

N° d'ordre : 804

50376  
1979  
214

50376  
1979  
214

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE SPECIALITE**

**Mention : Chimie Organique**

par

Jean-Louis GUERILLOT



## **ÉTUDE CINÉTIQUE ET STÉRÉOCHIMIQUE DE L'HYDROGÉNATION D'HYDROCARBURES BICYCLIQUES SUR PLATINE SUPPORTÉ**

Soutenue le 13 décembre 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J. LHOMME	Président
M. PECQUE	Rapporteur
F. PETIT	Examineur
G. LECLERQ	Examineur

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

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. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TPIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

#### PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BOGARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François  
M. ROGALSKI Marc  
M. ROUSSEAU Jean-Paul  
M. ROY Jean-Claude  
M. SALAMA Pierre  
Mme SCHWARZBACH Yvette  
M. SCHAMPS Joël  
M. SIMON Michel  
M. SLIWA Henri  
M. SOMME Jean  
Mlle SPIK Geneviève  
M. STERBOUL François  
M. TAILLIEZ Roger  
M. THERY Pierre  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Chimie  
Analyse  
Physiologie Animale  
Psychophysiologie  
Sciences Economiques  
Mathématiques  
Physique  
Sociologie  
Chimie Organique  
Géographie  
Biochimie  
Informatique  
Biologie  
Electronique, Electrotechnique, Automatique  
Automatique  
Chimie Minérale  
Résistance des Matériaux  
Chimie  
Géologie Générale  
Informatique Fondamentale Appliquée  
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur M. PECQUE.

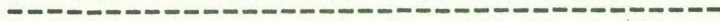
J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. PECQUE, Professeur, qui m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire. J'ai pu apprécier sa rigueur scientifique et l'étendue de ses connaissances, qui n'ont d'égales que ses qualités humaines.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Messieurs J. LHOMME et F. PETIT, Professeurs à l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Madame G. LECLERCQ, Maître Assistante à la Faculté des Sciences de Poitiers, d'avoir accepté de participer à ce Jury.

Je tiens également à remercier Mademoiselle C. DEROO, Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER, Messieurs G. RICHEL M. BATAILLE, P. GRANDCLAUDON et P. VANDERHEYDEN pour la part active qu'ils ont prise aux différents niveaux de la réalisation de ce mémoire.

CONCLUSION GÉNÉRALE







# T A B L E   D E S   M A T I E R E S

---

	<u>PAGE</u>
CONCLUSION GÉNÉRALE	
INTRODUCTION.....	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.....	5
I - TECHNIQUES D'HYDROGENATION.....	5
1° - CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES.	5
2° - APPAREILLAGE.....	6
3° - MODE OPERATOIRE.....	6
4° - ANALYSES.....	7
II - OBTENTION DES SUBSTRATS ETHYLENIQUES..	8
1° - SERIE DU METHYL-2 NORBORNENE ET DU NORCAMPHENE.....	8
2° - SERIE DU SANTENE ET DES ISOSANTENES.	8
3° - LE CAMPHENE.....	10
4° - SERIE DES FENCHENES.....	10
5° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2] OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE EXOCYCLIQUE.....	11
6° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO [2,2,2]OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE DE POSITION.....	12
III - IDENTIFICATION DES SATURES.....	13
1° - LES METHYL-2 BICYCLO[2,2,1]HEPTANES	13
2° - LES DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,1] HEPTANES.....	14
3° - LES ISOCAMPHANES.....	14



.../...

4° - LES TRIMETHYL-2,7,7 BICYCLO[2,2,1] HEPTANES.....	15
5° - LES TRIMETHYL-2,5,5 BICYCLO[2,2,1] HEPTANES.....	15
6° - LES DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2] OCTANES.....	16

DEUXIEME PARTIE : RÉSULTATS..... 17

I - DEFINITION DE LA REACTIVITE.....	17
1° - METHODE D'HYDROGENATION EN COMPETITION.....	17
2° - INDICE DE REACTIVITE.....	18
II - EFFET CHROMATOGRAPHIQUE SUR LE SUPPORT DU CATALYSEUR.....	19
III - CAS PARTICULIER DE LA SERIE DU SANTENE... 20	20
1° - MESURE DES REACTIVITES.....	20
2° - PRODUITS D'HYDROGENATION DES SUBSTRATS PURS.....	21
IV - TABLEAUX RECAPITULATIFS.....	23
1° - ECHELLE DES REACTIVITES GLOBALES....	23
2° - RESULTATS STEREOCHIMIQUES.....	23

TROISIEME PARTIE : DISCUSSION..... 24

I - SERIE DU NORCAMPHENE, DU CAMPHENE ET DES FENCHENES.....	27
1° - OLEFINES INTRACYCLIQUES.....	28
2° - OLEFINES METHYLENIQUES.....	28
3° - CONCLUSION.....	31

.../...



II - SERIE DE SQUELETTE BICYCLO[2,2,2]	
OCTANE.....	32
1° - ASPECT CINETIQUE.....	32
2° - ISOMERISATION DE POSITION.....	33
3° - ASPECT STEREOCHIMIQUE.....	34
4° - CONCLUSION.....	35
III - SERIE DU SANTENE.....	36
1° - CONSTATATIONS PRELIMINAIRES.....	36
2° - ISOMERISATION DE POSITION.....	38
3° - MECANISME DE REACTION.....	40
IV - TENTATIVE DE GENERALISATION.....	57
1° - SERIE DE SQUELETTE BICYCLO[2,2,2]	
OCTANE.....	57
2° - MECANISME GLOBAL.....	59
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	65
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	66
I - PREPARATION ET IDENTIFICATION DES	
OLEFINES.....	66
1° - SERIE DU METHYL-2 NORBORNENE ET	
DU NORCAMPHENE.....	66
2° - SERIE DU SANTENE ET DE L'ISOSANTENE	68
3° - SERIE DES FENCHENES.....	72
4° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2]	
OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE	
EXOCYCLIQUE.....	74
5° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]	
OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE DE	
POSITION.....	78
6° - CARACTERISATION DES PRODUITS.....	79



.../...

II - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.....	80
1° - SERIE DU NORCAMPHENE.....	80
2° - SERIE DU SANTENE.....	81
3° - SERIE DU CAMPHENE.....	81
4° - SERIE DE L' $\alpha$ ET $\xi$ FENCHENE.....	81
5° - SERIE DU $\beta$ ET $\gamma$ FENCHENE.....	82
6° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2] OCTENE-2.....	82
7° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2] OCTENE-2.....	82
III - ETUDE DE L'EFFET CHROMATOGRAPHIQUE DU CATALYSEUR.....	83
IV - MISE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	83

BIBLIOGRAPHIE.....	84
--------------------	----

ANNEXE : NUMEROTATION DES HYDROCARBURES RENCONTRES

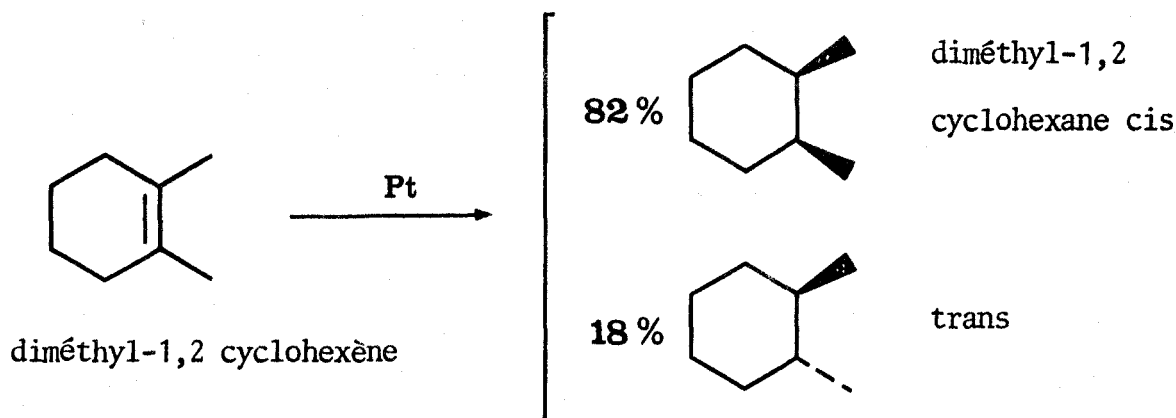


I N T R O D U C T I O N

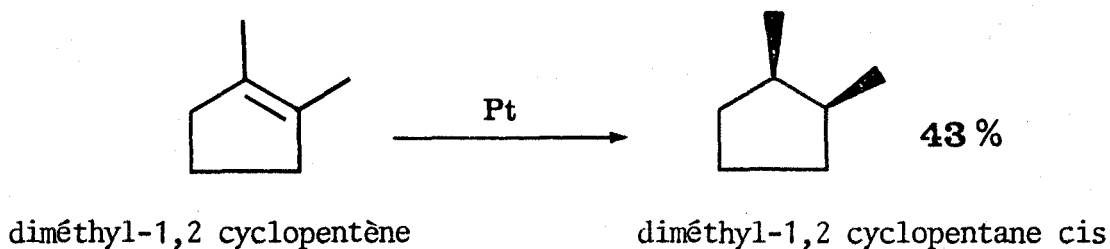


L'hydrogénation catalytique des hydrocarbures éthyléniques est couramment présentée comme une "cis" addition de l'hydrogène.

Quand la structure du substrat oléfinique permet de prévoir la formation de deux saturés diastéréoisomères ou épimères, on peut s'attendre en effet, en règle générale, à former de manière dominante le produit de "cis" addition (1) qui n'est pourtant pas l'isomère le plus stable.



Mais les exceptions à cette règle sont nombreuses (2,3) :

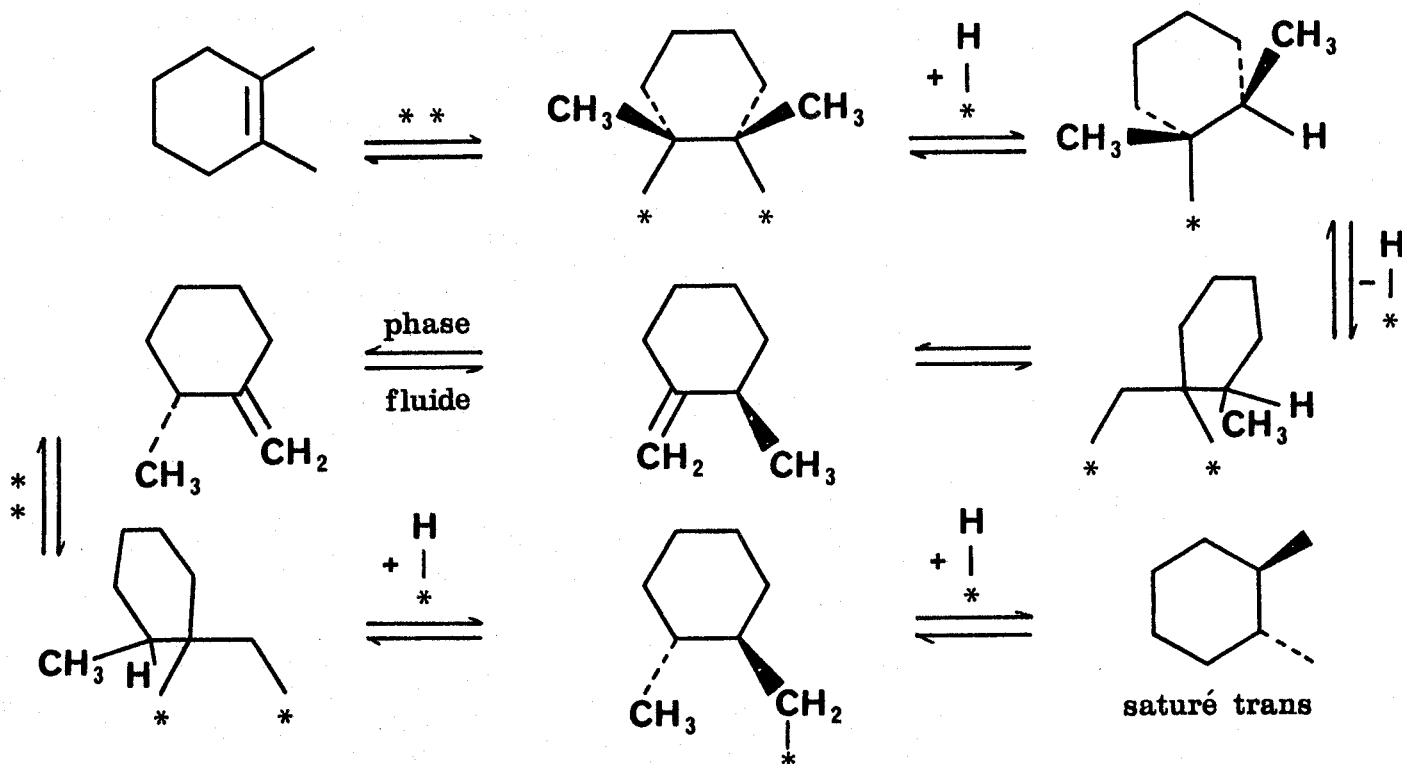


et posent le problème du mécanisme de formation du saturé trans.

L'existence d'une certaine proportion, parfois importante, de produit résultant apparemment d'une "trans" hydrogénation, peut en fait s'expliquer dans bien des cas, tout en respectant l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène se branche sur la face de la double liaison tournée vers le catalyseur. L'isomérisation de position de la double liaison qui accompagne l'hydrogénation, ouvre en effet la voie à des hydrogénations "indirectes" dont le résultat peut être une apparente "trans" hydrogénation. C'est l'idée de base du mécanisme proposé par Polanyi et Horiuti (4) : l'hydrogène se fixe atome par atome - l'étape de semi-hydrogénation est réversible, ce qui permet la désorption d'un isomère de position de la double

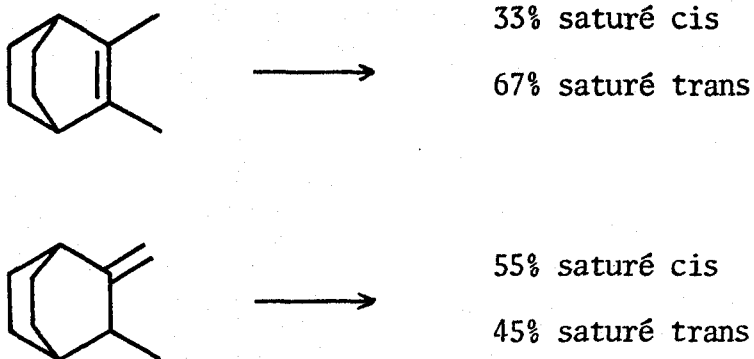
liaison- après un passage par la phase fluide, cet isomère peut se réadsorber sur l'autre face. Voici, à titre d'exemple (simplifié), comment le diméthyl-1,2 cyclohexène peut donner du saturé trans par ce mécanisme :

\* : sites catalytiques



Il a donc fallu que l'isomère de position (ici le méthylène-1 méthyl-2 cyclohexane) repasse par la phase fluide pour conduire finalement au saturé trans. L'hydrogène attaque toujours dans la même direction, c'est le substrat qui se retourne face pour face. Il n'est pas simple de fournir des preuves cinétiques d'un tel mécanisme, pas plus que de le prendre en défaut : le substrat de départ est tétra-substitué, donc lent à s'hydrogéner (5) ; l'isomère de position invoqué intermédiairement s'hydrogène beaucoup plus vite (6). C'est un facteur voisin de 10.000 qui sépare les vitesses d'hydrogénation en compétition des deux isomères choisis dans l'exemple ci-dessus. On comprend que dans ces conditions, même si on aperçoit des traces de l'isomère méthylénique à l'état désorbé (ce qui est le cas expérimentalement), le dosage de ces traces ne sera jamais assez précis pour fournir une analyse cinétique rigoureuse permettant de confirmer ou d'infirmer le mécanisme.

L'isomère de position est-il ou n'est-il pas un intermédiaire indispensable pour ouvrir la voie à une pseudo trans hydrogénation ? Il semble bien que non et qu'il existe des mécanismes directs de trans hydrogénation. M. Pecque (7) avance la preuve suivante (hydrogénation sur Pt d' Adams, solvant éthanol, température et pression normales) :



L'isomère méthylénique, qui donne moins de saturé trans que le substrat tétrasubstitué endocyclique, ne peut pas être à lui seul rendu responsable de la trans hydrogénation de ce dernier. Force est de reconnaître la nécessité de processus de trans hydrogénation directe, indépendamment des phénomènes de migration de la double liaison.

