\text{C}$$

Spectre RMN :

2 massifs centrés à $\delta = 4,65$ et $\delta = 4,56$ p.p.m (protons méthyléniques)

Pic fin d'intensité 6 à $\delta = 0,94$ p.p.m correspondant au groupement gem-diméthyle.

Préparation de β , γ et ζ fenchènes

170 g d'isofenchol et 220 g de bisulfate de potassium sont placés dans un ballon. On distille lentement le mélange. Le distillat recueilli dans une solution aqueuse de potasse, est ensuite lavé puis séché sur MgSO_4 .

Sa chromatographie en phase liquide sur silice G imprégnée de 20 % de nitrate d'argent, (éluant : éther de pétrole-éther éthylique) fournit les différents fenchènes dans l'ordre : cyclo, ζ , α , β , γ .

Ceux ci sont identifiés d'après leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectroscopiques :

β fenchène

$$n_D^{20} = 1,4645$$

$$Eb_{760} = 153^\circ\text{C}$$

Spectre I.R.

Bandes 851 et 873 cm^{-1} méthylène vinylique
 1366 et 1384 cm^{-1} groupement gem-diméthyle

Spectre RMN

2 signaux centrés sur $\delta = 4,66$ et $\delta = 4,56$ p.p.m (protons méthyléniques).

1 pic fin d'intensité 6 à $\delta = 0,94$ correspondant au groupement gem-diméthyle.

γ fenchène

$$n_D^{20} = 1,4607$$

$$Eb_{760} = 147^\circ C$$

Spectre IR

Principales bandes d'absorption à 730, 788, 805, 838, 884 cm^{-1}
groupe gem-diméthyle : doublet à 1364, 1381 cm^{-1} doublet liaison
à 1630 cm^{-1} .

Spectre RMN

Un proton vinylique à $\delta = 5,57$ p.p.m

Un massif d'intensité, 1 centré à $\delta = 2,45$ p.p.m correspondant à un proton allylique en tête de pont (position 4)

Un autre centré à $\delta = 2,12$ p.p.m correspondant à l'autre proton allylique (position 1).

Un doublet à $\delta = 1,66$ p.p.m méthyl allylique

Un doublet à $\delta = 1,07$ et $\delta = 0,9$ p.p.m groupement gem-diméthyle

ζ fenchène

$$n_D^{20} = 1,4685$$

$$Eb_{760} = 147^\circ C$$

Spectre IR

Double liaison : 1 629 cm^{-1}

Groupement gem-diméthyl (1362 et 1380 cm^{-1})

Méthylène vinylique (839 et 874 cm^{-1})

Spectre RMN

Proton vinylique : massif centré à $\delta = 5,38$ p.p.m

Méthyle allylique doublet centré à $\delta = 1,70$ p.p.m

Groupement gem-diméthyle 2 pics fins, d'intensité 3 à $\delta = 0,9$
et $\delta = 0,86$ p.p.m

Hydrogénation des γ et ζ fenchènes sur Platine d'Adams

50 mg de Pt d'Adams en suspension dans 6 cm^3 de cyclohexane et 0,5 cm^3 d'acide acétique sont agités sous atmosphère d'hydrogène pendant 20 mn à température ambiante. On ajoute

à ce catalyseur 1 g de produit à hydrogéner. La réaction démarre rapidement et l'hydrogène est fixé en 1/2 H.

Préparation du δ fenchène

500 g d'un échantillon commercial d'acétate d'isofenchyle (88 %) et de fenchyle sont saponifiés par une solution de 286 g de potasse dissoute dans 2 800 cm³ de méthanol. Après un reflux de 8 H et distillation du méthanol jusqu'à ce que la température du résidu atteigne 90°C, on reprend par de l'eau et on extrait la solution aqueuse à l'éther éthylique. La phase éthérée est lavée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre, sa distillation fournit 355 g d'un mélange isofenchol-fenchol.

Dans un tricol de 2 l, on dissout 330 g du mélange précédent isofenchol-fenchol, dans 740 cm³ d'éther éthylique, puis on ajoute lentement une solution sulfochromique constituée de 230 g de bichromate de sodium, 165 cm³ d'acide sulfurique et 1030 cm³ d'eau. Après 6 h d'agitation, on extrait plusieurs fois à l'éther. Une distillation sous pression normale, puis sous vide des phases éthérées, après qu'elles aient été neutralisées, lavées et séchées, donne 242 g d'un mélange de cétones.