C'est à une conclusion analogue que parvient Burwell (8) en étudiant la vitesse de racémisation d'un méthyl-3 hexane optiquement actif en cours d'échange isotopique H-D. Il propose une espèce adsorbée, réactive par ses deux faces, et donc capable d'assurer la racémisation du carbone asymétrique sans désorption d'aucun intermédiaire (en l'occurrence un méthyl-3 hexène-2 ou 3, ou le méthylène-3 hexane).

A basse température, un cyclane tel que le cyclopentane n'échange, au cours d'un séjour unique sur le catalyseur, que les atomes d'hydrogène qu'il porte sur l'une de ses faces (9). Pour échanger les atomes d'hydrogène de l'autre face, il doit se désorber intermédiairement, ce qui se traduit par une discontinuité dans la distribution des produits deutérés. Quand la température s'élève, cette discontinuité s'estompe, ce qui montre qu'un mécanisme de retournement sans désorption (Roll-over) peut intervenir.

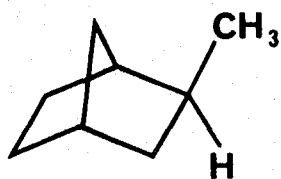
Enfin, certains auteurs vont jusqu'à mettre en doute le sens même de l'attaque de l'hydrogène, qui pourrait, dans certains cas, provenir de la phase fluide par un mécanisme de type Rideal (10), ou du solvant s'il est suffisamment polaire (11).

Les espèces adsorbées " $\pi$  allyliques" proposées par Gault, Rooney et Kemball (12) seraient, sur certaines de leurs positions, réactives par leur face tournée vers la phase fluide, avec de l'hydrogène probablement adsorbé à l'état moléculaire. Elles possèdent donc, intrinsèquement, la propriété de donner de la trans addition.

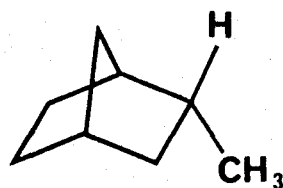


Les moyens mis en oeuvre pour étudier la stéréochimie de l'hydrogénation catalytique sont nombreux et variés. L'exploration systématique des paramètres : nature du catalyseur (métal et support), température (phase gazeuse ou liquide), pression d'hydrogène, nature du solvant... peut être envisagée. Nous avons choisi, pour notre part, de faire varier la nature du substrat oléfinique, en nous limitant aux squelettes bicyclo[2,2,1]heptane et bicyclo[2,2,2]octane, et à des conditions opératoires fixes.

Les squelettes bicycliques ont l'avantage de limiter le nombre d'isomères de position de la double liaison et par là, de faciliter l'étude cinétique. Leur rigidité "gèle" leur conformation. Le squelette bicyclo[2,2,1]heptane, dès qu'il est monosubstitué en position 2, présente l'isomérisation endo-exo :



diastéréoisomère exo



diastéréoisomère endo

et pourra donc fournir des indications sur le sens d'attaque de l'hydrogène et sur les réactivités respectives des faces cyclopentaniques et cyclohexaniques. Les polysubstitutions de ce squelette auront pour effet d'encombrer plus ou moins l'une ou l'autre de ces faces et d'en affecter à la fois l'adsorbabilité et la réactivité. L'intérêt de ce squelette, par ailleurs d'accès facile par la famille des terpènes, en a fait la matière première de choix pour de nombreuses études stéréochimiques (13), en catalyse hétérogène (14, 15) et en catalyse homogène (16). Le squelette bicyclo[2,2,2]octane, déjà un peu plus souple, a cependant moins de liberté conformationnelle que les hydrocarbures monocycliques, comme le cyclohexane. Son comportement "anormal", signalé par M. Pecque, nous a incité à en faire l'étude comparative avec la série précédente.

L'exposé de notre travail comprendra trois parties :

- Un chapitre consacré à l'exposé de nos techniques expérimentales et à l'obtention des substrats éthyléniques ainsi qu'à l'identification des produits saturés.
- Un chapitre de présentation de nos résultats.
- Un chapitre de discussion où ces résultats seront repris par série, pour être confrontés aux diverses hypothèses mécanistiques proposées par la littérature.

PREMIERE PARTIE

---

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

---

## I - TECHNIQUES D'HYDROGENATION -

### 1° - CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES -

#### a) Le catalyseur :

L'hydrogénation des hydrocarbures éthyléniques est fréquemment accompagnée d'une isomérisation de position de la double liaison, quand la structure le permet. Dans ce cas, le comportement cinétique et stéréochimique d'un composé pur est faussé par les produits d'hydrogénation de ses isomères de position. Le pouvoir isomérisant des catalyseurs classiques d'hydrogénation est bien connu (17) et se range en ordre décroissant de la manière suivante :



Pour minimiser les effets de l'isomérisation de position, nous avons choisi de travailler avec du platine et avons retenu un Pt/charbon à 10%, commercialisé par la Société MERCK.

Le catalyseur est conservé en permanence dans un dessiccateur garni de chlorure de calcium.

Nous avons vérifié, en hydrogénant le méthylène-2 bicyclo[2,2,2]octane VI B, sur Pd/C à 10%, que la vitesse d'hydrogénation reste proportionnelle à la masse de catalyseur, tant que celle-ci n'excède pas 6 mg (ce qui correspond à une vitesse de prise d'hydrogène de  $4 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ). Au-delà, la courbe : vitesse d'hydrogénation = f(masse de catalyseur) tend vers un palier : la vitesse d'hydrogénation est limitée par un processus non catalytique mais physique, la dissolution de l'hydrogène dans la phase liquide.

Avec le norcamphène I B, oléfine très réactive, la proportionnalité vitesse-masse de catalyseur est encore vérifiée pour une quantité de Pt/C de 10 mg.

Pour être assurés de toujours opérer dans des conditions où la vitesse globale n'est pas limitée par des phénomènes de transfert de matière, nous avons utilisé des masses de catalyseur de 3 à 5 mg, ce qui assure pour tous nos substrats, même les plus réactifs, des vitesses de prise d'hydrogène inférieures à  $2,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$ .

b) Pression d'hydrogène :

Notre appareillage est conçu pour travailler à la pression atmosphérique, sous laquelle nous effectuons toutes nos mesures cinétiques. Néanmoins, certaines hydrogénations préparatives (voir Partie Expérimentale) sont menées à pression d'hydrogène inférieure à l'atmosphère, en utilisant des mélanges hydrogène-azote.

c) Le solvant :

Les solvants apolaires tels que les hydrocarbures (cyclohexane-décane) altèrent l'activité du catalyseur, en gênant l'élimination de l'eau de réduction de l'oxyde de platine (on constate que les grains de catalyseur s'agglomèrent). L'alcool éthylique, solvant miscible à l'eau, ne présente pas cet inconvénient. Il est couramment employé comme solvant d'hydrogénation. Nous avons utilisé l'alcool éthylique absolu, provenant de la distillation de l'azéotrope à 95° sur chaux vive (18) et stocké sur tamis moléculaire 3 A.

2° - APPAREILLAGE -

C'est un appareillage classique d'hydrogénation en phase liquide sous pression normale. Une burette graduée permet de suivre l'absorption d'hydrogène. Le réacteur, non thermostaté, est muni d'une tubulure latérale par laquelle on prélève le liquide en vue de l'analyser. L'agitation mécanique est assurée par un excentrique, entraîné par un moteur.

3° - MODE OPERATOIRE -

Tous nos essais sont réalisés à température ambiante :

- Le catalyseur est pesé directement dans le réacteur vide. Le solvant est ajouté ( $4 \text{ cm}^3$ ) et le réacteur est rapidement fixé à l'appareillage pour éviter les reprises d'humidité atmosphérique (l'éthanol absolu est très hygroscopique).
- L'appareil est alors purgé par quatre mises sous vide, suivies chacune d'un remplissage à l'hydrogène pur.
- Le platine est réduit par l'hydrogène. Cette étape est suivie par lecture du volume d'hydrogène absorbé et dure environ 20 minutes.

- A l'aide d'une seringue hypodermique, la charge de substrat à hydrogène (0,25 à 0,30 ml soit une concentration de 0,50-0,55 mole/l) est injectée au travers d'un septum de néoprène. A cet instant, l'agitation et le chronomètre sont enclanchés.
- La lecture du volume d'hydrogène absorbé permet de suivre directement l'avancement de la réaction et de tracer la courbe : volume absorbé = f(temps).
- A intervalles réguliers, de petites quantités de catalysat (10 µl) sont prélevées à l'aide d'une microsiringue et analysées par C.P.V..

#### 4° - ANALYSES -

Elles sont réalisées sur un chromatographe *GIRDEL F 75* à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes capillaires de 50 ou 100 m.

Les fractions molaires de chacun des constituants sont calculées à partir des chromatogrammes, en estimant l'aire d'un pic proportionnelle au produit : hauteur du pic par son temps de rétention et en corrigeant ce produit par un facteur égal au nombre de carbones dans la molécule éluée :

$$\% A = \frac{c_A h_A t_A}{\sum_i c_i h_i t_i}$$

- où : % A : fraction molaire du constituant A  
 $c_A$  : nombre de carbone dans la molécule A  
 $h_A$  : hauteur du pic correspondant à A  
 $t_A$  : temps de rétention de A

Les mesures chromatographiques permettent de tracer les courbes d'évolution des différents constituants en fonction du temps.

## II - OBTENTION DES SUBSTRATS ETHYLENIQUES -

Chacune des préparations est décrite en détail dans la partie expérimentale. Les composés intermédiaires et les produits sont identifiés par leurs constantes physiques et leurs spectres.

### 1° - SERIE DU METHYL-2 NORBORNENE ET DU NORCAMPHENE -

#### a) Obtention du norcamphène (I B) :

Il est préparé par pyrolyse de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo[2,2,1]heptane. Pureté chromatographique (I B) : 99,5%.

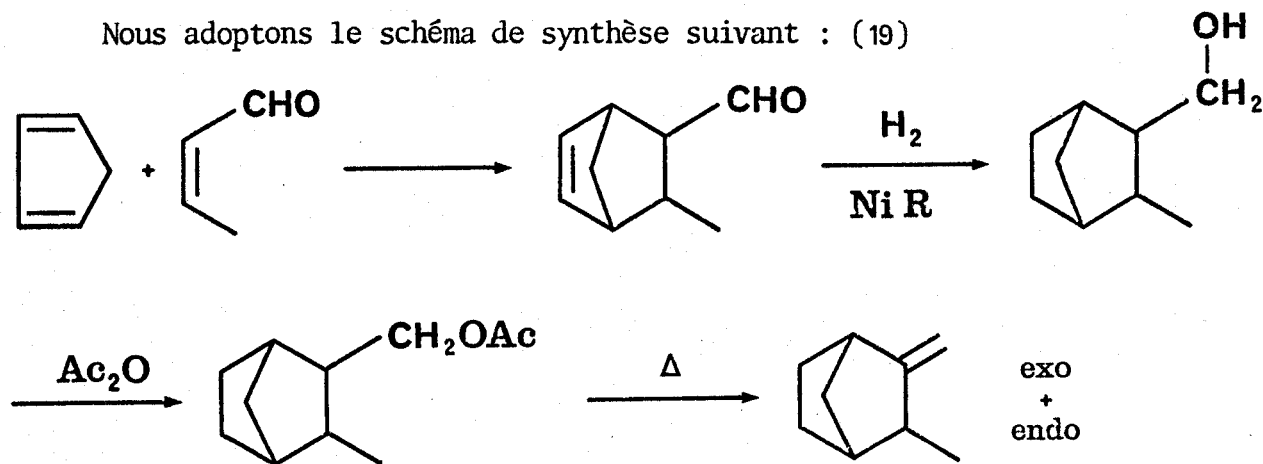
#### b) Obtention du méthyl-2 norbornène (I A) :

La collection de produits du laboratoire nous a doté d'un mélange de méthyl-1 (38%) et de méthyl-2 (54%) norbornène souillé de 8% d'impuretés. Celui-ci provient de la réaction de Diels-Alder entre l'éthylène et un mélange de méthyl-1 et méthyl-2 cyclopentadiène. La distillation des norbornènes, sur une colonne à bande tournante Nester-Faust<sup>\*</sup> (N FT 50), fournit l'isomère recherché I A avec une pureté de 98%.

### 2° - SERIE DU SANTENE ET DES ISOSANTENES -

#### a) Préparation des isosantènes (II B + II C) :

Nous adoptons le schéma de synthèse suivant : (19)



Le rendement global en isosantènes, par rapport au crotonaldéhyde de départ, s'élève à 22%. L'analyse en C.P.V. sur une colonne capillaire squalane révèle une impureté (1%) qui est le santène II A. La fraction molaire d'exoiso-

\* Nous remercions Monsieur le Professeur SLIWA de nous avoir accueilli dans son laboratoire à cette occasion.

santène II C dans le mélange, varie de 60 à 70% selon les fractions de distillation.

Comme nous le montrerons plus loin, il n'est pas indispensable de posséder les isosantènes purs pour étudier leur stéréochimie d'hydrogénation. Celle-ci peut être déduite de l'étude de mélanges, par extrapolation.

Nous nous contentons donc d'enrichir le mélange brut en chacun de ses constituants, par un tour de distillation sur colonne à bande tournante et obtenons les fractions suivantes :

. isosantène endo II B : 69%		II B = 14%
. isosantène exo II C : 31%	et	II C = 81%
. santène II A : 0%		II A = 4%

b) Préparation du santène II A par hydroisomérisation des isosantènes II B + II C :

Ici encore, deux mélanges ternaires, santène-isosantène endo-isosantène exo, permettent d'accéder aux données cinétiques et stéréochimiques recherchées, sans qu'il soit nécessaire d'isoler le santène pur. Il suffit pour cela de posséder deux mélanges relativement riches en santène II A.

Nous avons montré, dans une étude précédente (20), que sous pression d'hydrogène réduite (mais non nulle) et en présence d'un catalyseur très isomérisant tel que le palladium, l'isomérisation devient prépondérante devant l'hydrogénation. Elle l'est d'autant plus que la masse de catalyseur utilisée est grande, capable de consommer l'hydrogène plus vite qu'il n'est renouvelé par dissolution (phase liquide déficitaire en hydrogène par rapport à la phase gaz). Ces deux remarques sont mises à profit ici pour préparer des mélanges riches en santène II A.

Une première fraction d'isosantènes (72% d'exo II C - 28% d'endo II B) fournit le mélange suivant :

. santène II A	:	21%
. isosantène endo II B	:	3%
. isosantène exo II C	:	60%
. saturés IX	:	16%

Un autre mélange (31% d'exo II C et 69% d'endo II B) donne :

II A : 41%

II B : 5%

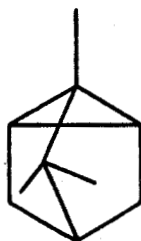
II C : 22%

IX : 31%

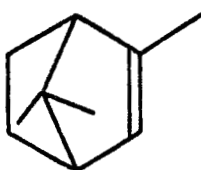
### 3° - LE CAMPHENE (III) :

Le camphène commercial (Société MERCK) est recristallisé trois fois de l'éther éthylique anhydre.

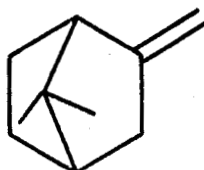
Pureté chromatographique : 97,5% : l'impureté unique est le tricyclène :



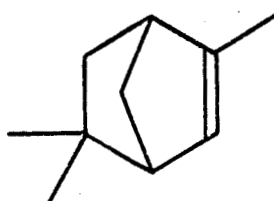
### 4° - SERIE DES FENCHENES -



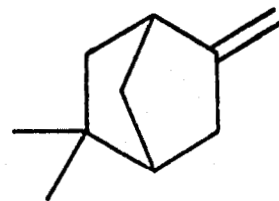
ξ



α



γ



β

#### a) α fenchène (IV B) :

L'échantillon qui alimente nos manipulations provient de la collection de produits du laboratoire. Il a été préparé par solvolysé du para-toluène-sulfonate d'α fenchyle, lui-même issu de l'action du chlorure de para-toluènesulfonyle sur l'α fenchol (21). Après distillation, le produit brut fournit l'hydrocarbure IV B avec une pureté de 94%.



b)  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\xi$  fenchènes (V B ; V A ; IV A) :

Des échantillons de ces hydrocarbures nous sont fournis purs ou en mélange par Y. Castanet\*.

Ils ont été préparés par déshydratation catalytique en phase liquide de l'isofenchol sur sulfate acide de potassium. Les constituants du mélange complexe obtenu ont été séparés par chromatographie en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent à 20%, par élution à l'éther de pétrole progressivement enrichi à l'éther éthylique (21).

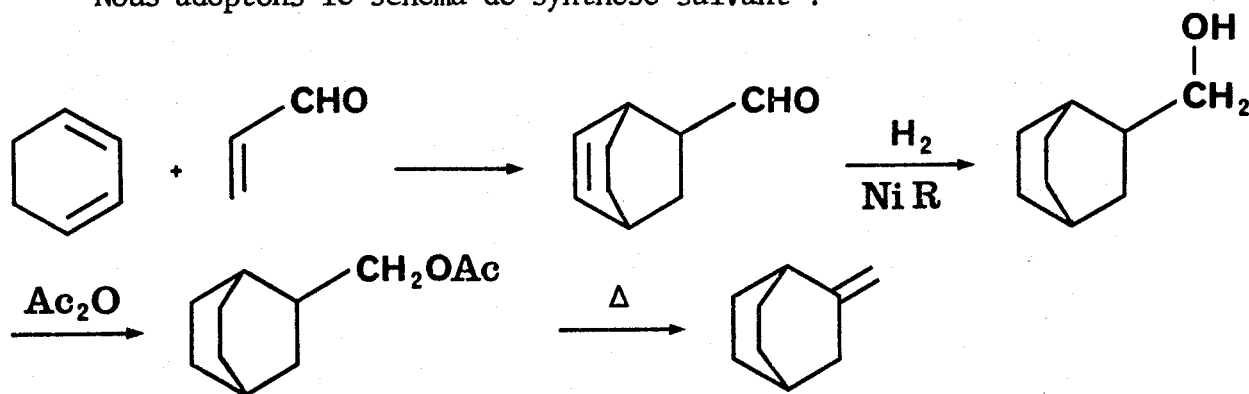
La microdistillation des différentes fractions fournit :

- le  $\xi$  fenchène IV A, avec 99% de pureté,
- le  $\beta$  fenchène V B, accompagné de 57% de son isomère  $\alpha$  IV B,
- le  $\gamma$  fenchène V A, en présence de 74% de  $\xi$  fenchène.

5° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE EXOCYCLIQUE -

a) Synthèse du méthylène-2 bicyclo[2,2,2]octane (VI B) :

Nous adoptons le schéma de synthèse suivant :



Le rendement global en VI B par rapport au cyclohexadiène de départ est de 29%. Par analyse en C.P.V. on observe deux pics dont le traitement quantitatif donne la composition suivante :

VI B : 99,6%

VI A : 0,4%

\* Nous tenons à remercier ici Monsieur Y. CASTANET et l'équipe du laboratoire de Chimie Organique Appliquée pour leur aimable collaboration.

b) Préparation du méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-2 (VI A) :

Le produit VI B est hydroisomérisé sous basse pression d'hydrogène (0,5 atm), en présence de Pd/C à 10%, selon la méthode décrite pour le santène. Une fois les proportions optimales atteintes, le mélange réactionnel est enrichi par chromatographie préparative. L'hydrocarbure VI A est obtenu avec un rendement global de 20% et une pureté de 91%.

6° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE DE POSITION -

a) Obtention du méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]octane (VII B) :

Le produit brut nous est fourni par la réserve des produits chimiques du laboratoire. Son mode de préparation est analogue à celui du méthylène-2 bicyclo[2,2,2]octane VI B, l'acroléine de départ étant remplacé par le crotonaldéhyde (22). Après distillation, l'oléfine VII B est récupérée avec une pureté de 98%.

b) Préparation du diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2 (VII A) :

La méthode de préparation d'un isomère intracyclique par hydroisomérisation s'applique parfaitement bien à ce système, en raison de la haute stabilité thermodynamique de l'isomère endocyclique VII A par rapport à l'isomère exocyclique VII B. (VII A : 99,4% ; VII B : 0,6% à 20°C (22)). Nous obtenons par cette méthode (voir préparation du santène) le mélange suivant :

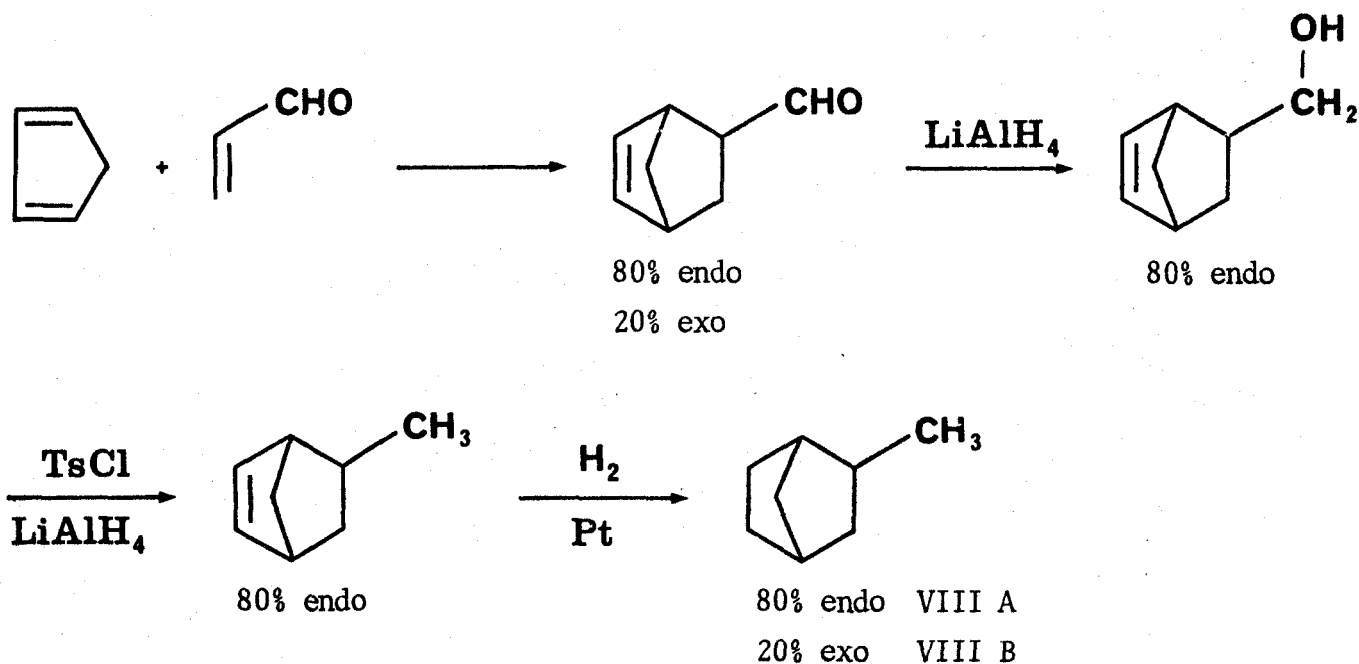
VII A : 91,2%  
VII B : 1,9%  
saturés XIV : 6,9%

qui est soumis directement à l'étude en hydrogénation.

III - IDENTIFICATION DES SATURES -

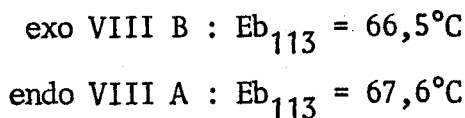
1° - LES METHYL-2 BICYCLO[2,2,1]HEPTANES (endo VIII A et exo VIII B) :

Dans cette série, les analyses sont pratiquées sur une colonne capillaire squalane. M. Garin-Place (23) a utilisé cette même méthode d'analyse et a prouvé la structure des isomères endo et exo, grâce à la suite de réactions décrites ci-dessous : l'étape qui fixe la stéréochimie est une synthèse diénique à laquelle sont appliquées les règles d'Alder (24)



Dans les conditions des analyses chromatographiques, le diastéréoisomère exo est élué le premier.

D'autre part, N.A. Belikova (25) a obtenu, par hydrogénation du norcamphène I B, sur Pt/C, un mélange d'environ 79% d'isomère endo, alors que nous relevons, dans nos conditions, un pourcentage de 66%. Dans la même publication, nous trouvons les points d'ébullition des deux hydrocarbures saturés :



L'ordre des temps de rétention sur squalane suivant généralement l'ordre des points d'ébullition, les données de la littérature concordent pour attribuer la structure endo à l'isomère obtenu en plus forte proportion sur platine.

2° - LES DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,1]HEPTANES : cis endo IX A, cis exo IX B et trans IX C (santanes) -

Dans leurs travaux, H. Alder et W. Roth (26) ont précisé les points d'ébullition de ces hydrocarbures saturés :

cis endo IX A :  $Eb_{20} = 50,5^{\circ}C$

cis exo IX B :  $Eb_{25} = 53^{\circ}C$

trans IX C :  $Eb_{20} = 41^{\circ}C$

On peut déjà s'attendre à ce que le santane trans IX C soit élué le premier sur squalane.

D'autre part, l'hydrogénation sur Pt d'un mélange riche en endo isosantène II B ou en santène II A, fournit selon M. Garin-Place (23) une majorité d'isomère cisendo IX A. Cette donnée nous permet d'identifier le pic chromatographique correspondant et de préciser l'ordre d'élution sur squalane :

1° - trans

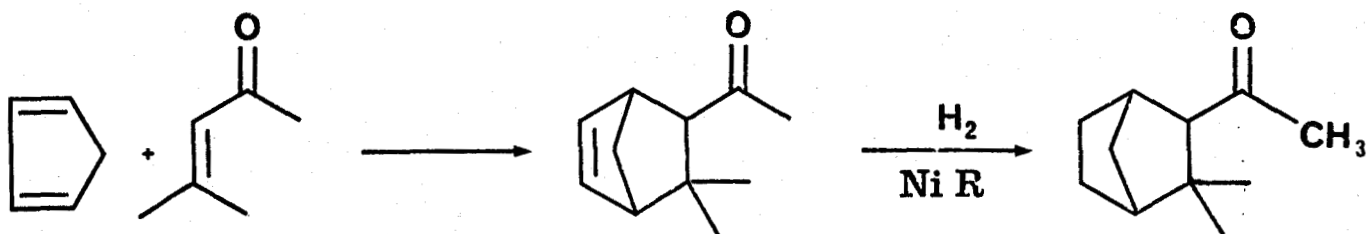
2° - cis exo

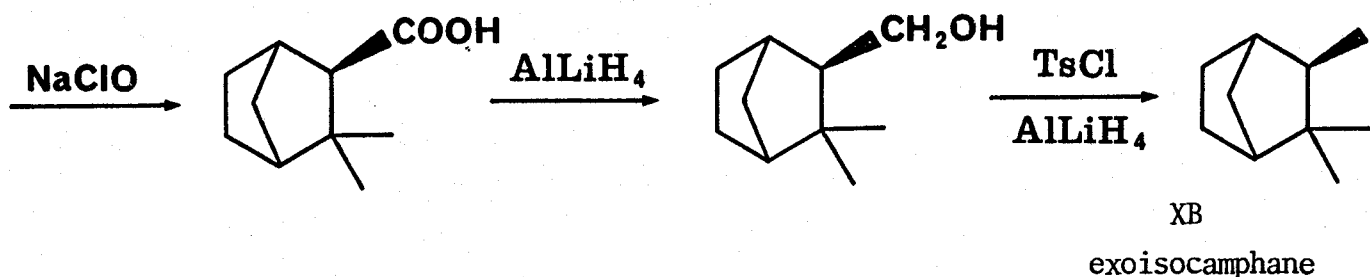
3° - cis endo

Cependant, la colonne garnie de squalane est impuissante à séparer l'exoisosantène II C du trans santane IX C. Nous avons donc recours à une autre phase stationnaire : le dodécylphtalate. L'ordre d'élution précédent est respecté.

3° - LES ISOCAMPHANES : endo X A et exo X B -

Dans une étude antérieure, G. Richet (27) a préparé l'exoisocamphane X B grâce à une méthode indiquée par E. Degny (19). L'étape déterminante est la réaction haloforme ; le schéma de synthèse est le suivant :





L'isomère X B ainsi obtenu est comparé, par C.P.V. sur colonne squalane, à un mélange d'isocamphanes provenant de l'hydrogénation du camphène sur Pt/C. On peut conclure à l'ordre d'élution suivant :

- 1° - exoisocamphane X B
- 2° - endoisocamphane X A

4° - LES TRIMETHYL-2,7,7 BICYCLO[2,2,1]HEPTANES : endo XI A et exo XI B -

Ces deux hydrocarbures saturés sont identifiés chromatographiquement (colonne capillaire phényl silicone) par comparaison avec un échantillon authentique\* (endo XI A : 15% ; exo XI B : 85%), qui a été préparé par hydroboration oxydante de l' $\alpha$  fenchène IV B (13), estérification de l'alcool par le chlorure de tosylo et réduction par l'alumino-hydrure de lithium.

L'ordre d'élution, relevé sur la colonne utilisée est le suivant :

- 1° - endo XI A
- 2° - exo XI B

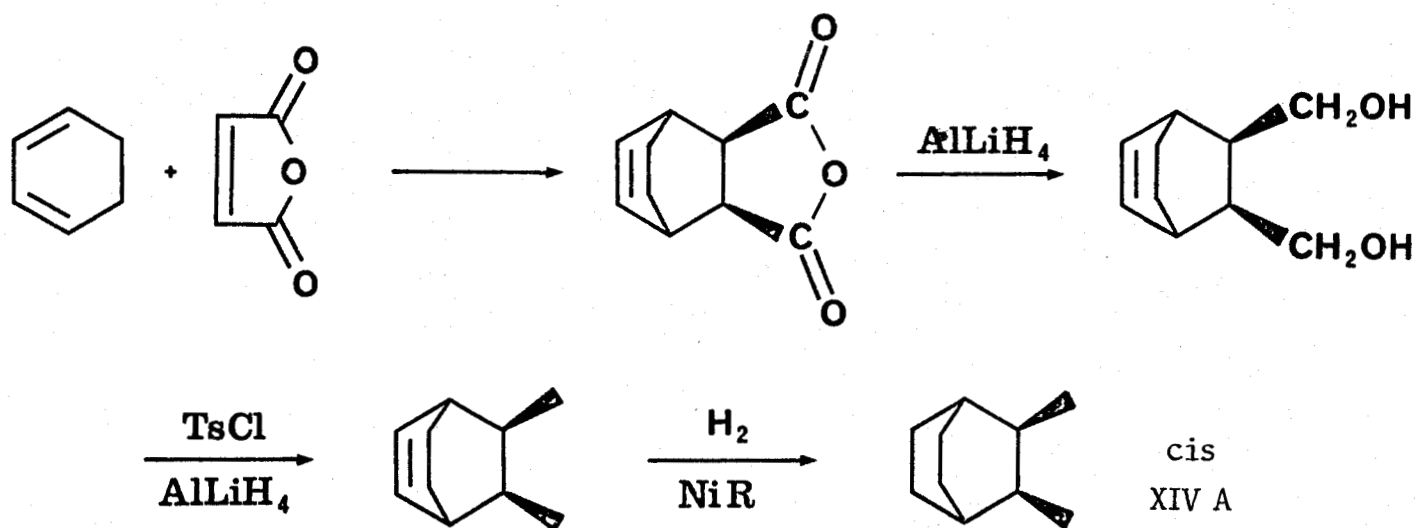
5° - LES TRIMETHYL-2,5,5 BICYCLO[2,2,1]HEPTANES : endo XII A et exo XII B -

Ils ont été obtenus par C. Rousseau (16), à partir du  $\beta$  fenchène V B de la même manière que précédemment. La face cyclohexanique étant encombrée, la formation de l'isomère endo est favorisée. Les deux produits saturés XII A et B sont séparés par C.P.V. sur colonne squalane ; l'isomère endo XII A est élué en seconde position.