Rdt = 75 %

L'isofenchone est séparée de la fenchone par chromatographie préparative sur colonne de succinate de diéthylène glycol à 150°C.

A 16 g d'isofenchone et 2 cm³ d'acide acétique, portés à 60°C, on ajoute très lentement (3h), 6 cm³ de brome. L'addition du brome est réglé sur le dédagement d'acide bromhydrique piégé dans une solution de soude. On chauffe ensuite le mélange à 90°C et on le verse encore chaud dans 500 cm³ d'eau contenant 2 g de sulfite de sodium et quelques pastilles de soude. La bromoisofenchone précipite, après séparation, on la recristallise dans 20 cm³ d'alcool à 95 % préalablement additionnés d'une pastille de soude. On obtient ainsi 20 g de bromoisofenchone.

Rdt = 82 %

F = 46°C

Litt⁽¹⁸⁾

F = 46-47°C

A une suspension de 5 g de AlLiH_4 , dans 150 cm^3 d'éther anhydre, on additionne goutte à goutte, 27 g de bromoisofenchone en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre. On laisse le tout sous agitation pendant 12 h puis on porte à reflux 1 h. Après hydrolyse, les sels minéraux sont dissous par 110 cm^3 d'acide chlorhydrique à 15 %. On sépare la phase organique, extrait la phase aqueuse à l'éther. Après neutralisation, séchage et évaporation du solvant, on obtient un produit huileux peu stable.

La bromhydrine précédemment formée est dissoute dans 325 cm^3 d'alcool absolu contenant 2,6 g d'iodure de potassium. On ajoute à cette solution un couple Zn-Cu préparé selon GLADSTONE et TRIBE et on distille lentement l'alcool qui entraîne le δ fenchène.

Après addition d'un volume d'eau double de celui de l'alcool distillé on recueille 7 g d'une couche huileuse de δ fenchène. Une extraction au benzène permet de récupérer après traitement habituel, une quantité supplémentaire de δ fenchène (2,5 g).

Rdt = 62 %

$\text{Eb}_{760} = 142^\circ\text{C}$

Spectre IR

Gem-diméthyle : 1361 et 1328 cm^{-1}

Méthyle en tête de pont : 1350 cm^{-1}

Double liaison méthylénique 721 et 692 cm^{-1}

Spectre RMN

Massif d'intensité 2 à 5,6 $< \delta < 6,15$ p.p.m correspondant aux 2 protons vinyliques

Un proton allylique en tête de pont à $\delta = 2,2$ p.p.m

Un groupement gem-diméthyle ($\delta = 1,22$ et $1,17$ p.p.m et un méthyl en tête de pont à $\delta = 0,84$ p.p.m.

Préparation du cyclofenchène

On pyrolyse à 550°C, 500 cm³ d'acétate d' α fenchyle à la vitesse de 60 cm³/h par passage dans un réacteur garni d'anneaux de verre. Le pyrolysat retenu dans un condenseur à eau est ensuite traité à la soude 0,1 N, lavé à l'eau, séché et distillé. On obtient 184 g de cyclofenchène à 97 %.

Rdt = 53 %

Une purification sur colonne à bande tournante Nester Faust permet d'obtenir le cyclofenchène avec une pureté supérieure à 99 %.

$Eb_{760} = 144^{\circ}C$

$n_D^{20} = 1,4537$

Spectre IR

Un triplet de forte intensité à 1965, 1376, 1380 cm⁻¹ correspondant aux groupes méthyles.

Spectre RMN

Trois signaux ayant chacun une intensité égale à 3 $\delta = 0,82$ et $0,91$ p.p.m (groupement gem-diméthyle) à $\delta = 1,2$ p.p.m (groupe méthyle en tête de pont).

Un triplet d'intensité 2 à $\delta = 0,53, 0,6$ et $0,75$ p.p.m (2 hydrogènes cyclopropaniques).

2) Acétoxylation des hydrocarbures et acétolyse des acétates

6 g d'hydrocarbure ou 8,5 g d'acétate, dissous dans 5,9 g de décaline sont traités par une solution de Bertram et Walbaum (15 g CH₃COOH + 0,17 g H₂SO₄ à 50 %) dans un ballon de 50 cm³ immergé dans un bain thermostaté. Des prises d'essai de 1 cm³, effectuées à intervalles de temps réguliers, sont analysées par chromatographie en phase gazeuse après traitement habituel.