\* Echantillon fourni par Monsieur Y. CASTANET.

6° - LES DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]OCTANES : cis XIV A  
et trans XIV C -

L'identification des saturés de cette série a été effectuée par M. Pecque (22) qui a préparé l'isomère cis XIV A pur. Le schéma de synthèse qu'il a choisi est le suivant :



L'ordre d'élution en C.P.V. sur squalane est le suivant :

- 1° - trans XIV C
- 2° - cis XIV A

Cet ordre est en accord avec les constantes physiques :

trans XIV C :  $\text{Eb}_{760} = 167^\circ\text{C}$

cis XIV A : est un solide :  $\text{F} = 38^\circ\text{C}$

Comme le méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]octane VII B et le saturé trans XIV C ne sont pas séparés sur squalane (analogie avec la série du santène), nous avons recours à la phase stationnaire dodécylphtalate sur laquelle nous vérifions que l'ordre d'élution est bien conservé.

---

DEUXIEME PARTIE

-----

R É S U L T A T S

-----

# I - DEFINITION DE LA REACTIVITE -

## 1° - METHODE D'HYDROGENATION EN COMPETITION -

La principale difficulté que l'on rencontre, lorsque l'on cherche à faire expérimentalement des mesures de la réactivité d'un substrat sur un catalyseur, est le caractère aléatoire de la reproductibilité de certains paramètres : présence de traces de poisons (soit dans le solvant, soit dans le substrat), état de l'échantillon de catalyseur, efficacité de l'agitation, etc... Les seules mesures valables ne peuvent être obtenues que par comparaison des vitesses de disparition de plusieurs substrats, mis en réaction en mélange. On est sûr, en procédant ainsi, que les substrats comparés sont traités dans des conditions rigoureusement identiques. On accède, non plus à une mesure dans l'absolu des réactivités, mais à une échelle de valeurs relatives.

A partir d'un substrat choisi comme référence et en traitant des mélanges binaires, on peut bâtir de proche en proche cette échelle de réactivité. C'est par cette méthode que Maurel et Tellier ont établi les réactivités relatives, en hydrogénation compétitive, de toute une série d'oléfines (6).

Ils ont défini un "rapport de compétition"  $r$  entre deux substrats A et B, à l'aide de la relation :

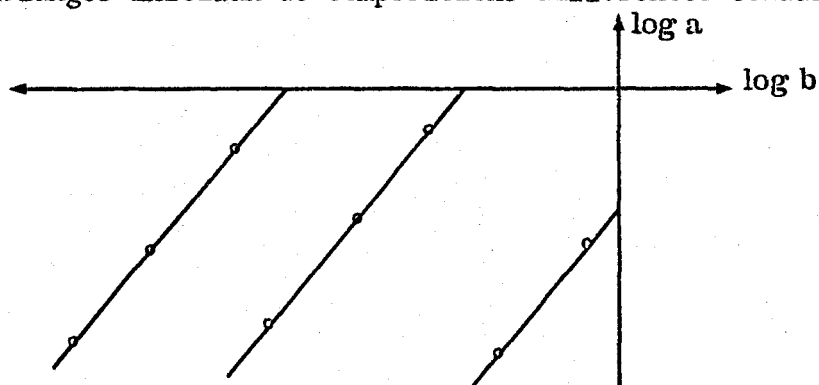
$$\log a = r \log b + \log \frac{a_0}{b_0^r}$$

dans laquelle :

$a, b$  sont les valeurs, au temps  $t$ , des fractions molaires des réactifs A et B,

$a_0, b_0$  sont les proportions en A et B du mélange initial.

Des mélanges initiaux de compositions différentes conduisent dans le diagramme :

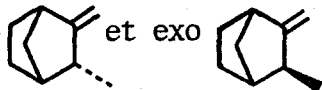




à une famille de droites parallèles, de pente  $r$  et d'ordonnée à l'origine  $\log \frac{a_0}{b_0^r}$ .

On peut vérifier ainsi la validité de la méthode : le rapport de compétition  $r$  est indépendant de la composition du mélange initial A, B et indépendant du taux d'hydrogénation.

A titre d'exemple, nous présentons à la figure n° 1 la famille de droites obtenues en hydrogénant trois mélanges de compositions différentes d'isomères endo

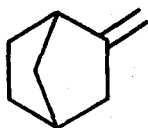


et exo Le rapport de compétition entre ces deux substrats est :

$$r = 1,15$$

## 2° - INDICE DE REACTIVITE -

Nous choisissons comme substrat de référence le norcamphène I B :



que nous affectons arbitrairement de l'indice :

$$v = 100$$

La réactivité d'un substrat X, dont le rapport de compétition avec le norcamphène I B est :  $r = x$ , sera chiffré par l'indice :

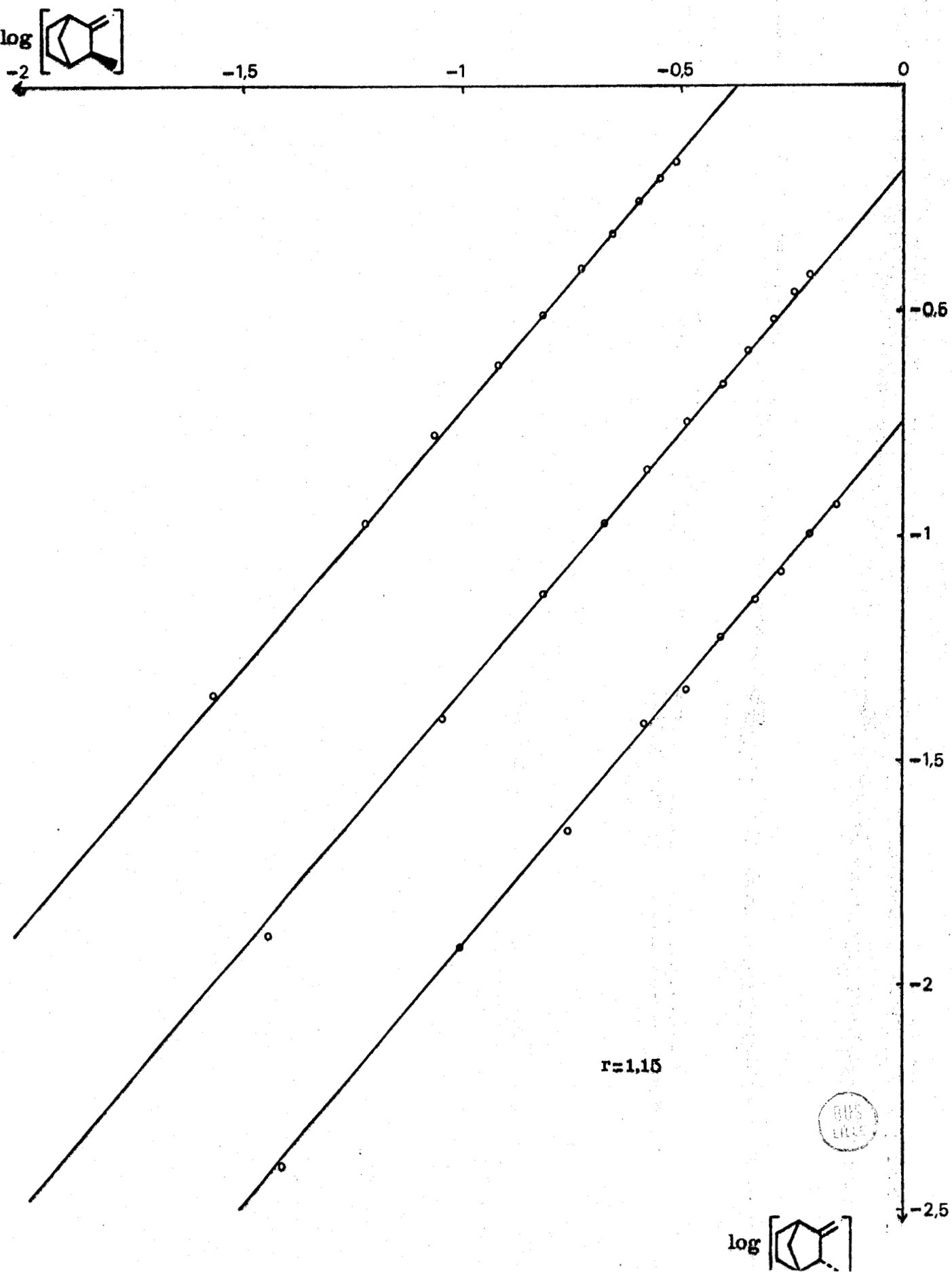
$$v_X = 100 x$$

Les comparaisons s'effectuent rarement avec le norcamphène lui-même (il n'est pas souhaitable, pour des questions de précision, de mesurer des rapports de compétition très éloignés de la valeur 1). Si les substrats X et Y présentent entre eux un rapport  $r_{XY}$ , la théorie de la compétition permet encore de calculer :

$$v_Y = r_{XY} v_X$$

FIGURE 1

MESURE DU RAPPORT DE COMPETITION : ISOSANTENES ~~ENDO~~  
EXO

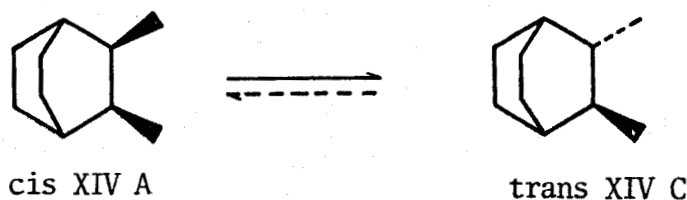


## II - EFFET CHROMATOGRAPHIQUE SUR LE SUPPORT DU CATALYSEUR -

Pour la grande majorité des oléfines que nous avons étudiées, les produits saturés sont formés dans un rapport constant, indépendant du taux d'hydrogénation, comme le montre l'exemple de la figure n° 2.

Les isosantènes II B + C (voir figure n° 3) et le méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]octane VII B (figure n° 4) semblent échapper à cette règle.

Cette variation de la composition du mélange de saturés au cours du temps fait penser à la possibilité d'une épimérisation des produits saturés :



ou des oléfines elles-mêmes :



en cours d'hydrogénation.

Une telle épimérisation n'a jamais pu être mise en évidence expérimentalement : un mélange de saturés cis XIV A et trans XIV C quelconque, agité plusieurs jours en présence du catalyseur et sous atmosphère d'hydrogène, dans les conditions habituelles de la réaction, n'évolue absolument pas.

L'hypothèse d'une épimérisation des isosantènes II B + C doit, elle aussi, être écartée car nous ferons plus loin la preuve de la rétention de configuration du carbone asymétrique de ces substrats.

Cette variation de composition au cours du temps, de certains mélanges saturés, doit en fait être attribuée à un effet de chromatographie sur le support du catalyseur, comme le montrent les expériences suivantes :

FIGURE 2

EVOLUTION DES % ISOCAMPHANES AU COURS DE L'HYDROGENATION DU CAMPHENE

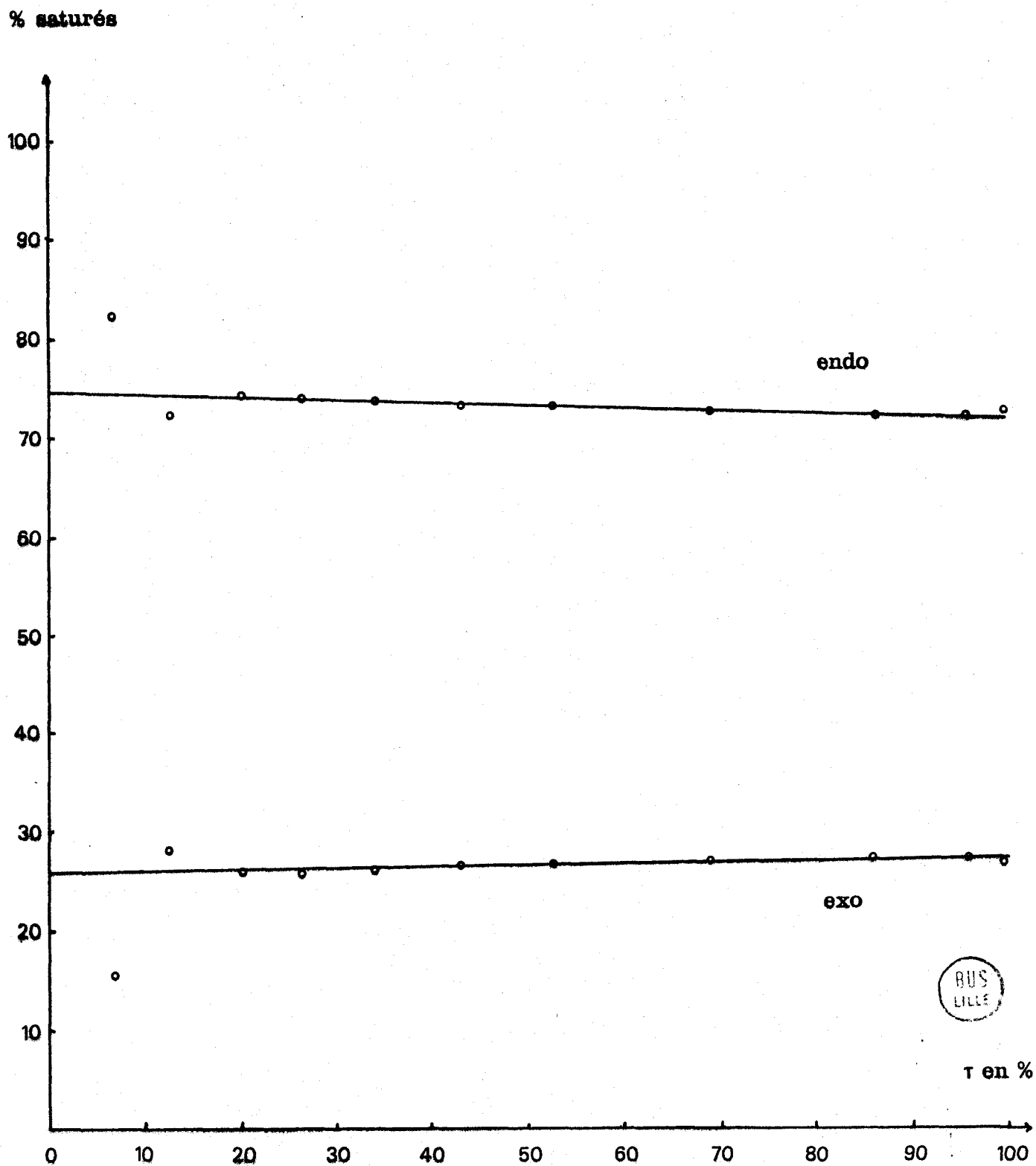
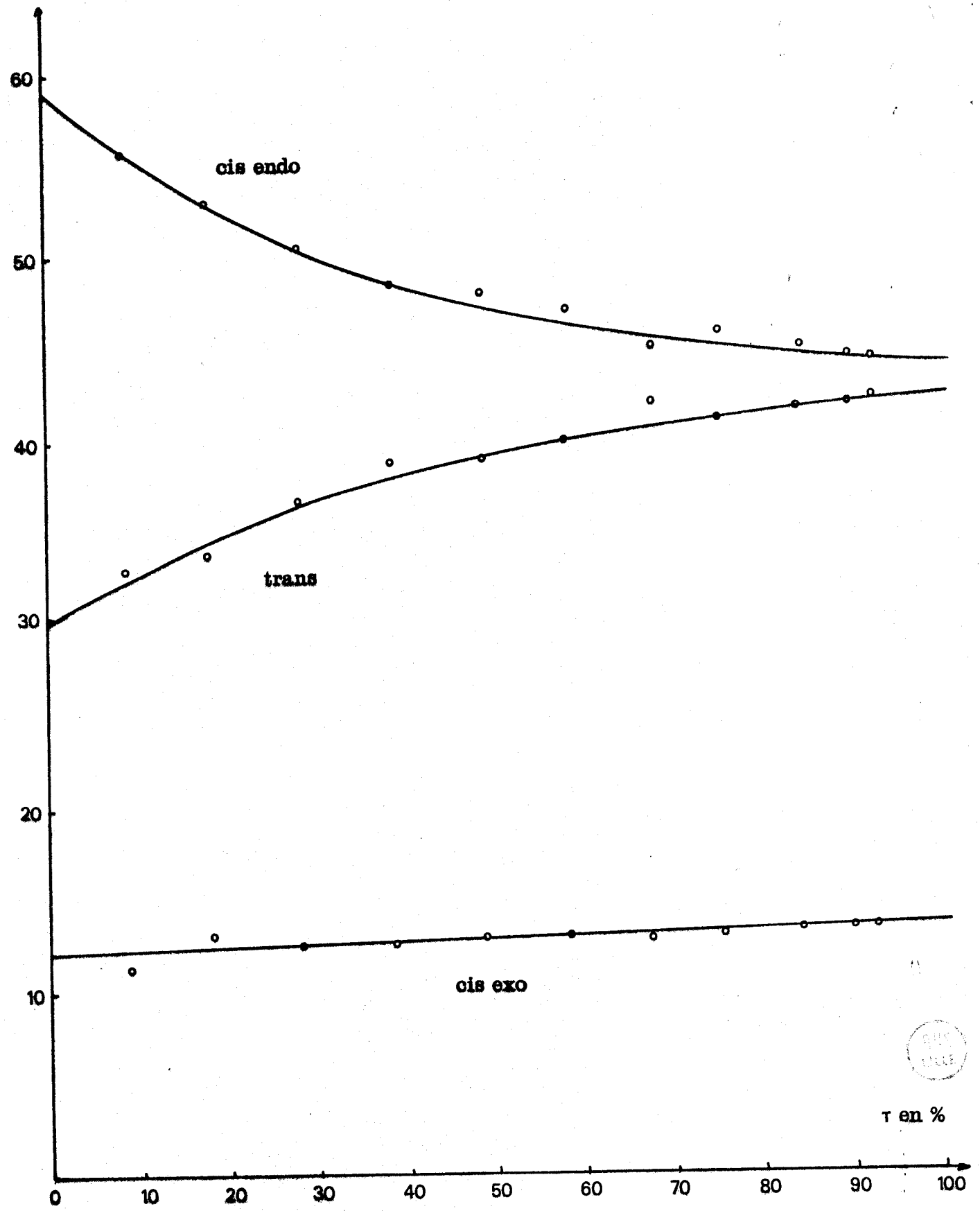


FIGURE 3

EVOLUTION DES SANTANES AU COURS DE L'HYDROGENATION DES ISOSANTENES

% saturée

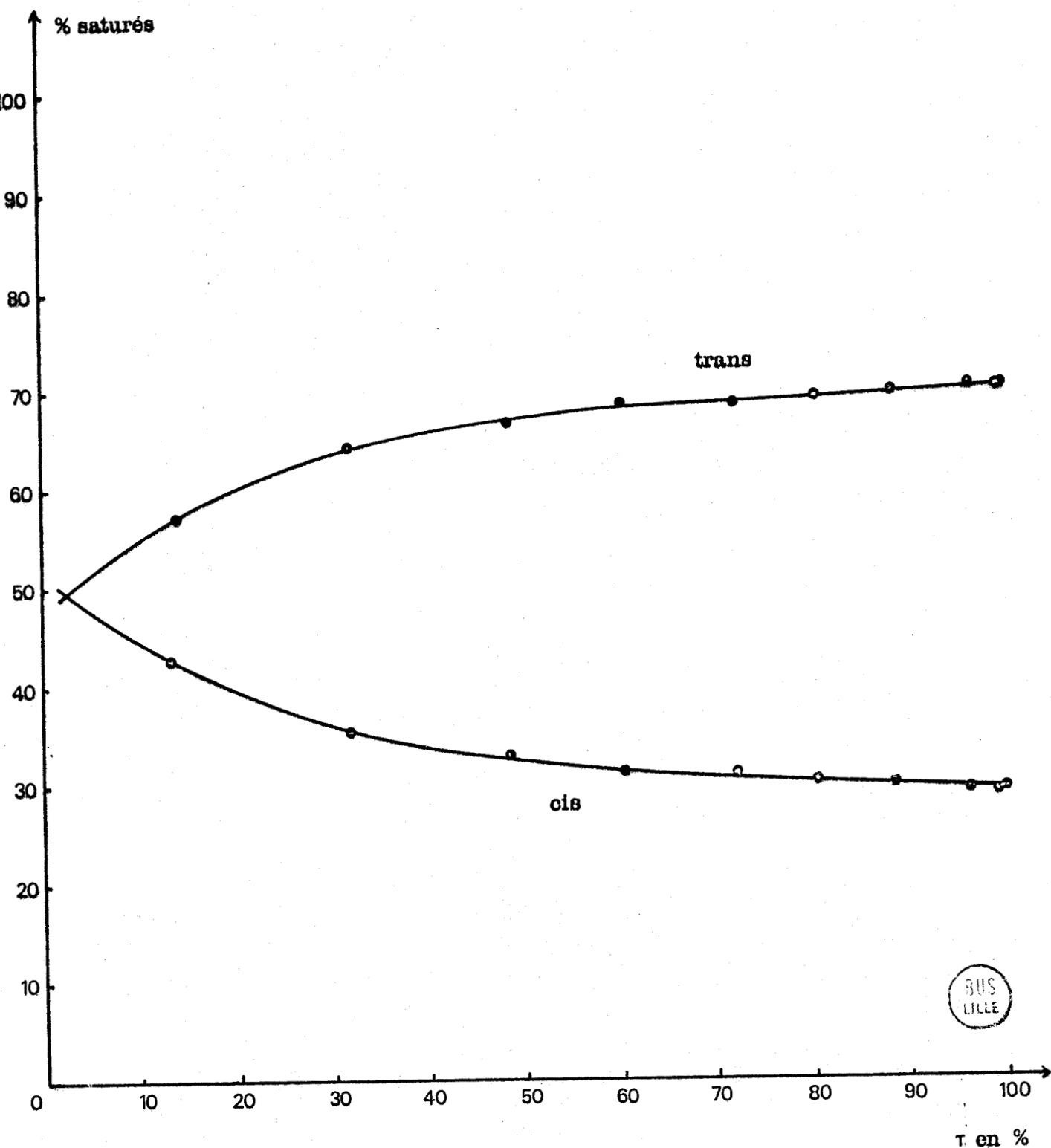


$\tau$  en %



FIGURE 4

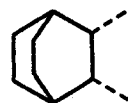
EVOLUTION DU % DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]OCTANE EN COURS  
D'HYDROGENATION



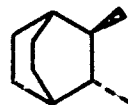
BUS  
LILLE

Le catalyseur est utilisé comme phase stationnaire, dans une petite colonne de chromatographie en phase liquide.

Un mélange :

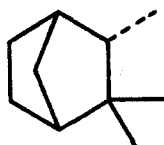


cis 33%

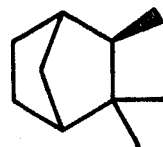


trans 66%

est chromatographié par élution à l'alcool. On suit l'évolution des effluents par C.P.V.. La figure n° 5 montre que les premières fractions sont fortement enrichies en saturé cis XIV A et qu'il faut éluer une grande partie des produits (point  $\leftrightarrow$  0), pour rencontrer une composition identique à celle du mélange initial. Le saturé trans XIV C est donc fortement retenu par le support de notre catalyseur, ce qui explique (voir figure n° 4) qu'il semble croître relativement, en cours d'hydrogénation. A l'inverse, les courbes de la figure n° 6 montrent que l'effet chromatographique est négligeable (point  $\leftrightarrow$  0 coïncidant avec le maximum de concentration de l'éluant) si on part d'un mélange d'isocamphanes :



endo X A 71%



exo X B 29%

Parallèlement, les courbes de production des isocamphanes X A et X B par hydrogénation du camphène (figure n° 2) montrent que les saturés sont produits dans un rapport pratiquement constant. Dans chaque cas, les compositions de produits saturés, significatives de leurs vitesses de production, ne devront pas être prises aux bas taux d'hydrogénation (où d'ailleurs, elles seraient très imprécises) mais au voisinage de  $\tau = 1$ .

### III - CAS PARTICULIER DE LA SERIE DU SANTENE -

#### 1° - MESURE DES REACTIVITES -

Les mélanges isosantène endo II B - isosantène exo II C, dont nous disposons, permettent la mesure directe du rapport de compétition entre ces deux isomères :

$$r = 1,15$$

Ce rapport très proche de 1 nous permet de considérer que, vis-à-vis d'un partenaire tel que le santène II A, les deux diastéréoisomères II B et C de l'isosantène se comporteront comme un corps pur. C'est ainsi que la réactivité

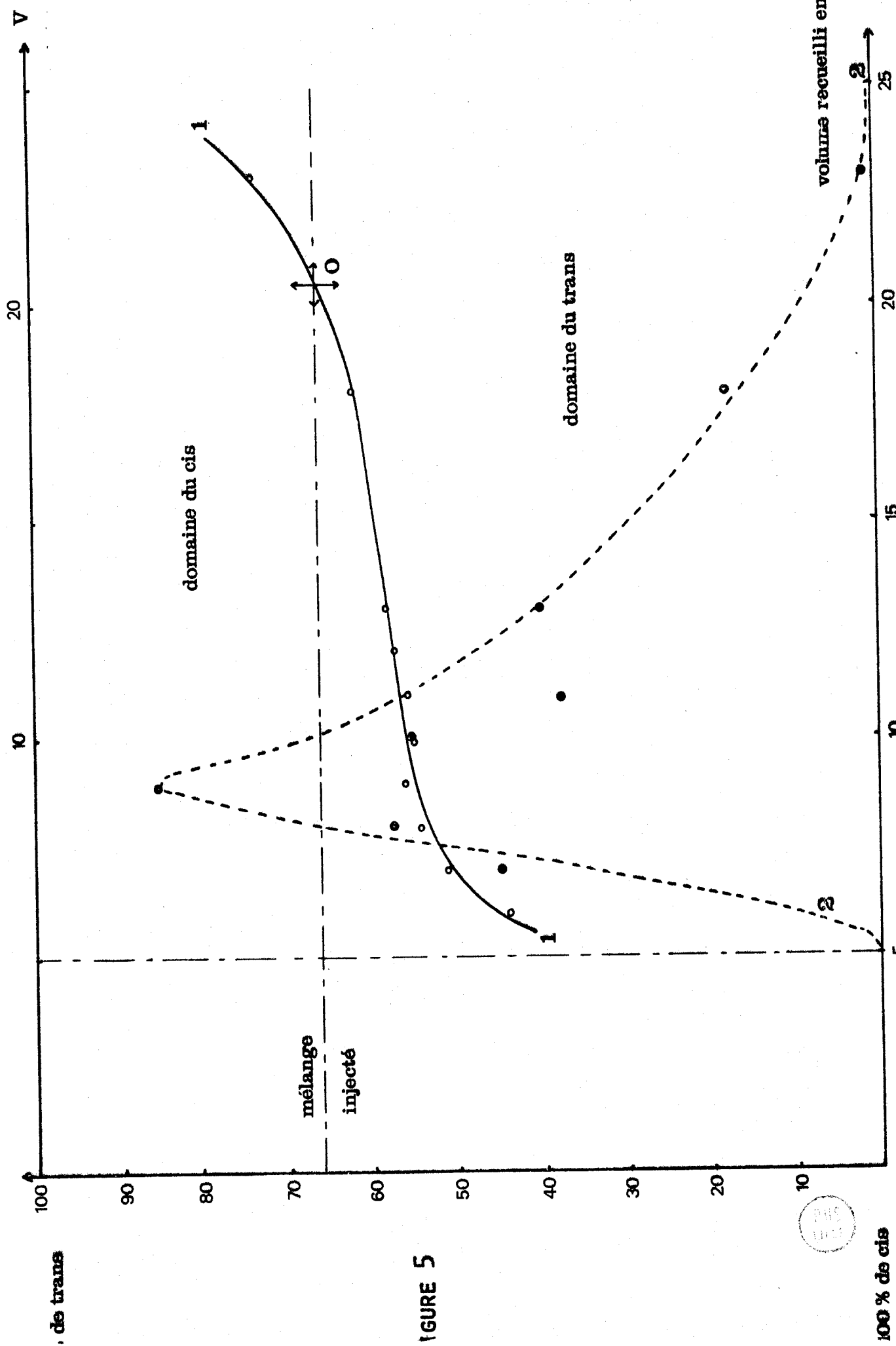


FIGURE 5

1 : Z DE TRANS = F(VOLUME RECUEILLI) 2 : QUANTITE D'HYDROCARBURES DANS LES EFFLUENTS = F(V)





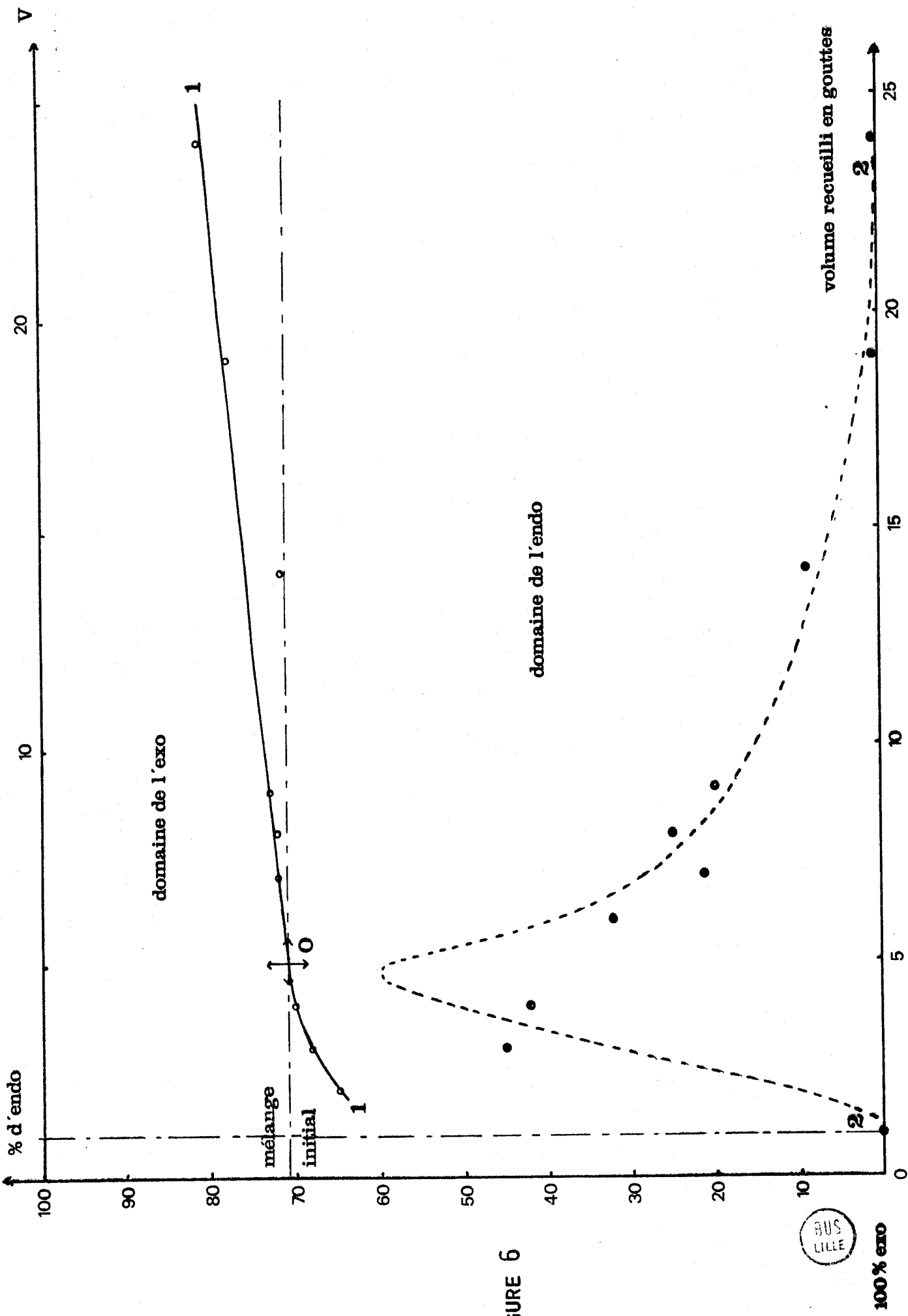


FIGURE 6

1 : % ENDO = F(VOLUME RECUEILLI)      2 : QUANTITE D'HYDROCARBURES DANS LES EFFLUENTS = F(V)



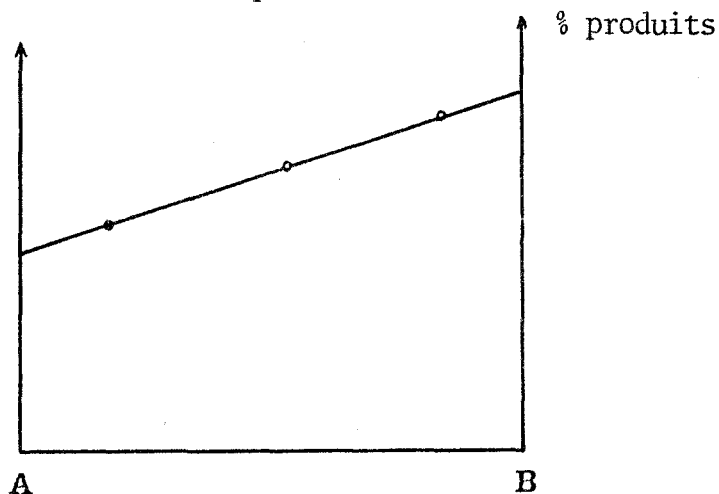
relative du santène est déterminée à partir de mélanges ternaires II B + II C + II A, obtenus par hydroisomérisation et traités en cumulant les oléfines II B et II C, ce qui revient à considérer que ces dernières se comportent comme un constituant unique.