Séparation des produits d'acétoxylation et de solvolysé

Les produits provenant des différentes réactions sont rassemblés puis distillés.

La fraction légère obtenue sous pression normale est chromatographiée en phase vapeur préparative sur colonne de Réoplex (température 130°C, débit d'hydrogène 100 cm³/mn), puis en phase liquide sur silice G (éluant éther de pétrole-éther). Les fenchènes ainsi séparés sont identifiés d'après leurs spectres IR et de RMN.

La fraction lourde lorsqu'elle provient de l'acétoxylation des α , cyclo, ξ fenchène renferme deux acétates séparés par chromatographie préparative sur colonne de succinate de diéthylène glycol.

Identification des acétates

Transformation de l'acétate de fenchyle en fenchone

On traite 8 g d'acétate de fenchyle par de la potasse méthanolique à reflux (5 g de KOH + 40 cm³ de CH₃OH). Après distillation du solvant, on ajoute de l'eau et extrait à l'éther éthylique. Puis on distille la phase étherée après qu'elle ait subi le traitement habituel (lavage, séchage), ceci fournit 5,9 g d'alcool.

Rdt = 93 %

5,9 g d'alcool dissous dans 20 cm³ d'éther sont oxydés à 25°C par addition lente d'un mélange sulfochromique (3,9 g de Na₂Cr₂O₇, 2 H₂O + 3 cm³ d'H₂SO₄ + 20 cm³ d'H₂O). Après 2 h d'agitation, on décante et extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther. Les phases étherées, neutralisées, lavées et séchées sont ensuite distillées sous pression réduite et conduisent à 5 g de cétone.

Rdt = 85 %

Préparation d'un mélange d'acétate d' α et β fenchyle

Dans un autoclave de 300 cm³, 50 g de fenchone sont hydrogénés catalytiquement à 100°C, sur Nickel de Raney fraîchement préparé.

Le contenu de l'autoclave est repris par de l'éthanol, et après avoir séparé le nickel par filtration et chassé le solvant on distille le mélange d'alcool sous vide.

Rdt = 93 %

Les alcools précédemment obtenus sont laissés 2 h à reflux avec 40 g d'anhydride acétique. Après refroidissement, neutralisation, lavage à l'eau et séchage sur $MgSO_4$, une distillation sous pression réduite permet de recueillir 51 g d'un mélange d'endo et d'exo acétoxy-2 triméthyl-1,3,3 bicyclo (2.2.1) heptane.

Rdt = 92 %

Préparation de l'acétate d' α fenchyle

A une suspension de 6,7 g de $LiAlH_4$ dans 75 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 25,5 g de fenchone en solution dans 200 cm³ d'éther anhydre. Au bout de 12 h d'agitation, on hydrolyse et dissout le précipité par HCl à 15 %, puis on décante et extrait à l'éther. La distillation des phases organiques sous pression réduite permet d'obtenir 29 g d' α fenchol solide.

Rdt = 91 % F = 37-38°C Litt⁽¹⁹⁾ F = 38° C

20 g d' α fenchol sont traités par 18 g d'anhydride acétique, ce qui conduit après traitement habituel à 22 g d'acétate d' α fenchyle.

Transformation de l'acétate d' α isofenchyle en isofenhone

La saponification de 18 g d'acétate d' α isofenchyle, suivie d'une oxydation chromique, dans des conditions semblables à celles employées précédemment lors du traitement de l'acétate de β fenchyle conduit à 11 g d'isofenhone.

Préparation d'un mélange d'acétate d' α et β isofenchyle et de l'acétate de β isofenchyle

Le protocole expérimental est analogue à celui employé précédemment.

Préparation de l'acétoxy-3 triméthyl-1,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane

12 g de δ fenchène dans 45 cm³ d'éther anhydre sont traités par un courant de diborane formé par addition de 1,2 g de borohydrure de sodium en solution dans 40 cm³ de diglyme à 6,3 cm³ du complexe BF₃-éthérate dissous dans 13,5 cm³ de diglyme.

On ajoute, à l'organoborane ainsi formé une solution alcoolique de soude (1,4 g de NaOH pour 44 cm³ d'alcool). Puis on ajoute par addition de 12,5 cm³ d'eau oxygénée à 30 %.