Cette manière de procéder simplifie beaucoup le travail expérimental et se justifie a posteriori par la valeur élevée trouvée pour le rapport de compétition :

$$r = \frac{v_{IIB + C}}{v_{II A}} = 18$$

## 2° - PRODUITS D'HYDROGENATION DES SUBSTRATS PURS -

A aucun moment, nous n'avons disposé des substrats santène, endoisantène, exo isosantène, à l'état pur. Nos échantillons de départ sont soit des mélanges binaires d'isosantène, soit des mélanges ternaires des isosantènes et du santène qui correspondent à des fractions de distillation ou d'hydroisomérisation, plus ou moins enrichis en tel ou tel constituant. M. Pecque (22) a montré que les produits d'hydrogénation totale, d'un mélange de deux isomères, est identique au mélange des produits obtenus à partir de chaque isomère hydrogéné totalement et séparément. Ceci n'est plus vrai, bien entendu, pour des hydrogénations partielles. Cette démonstration peut être étendue immédiatement à des mélanges ternaires. En application de cette règle, la connaissance des produits, issus de deux mélanges binaires différents, suffit pour déterminer la composition des produits donnés par chaque isomère A et B pur.



Il sera prudent, chaque fois que cela sera possible, de vérifier la linéarité de la courbe à l'aide d'un troisième mélange au moins.

La figure n° 7 représente les produits d'hydrogénation totale (saturés cis endo IX A, cis exo IX B et trans IX C) en fonction de la composition de quatre mélanges binaires d'isosantènes. Par extrapolation aux composants purs, on accède à la composition des produits saturés :

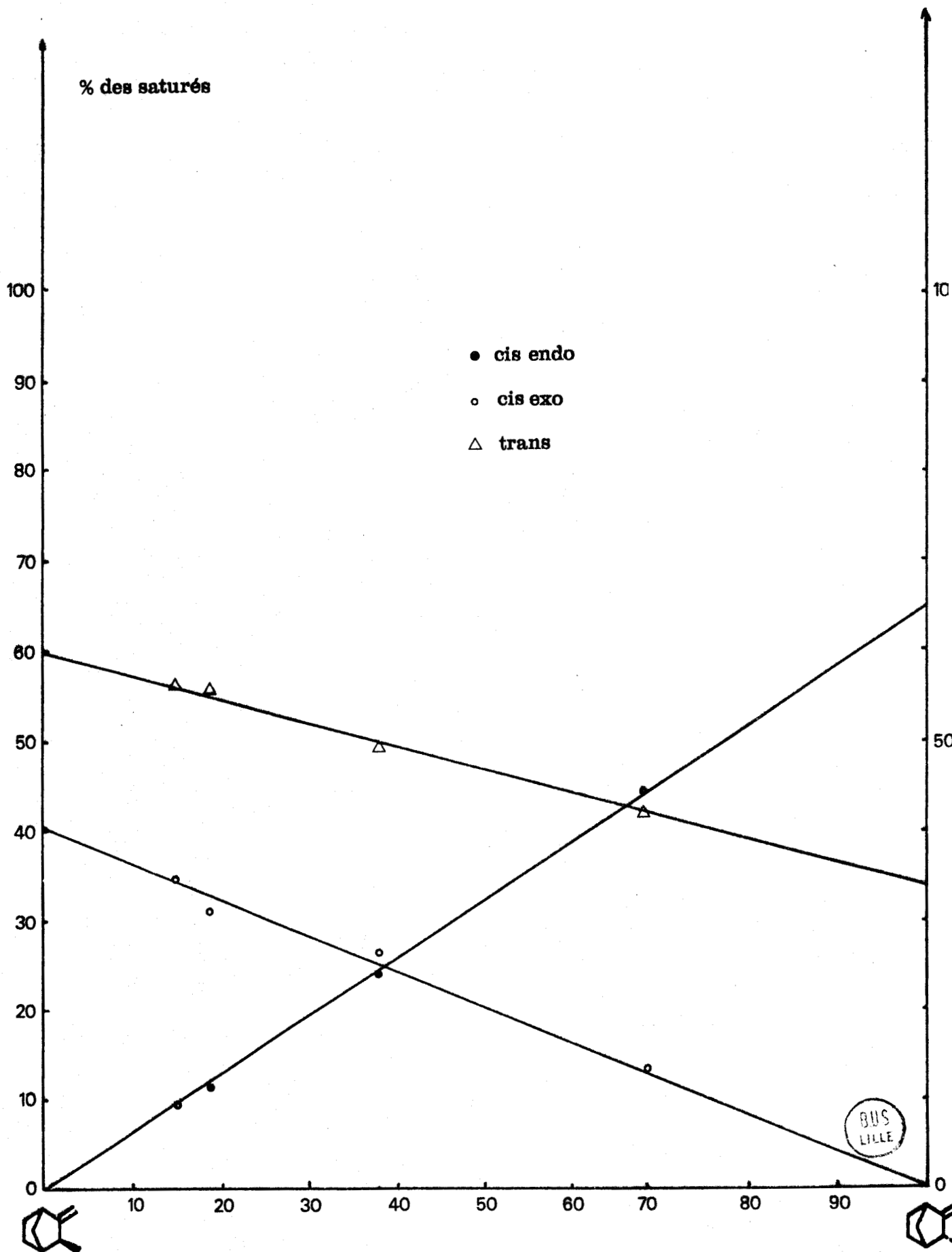
endo isosantène II B	→	[	- cis endo IX A	66%
			- cis exo IX B	0%
			- trans IX C	34%
exo isosantène II C pur	→	[	- IX A	0%
			- IX B	40%
			- IX C	60%

Le santène exige, pour être isolé de son mélange avec ses isomères, des techniques de distillation et de chromatographie préparative que nous avons préféré éviter (un produit obtenu par chromatographie préparative peut être pur, mais contient toujours des traces de la phase stationnaire sur laquelle il a été isolé). Sa réactivité, au cours d'une réaction catalytique peut être faussée par cette impureté difficilement évitable. En hydrogénant deux mélanges ternaires II A + B + C, nous accédons encore, par extrapolation, au comportement du santène pur.

La figure n° 8 monte la méthode d'extrapolation linéaire utilisée. Les points expérimentaux relatifs aux trois saturés sont reliés aux points correspondants, relatifs aux produits (prévisible par calcul) donnés par le mélange binaire des isosantènes. L'extrapolation, dont on peut noter l'excellente convergence, représente la nature des produits d'hydrogénation du santène II A pur :

santène II A	→	[	- cis endo IX A	65%
			- cis exo IX B	0%
			- trans . C	35%

% SANTANES ( $A \tau \approx 1$ ) = F (COMPOSITION DU MELANGE INITIAL ENDO-EXO ISOSANTENE)

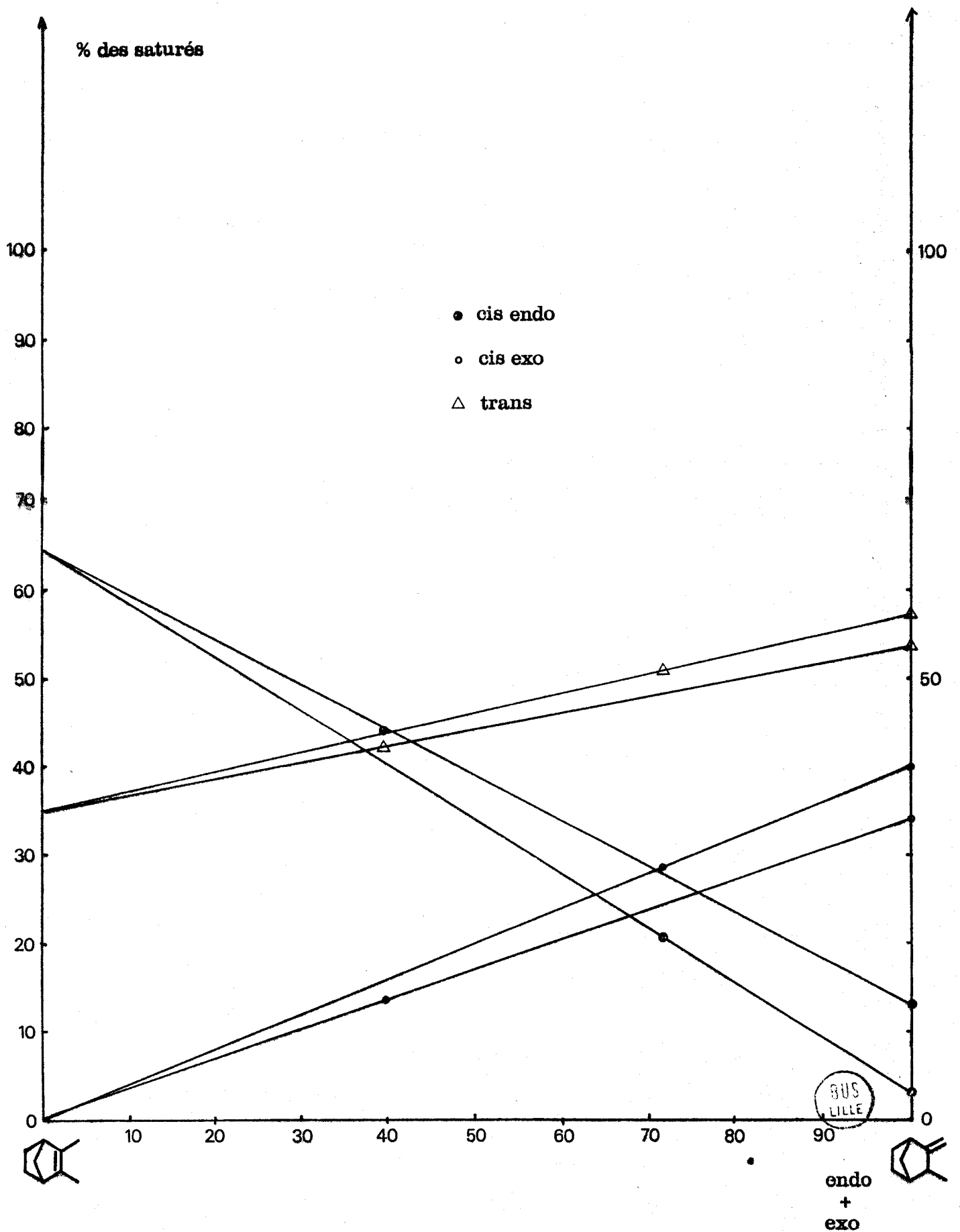


BUS LILLE

FIGURE 7

FIGURE 8

% SANTANES ( $\lambda = 1$ ) = F (COMPOSITION DU MELANGE INITIAL SANTENE-ISOSANTENE)



IV - TABLEAUX RECAPITULATIFS -

1° - ECHELLE DES REACTIVITES GLOBALES -

L'ensemble de nos résultats cinétiques sont consignés à la figure n° 9 où toutes les structures étudiées sont ordonnées sur une échelle logarithmique. Les comparaisons expérimentales directes sont indiquées par une flèche à double tête et une valeur numérique égale au rapport de compétition.

2° - RESULTATS STEREOCHIMIQUES -

Il nous est apparu intéressant de tenter de relier les indices de réactivité, déterminés ci-dessus, aux stéréochimies observées. Nous avons porté, à la figure n° 10, ces indices en fonction du pourcentage d'exoaddition. Il ressort clairement de cette représentation que les oléfines intracycliques ont des comportements extrêmes, alors que les substrats méthyléniques se resserrent autour de valeurs plus moyennes.

Les hydrocarbures de squelette bicyclo[2,2,2]octane ne peuvent pas être représentés dans un tel type de diagramme puisque la notion d'endo ou d'exo addition ne peut pas leur être appliquée. Les résultats dans cette série sont donc présentés dans le tableau ci-dessous :

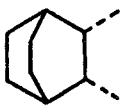
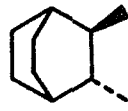
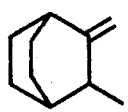
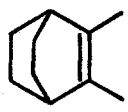
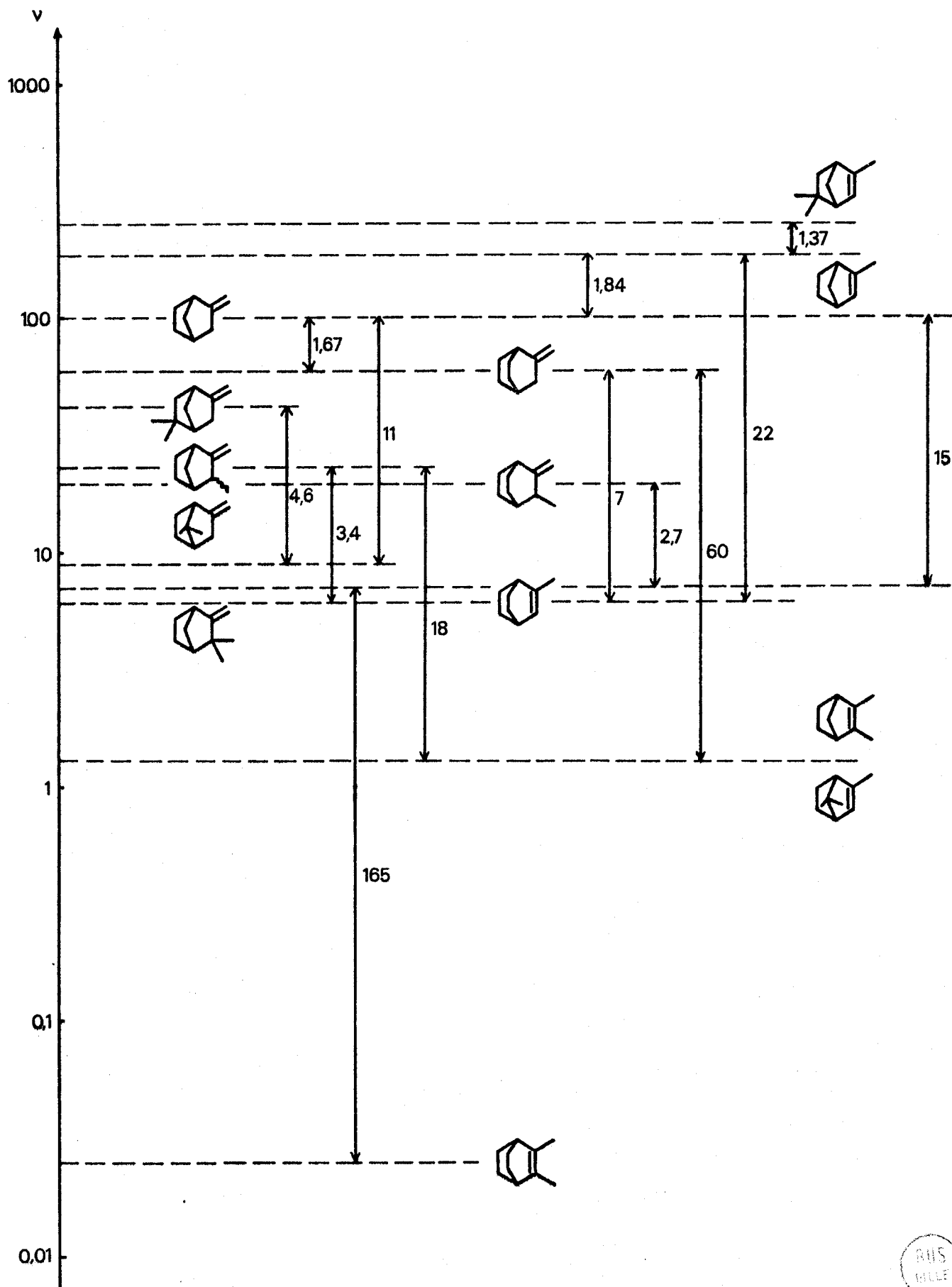
Structures	% 	% 
	30	70
	33	67

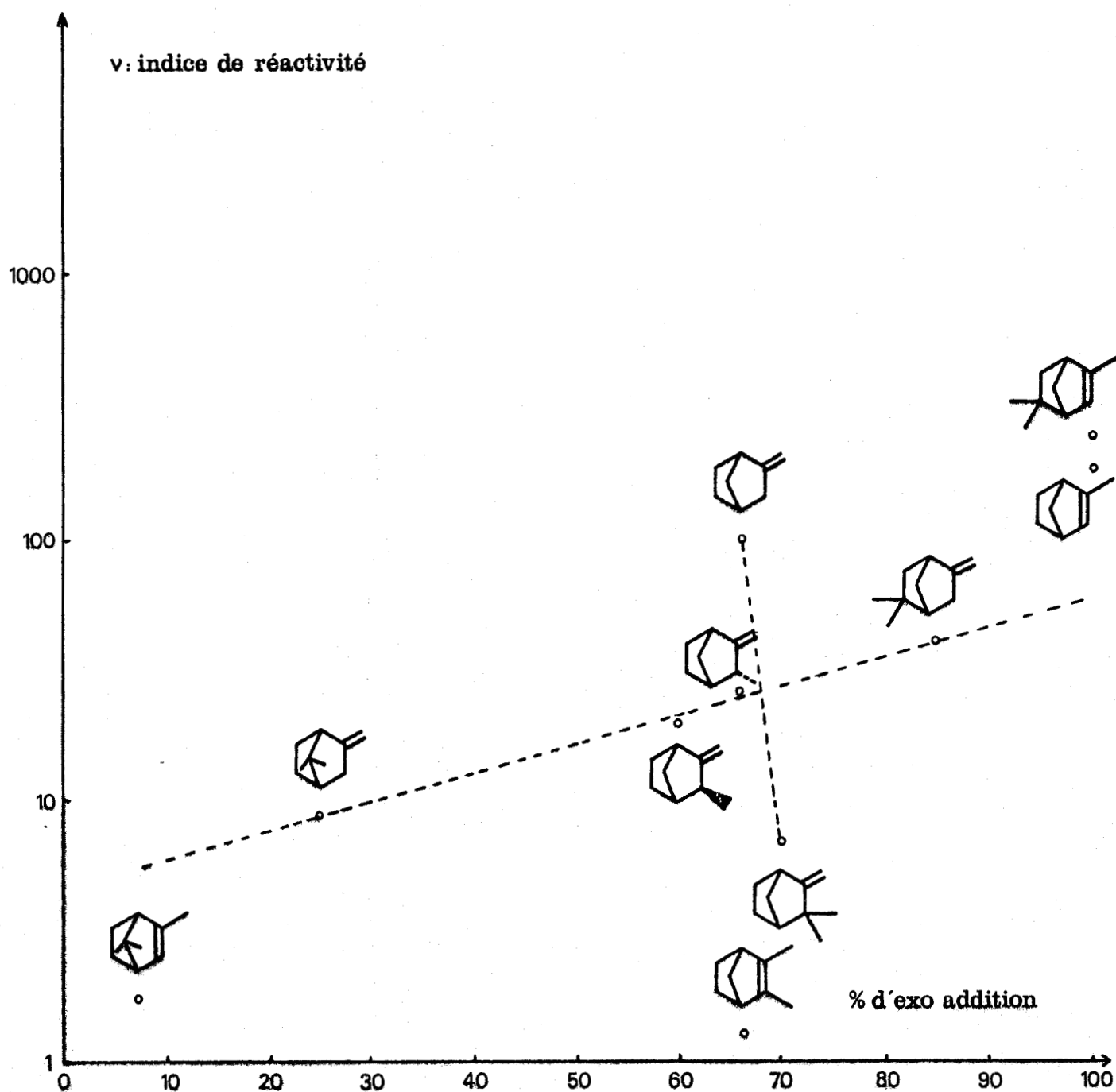
FIGURE 9



ECHELLE DE REACTIVITE GLOBALE



FIGURE 10



INDICE DE REACTIVITE = F(% D'EXO ADDITION)





TROISIEME PARTIE

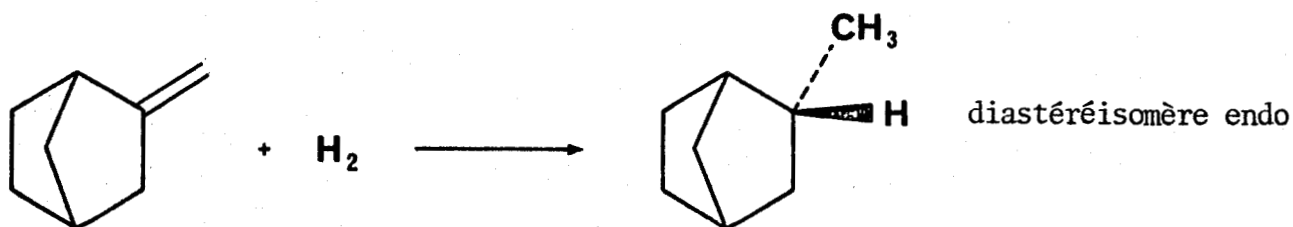
-----

D I S C U S S I O N

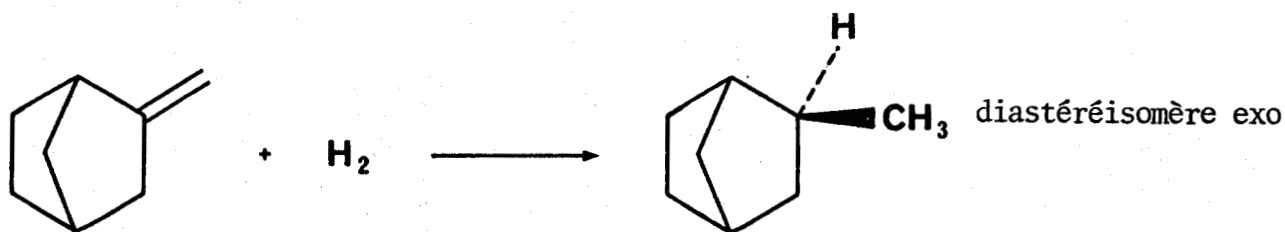
-----

Nous avons établi, pour 14 hydrocarbures éthyléniques de squelettes bicyclo[2,2,1] ou bicyclo[2,2,2]octane, une échelle de réactivités  $\nu$  en hydrogénation sur platine sur charbon et sous pression normale d'hydrogène.

La plupart de ces hydrocarbures, dissymétriques par leur squelette ou par les substituants qu'ils portent, conduisent à un mélange de plusieurs saturés diastéréoisomères. La stéréochimie des produits permet de préciser le sens d'attaque de l'hydrogène. Par exemple :



l'hydrogène a attaqué par la face  $C_5$  : on parlera alors d'exo addition de l'hydrogène.



l'hydrogène a attaqué par la face  $C_6$  : on parlera alors d'endo addition de l'hydrogène.

En série bicyclo[2,2,1]heptane, nous pourrions ainsi définir des réactivités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  par face :

- attaque par la face  $C_5$  :  $\nu_5 = \nu \times (\% \text{ saturé endo})$
- attaque par la face  $C_6$  :  $\nu_6 = \nu \times (\% \text{ saturé exo})$

avec :

$$\nu = \nu_5 + \nu_6$$

Les réactivités par face, ainsi définies, doivent être considérées comme des données expérimentales brutes et ne préjugent en rien du mécanisme de l'hydrogénation. On sait(28,29) que la réactivité globale  $\nu$  a déjà une signification physique largement dépendante du régime cinétique sous lequel fonctionne le catalyseur :

- à basse pression d'hydrogène, les étapes superficielles d'hydrogénation sont lentes et les oléfines atteignent un état d'équilibre adsorption sur le catalyseur-désorption :

$$v = k_H \lambda$$

la réactivité  $v$  mesurée est alors le produit d'une vitesse d'hydrogénation  $k_H$  par une constante d'adsorption  $\lambda$ ,

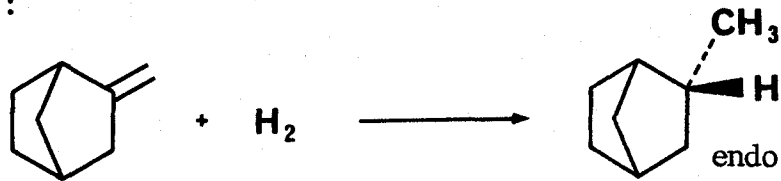
- à haute pression d'hydrogène, les vitesses d'adsorption deviennent limitantes et  $v$  mesure alors la vitesse d'adsorption :

$$v = v_A$$

- tous les régimes intermédiaires entre ces deux cas limites existent ; sous pression normale d'hydrogène et sur platine, il est probable que nous soyons justement dans un cas intermédiaire.

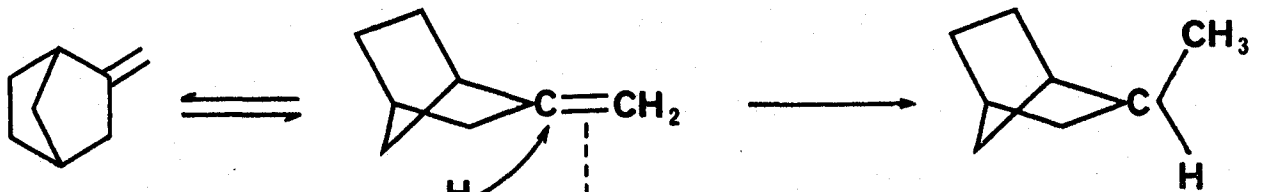
La mesure de la réactivité d'une face ne fournit pas d'indication sur le sens de l'attaque de l'hydrogène par rapport à la surface catalytique.

Par exemple :



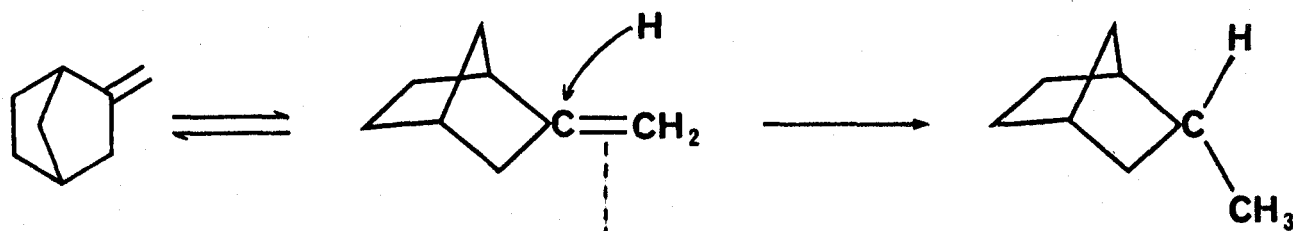
peut résulter, si tant est que la notion de "face adsorbée", c'est-à-dire de face en contact avec la surface catalytique, ait un sens :

- d'une adsorption sur la face cyclopentanique, suivie de réaction avec l'hydrogène provenant de la surface catalytique :



c'est ce que nous conviendrons d'appeler une "infra addition" d'hydrogène,

- d'une adsorption sur la face cyclohexanique, suivie de réaction avec l'hydrogène provenant de la phase fluide :



c'est ce que nous conviendrons d'appeler une "supra addition" d'hydrogène.

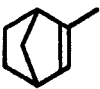
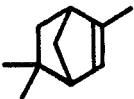

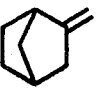
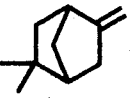

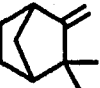
Nous n'excluons cependant pas, a priori, l'idée qu'aucune des deux faces de la molécule n'est plus que l'autre en interaction avec la surface catalytique (adsorption "debout", le plan de la double liaison C=C étant sensiblement perpendiculaire à la surface catalytique). Dans ce cas, les notions de "supra" ou "infra" addition d'hydrogène n'ont plus de sens.

Nous discuterons nos résultats, en les regroupant en trois grandes séries :

- série du norcamphène, du camphène et des fenchènes,
- série de squelette bicyclo[2,2,2]octane
- série du santène.

I - SERIE DU NORCAMPHENE, DU CAMPHENE ET DES FENCHENES -

Le tableau ci-dessous résume, sous forme  $v_5$  et  $v_6$ , l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

<u>Oléfines intracycliques :</u>		$v_5$	$v_6$
	méthyl-2 norbornène	184	≈ 0
	γ fenchène	252	≈ 0
	ξ fenchène	≈ 0,1	≈ 1
 <u>Oléfines méthyléniques :</u>		 $v_5$	 $v_6$
	norcamphène	65	35
	β fenchène	35	6
	α fenchène	2,2	7
	camphène	5	2



Rappelons que la base choisie, pour bâtir ce tableau, est la valeur 100, arbitrairement attribuée à la réactivité globale  $v = v_5 + v_6$  du norcamphène.

La particularité la plus marquante de cette série, cas du  $\xi$  fenchène mis à part, est que les oléfines intracycliques trisubstituées sont plus réactives que leurs isomères méthyléniques. Cette réactivité est anormalement élevée. Le diagramme de la figure n° 11 permet de comparer nos mesures à celles que Tellier (6) a pu faire sur un catalyseur assez semblable au nôtre (Pt/SiO<sub>2</sub>) : on voit que le méthyl-2 norbornène I A et le  $\gamma$  fenchène V A sont plus réactifs que leurs homologues monocycliques : le méthyl-1 cyclopentène et le méthyl-1 cyclohexène. Ceci constitue une des rares exceptions à la règle de Lebedev (5) et laisse déjà penser que l'hydrogénation de la double liaison intracyclique procèdera par des espèces adsorbées différentes de celles données par la double liaison méthylénique.

### 1° - OLEFINES INTRACYCLIQUES -

La remarquable stéréochimie, observée pour le méthyl-2 norbornène I A et le  $\gamma$  fenchène V A (100% d'exo addition), ne peut s'expliquer que par une face d'adsorption unique et un sens d'attaque de l'hydrogène unique.

Le blocage très efficace de la réactivité, que provoque le groupe gemdiméthyle en position 7 du  $\xi$  fenchène IV A, alors que le groupe gemdiméthyle en position 5 du  $\gamma$  fenchène V A a l'effet inverse, permet d'affirmer que c'est la face cyclopentanique qui s'adsorbe exclusivement et qu'elle subit une infra addition stricte de l'hydrogène.

La faible réactivité du  $\xi$  fenchène IV A, liée à l'encombrement stérique de sa face C<sub>5</sub>, a déjà été signalée par Brown (13) en hydroboration : l'alkyl-borane dans lequel le squelette bicyclique est coordonné par sa face C<sub>5</sub> ne peut se former. A cet égard, le complexe adsorbé en catalyse hétérogène est tout à fait comparable à l'alkyl-borane obtenu par réaction homogène. Notons en passant, que l'impossibilité pour le  $\xi$  fenchène IV A de réagir normalement par sa face cyclopentanique se traduit par une inversion de la stéréochimie des produits d'hydrogénation (93% d'endo addition). Il est probable qu'une faible réactivité de la face cyclohexanique peut alors se manifester.