Après extraction, lavage, séchage et distillation des phases organiques, on obtient 9,5 g d'alcools

Rdt = 70 %

5 g du mélange d'alcools précédents sont portés 1 h à reflux avec 5 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, on neutralise à la soude à 10 %, on lave à l'eau et on sèche sur sulfate de magnésium, enfin une distillation donne 4,5 g d'un mélange d'acétate renfermant 56 % d'acétoxy-3 triméthyl-1,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane et 44 % d'acétate d'isofenchyle.

Préparation de l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane

A une suspension de 16 g de PCl₅ dans 30 cm³ d'éther de pétrole, on ajoute lentement à -10°C, 10 g d'exo isofenchol dissous dans 25 cm³ d'éther. Le mélange est laissé 15 mn sous agitation puis, il est neutralisé par une solution de soude à 10 %, lavé à l'eau et séché sur MgSO₄.

Après évaporation du solvant, le chloro-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane obtenu est placé sous agitation à 80°C avec 20 g de CaO dissous dans 300 cm³ d'eau, pendant 24 h. Une extraction à l'éther, suivi après traitement habituel

d'une distillation permet de recueillir 7,5 g d'hydroxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane souillés d'isofenchol et de β et α fenchènes.

Une chromatographie en phase liquide, sur silice G, éluée à l'éther de pétrole progressivement enrichie en éther éthylique, donne l'hydroxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane avec une pureté voisine de 98 %.

F = 64-65°C Litt⁽²⁰⁾ F = 67°C

L'action de 5 g d'anhydride acétique sur 5 g d'alcool précédent, dans des conditions déjà décrites, conduit à l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. Petit, M. Evrard et M. Blanchard
Bull. Soc. Chim., 1971, p. 4176
- 2 - F. Petit et M. Blanchard
Bull. Soc. Chim., 1972, p. 1611
- 3 - J. Kokes, H. Tobin et P.H. Emmet
J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3860
- 4 - M. Guisnet, P. Cannesson et R. Maurel
Bull. Soc. Chim., 1970, p. 3566
- 5 - J. Bertram et H. Walbaum
J. pr. Chem., 1894, 49, 1
- 6 - N.J. Toivonen, Svomen Kimistil., 1951, B. 24, 62
- 7 - W. Reusch, M. W. Di Carlo et L. Taylor
J. Org. Chem., 1961, 26, 1711
- 8 - G. Clément, M. Wilkas, G. Dupont et R. Dulou
C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 1184
- 9 - M. Hanack
Chem. Ber., 1961, 94, 1082
- 10 - W. Huckel et D. Wolkmann
Ann.Chem., 1963, 664, 31
- 11 - A. Coulombeau
Rapport CEA-R-3789
- 12 - A. Coulombeau et A. Rassat
Bull. Soc. Chim., 1965, p. 3338
- 13 - W. Huckel et H.J. Kern
Ann. Chem., 1965, 687, 40-81
- 14 - R. Maurel, M. Guisnet et Mme Garin-Place
Bull. Soc. Chim., 1969, p. 4112

- 15 - Y. Asahina et M. Ishidate
Chem. Ber., 1933, 66, 1913
- 16 - W. Huckel et Fechtig
Am. Chem., 1962, 652, 81
- 17 - S. Nametkin et Brusova
J. Soc. Phys. Chem. Russe, 1930, 62, 833
- 18 - Wallach et Vivck
Annalen, 1908, 362, 195
- 19 - J.L. Simonsen
The Terpenes" Vol. II, p. 533, Cambridge at University Press
- 20 - N.J. Toivonen
J. pr. Chem., 1941, 159, 70

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE DANS LA SERIE DU CAMPHENE	4
Préparation et identification des hydrocarbures	5
Etude thermodynamique	12
Etude cinétique	19
ACETOXYLATION ET SOLVOLYSE EN SERIE DES FENCHENES	24
Préparation des hydrocarbures	25
Identification des produits d'acétoxylation	30
Etude thermodynamique	36
Etude cinétique	44
CONCLUSION	46
PARTIE EXPERIMENTALE	48
Acétoxylation dans la série du camphène	50
Acétoxylation dans la série des fenchènes	54
BIBLIOGRAPHIE	64