### 2° - OLEFINES METHYLENIQUES -

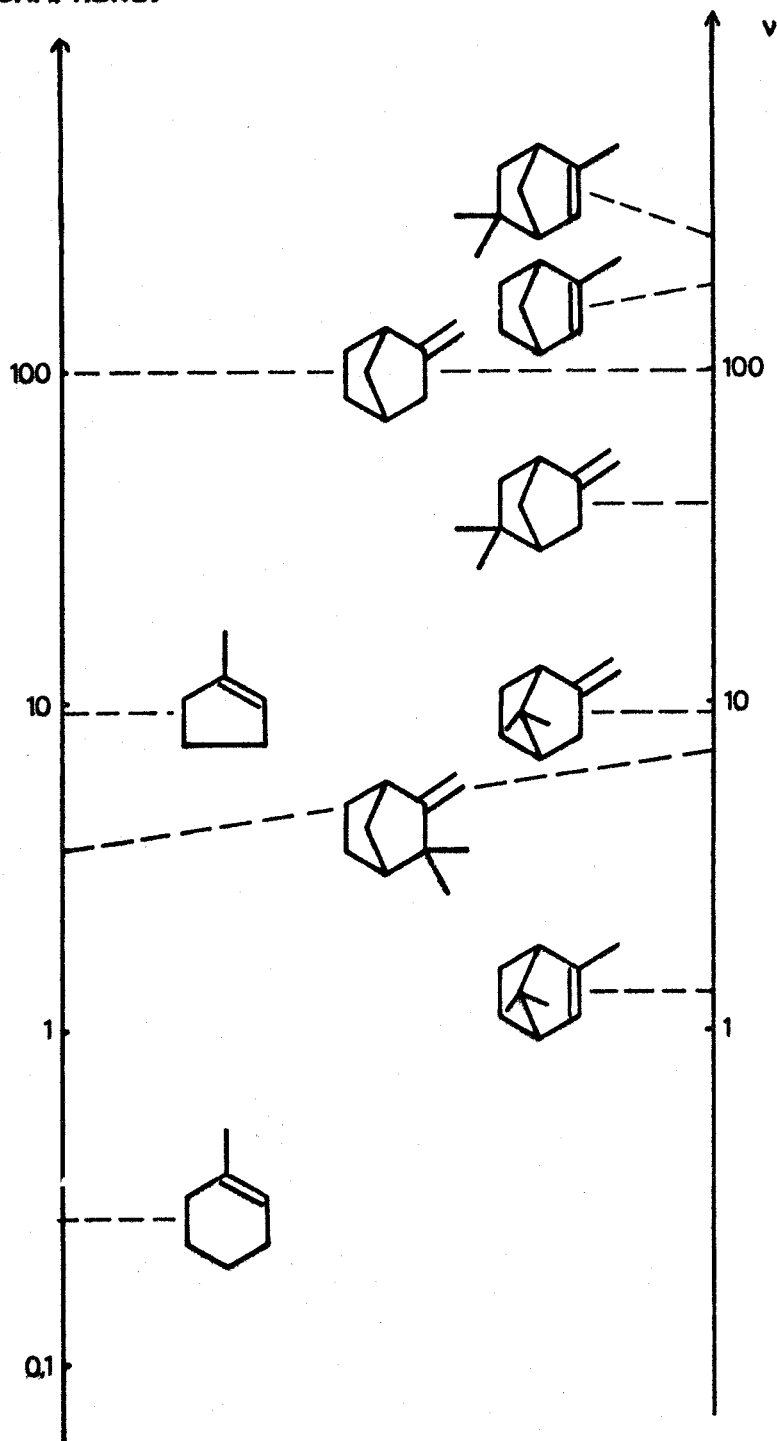
Les stéréochimies observées sont loin d'être aussi strictes que pour les isomères intracycliques. Suivant la structure du substrat éthylénique, elles varient de 25 à 85% d'exo addition.

FIGURE 11

COMPARAISON DES REACTIVITES MESUREES PAR TELLIER ET PAR NOUS-MEMES

ÉCHELLE DE TELLIER  
(RAMENÉE À LA BASE 100  
POUR LE NORCAMPHÈNE)

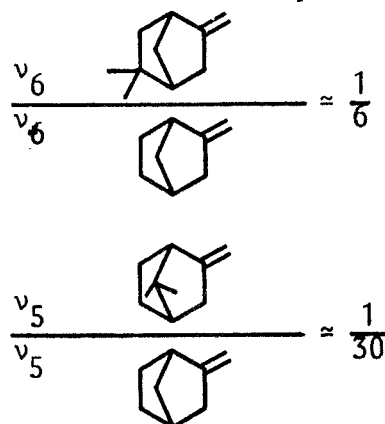
ÉCHELLE DE LA SÉRIE BICYCLO [2,2,1]  
HEPTANE



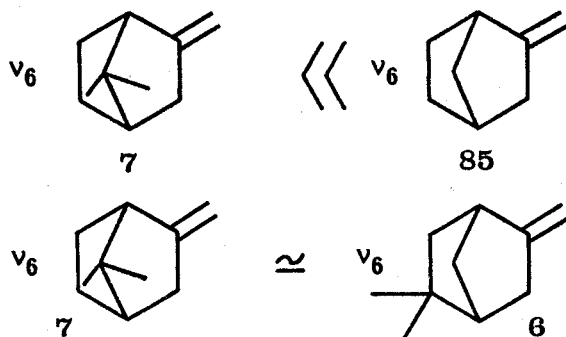
La notion de face d'adsorption privilégiée et de haute dissymétrie du complexe adsorbé ne s'impose plus. Les réactivités  $v_5$  et  $v_6$  sont d'ordres de grandeur comparables. En prenant comme référence le norcamphène I B, on peut dire qu'une face  $C_5$  est grossièrement deux fois plus réactive qu'une face  $C_6$  :

$$v_5 \approx 2 v_6$$

Comme on pouvait s'y attendre, la substitution d'une face de la molécule gêne la réactivité sur cette face. La face cyclopentanique apparaît encore comme plus sensible à l'effet de la substitution que la face cyclohexanique :



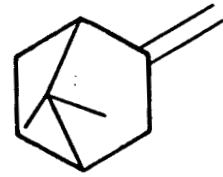
Mais l'effet le plus surprenant est celui de la substitution, sur la réactivité de la face opposée : on peut s'étonner de trouver :



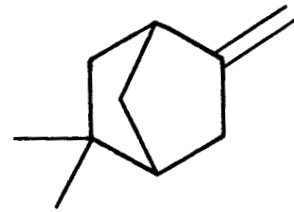
pratiquement :

Est-ce dire qu'un groupe gemdiméthyle en position 7 bloque aussi efficacement la réactivité de la face cyclohexanique qu'un groupe gemdiméthyle en position 5 ? L'examen des modèles moléculaires compacts, si on s'en tient à des critères d'encombrement stérique, ne permet en aucune façon une telle conclusion



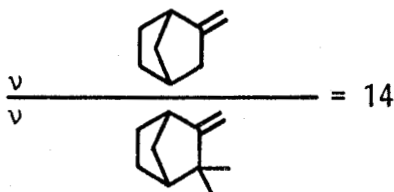


$\alpha$  fenchène posé sur sa face  $C_6$



$\beta$  fenchène posé sur sa face  $C_5$

Le camphène III, disubstitué en position allylique par un groupe gemdiméthyle qui "encombre" aussi bien la face cyclopentanique que la face cyclohexanique, retrouve une symétrie comparable à celle du norcamphène I B : la face C<sub>5</sub> est sensiblement deux fois plus réactive que la face C<sub>6</sub>. Cependant, la réactivité globale est très affectée par la disubstitution allylique :



### 3° - CONCLUSION -

Les oléfines trisubstituées intracycliques :

- présentent une réactivité anormalement élevée,
- subissent exclusivement l'infra-addition d'hydrogène sur leur face cyclopentanique, pourvu que cette face ne soit pas fortement encombrée stériquement.

Les oléfines méthyléniques donnent des produits plus "symétriques".

L'orientation de l'attaque de l'hydrogène est gouvernée :

- par la dissymétrie du squelette : la face cyclopentanique est deux fois plus réactive, intrinsèquement, que la face cyclohexanique. On est loin de l'exclusivité détenue par la face C<sub>5</sub> d'une oléfine intracyclique,
- par les substituants qui ne se limitent pas à "gêner" la face sur laquelle ils sont branchés, mais qui abaissent aussi la réactivité de la face opposée.

La disubstitution allylique (camphène III) affecte sévèrement la réactivité. Ce point sera rediscuté plus loin, à la lumière des informations recueillies en série du santène.

II - SERIE DE SQUELETTE BICYCLO[2,2,2]OCTANE -

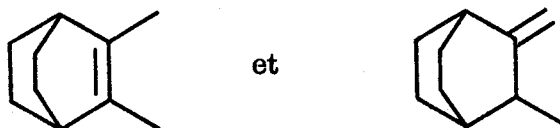
Le squelette bicyclo[2,2,2]octane, symétrique, ne présente plus que des faces cyclohexaniques. Il n'est plus question de lui appliquer les notions d'endo et d'exo addition.

- Le méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-2 VI A et son isomère de position VI B



ne nous fournissent que des indications cinétiques, mais aucune information stéréochimique.

- Le diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2 VII A et son isomère de position VII B



fournissent à la fois des informations cinétiques et des informations stéréochimiques, ces dernières étant limitées à la "cis" ou "trans" hydrogénation.

1° - ASPECT CINETIQUE -

	$v = 59$	$\frac{v}{2} = 30$
	$v = 19$	$\left(\frac{v}{2} = 9\right)$
	$v = 8$	$\frac{v}{2} = 4$
	$v = 0,04$	$\frac{v}{2} = 0,02$

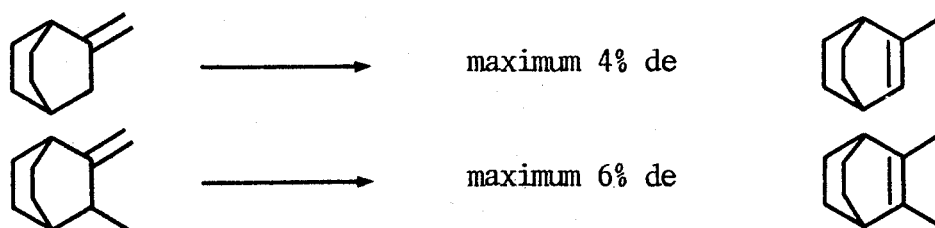
On remarque tout d'abord, que les réactivités globales obéissent à la règle de Lebedev. L'ordre décroissant des réactivités respecte l'ordre croissant du degré de substitution ou d'encombrement de la double liaison. Aucune de ces structures n'apparaît comme "anormale" lorsque l'on tente de la comparer aux structures classées par Tellier (6).

Si on veut pouvoir les comparer directement aux  $\nu_6$  définies dans la série bicyclo[2,2,1]heptane, les réactivités  $\nu$  des hydrocarbures de la présente série doivent être divisées par deux pour tenir compte du fait qu'il y a deux faces d'adsorption équivalentes (le problème est un peu compliqué pour le méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]octane VII B, dont les deux faces ne sont plus équivalentes).

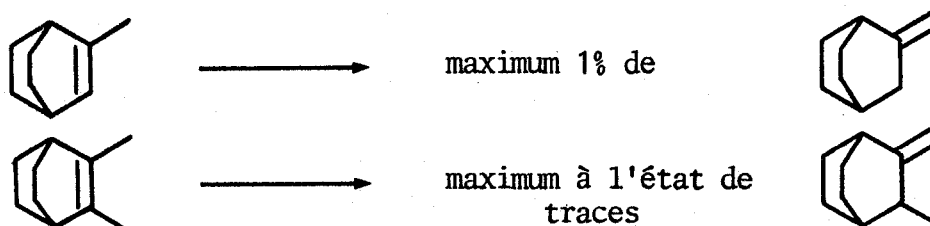
Les oléfines intracycliques confirment le fait qu'une face d'adsorption cyclohexanique conduit à des réactivités très basses. La réactivité  $\nu = 30$  attribuée à chacune des faces de l'hydrocarbure VI B, est tout à fait comparable à la réactivité  $\nu_6$  du norcamphène I B ( $\nu_6 = 35$ ). La conformation des cycles en  $C_6$  de chaque squelette (bateau tendu ou bateau souple) ne semble pas avoir grande influence sur la réactivité de l'oléfine exocyclique. La réactivité moyenne,  $\nu \approx 9$ , qu'on peut attribuer à chacune des faces de l'hydrocarbure VII B, montre qu'une substitution allylique divise en gros la réactivité par un facteur 3 ou 4.

## 2° - ISOMERISATION DE POSITION -

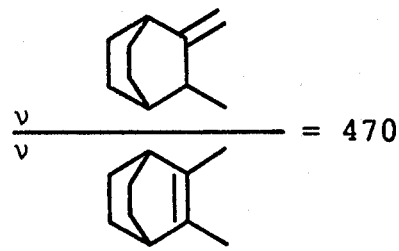
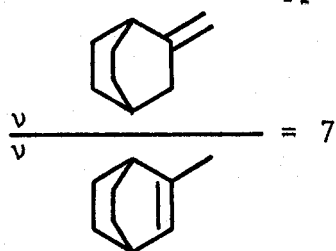
L'isomérisation de position, en cours d'hydrogénation, est limitée dans tous les cas à l'apparition de quelques pourcents d'oléfines isomères.



L'isomérisation inverse est peu apparente :

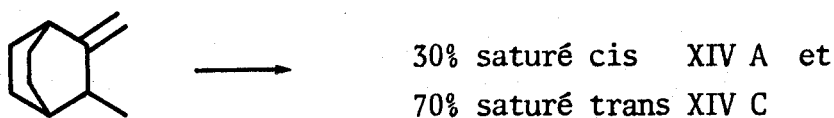


Cela n'a rien d'étonnant vu les rapports de compétition de ces isomères :



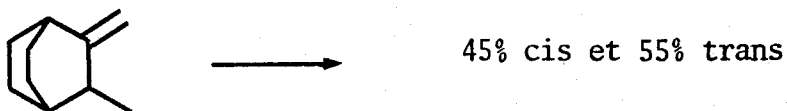
### 3° - ASPECT STEREOCHIMIQUE -

Les seules données exploitables concernent le squelette diméthylé :



La similitude des produits saturés cis et trans (XIV A et C) issus des deux isomères éthyléniques présente une forte analogie avec le cas du système santène-isosantène endo (voir page 36). Vu leurs réactivités respectives, il est très probable que l'oléfine tétrasubstituée VII A s'hydrogène presque intégralement par l'intermédiaire de son isomère méthylénique VII B. Cette isomérisation passe inaperçue pour la raison soulignée au paragraphe précédent.

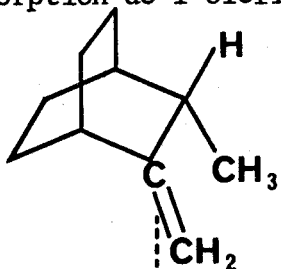
M. Pecque a hydrogéné le couple d'isomères VII A et B (7), dans des conditions semblables aux nôtres, au catalyseur près (Pt d'Adams au lieu de Pt/C). Il a établi les résultats suivants :



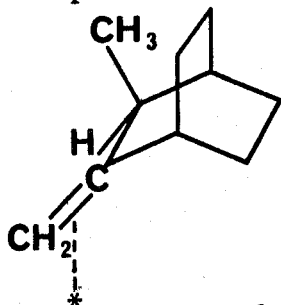
Il en conclut : puisque l'oléfine méthylénique donne moins de saturé trans que son isomère intracyclique, l'isomérisation de position ne peut pas être la seule voie de "trans" hydrogénation. Il existe obligatoirement une ou des voies de trans addition directe de l'hydrogène sur la double liaison tétrasubstituée intracyclique. Nos résultats s'accordent au moins sur les produits d'hydrogénation de l'olé-

fine tétrasubstituée intracyclique VII A. Ils diffèrent sur les produits d'hydrogénation de l'oléfine méthylénique VII B : Pecque observe plus de saturé cis que nous, probablement parce que dans son cas un processus de cis hydrogénation directe de l'hydrocarbure VII B se superpose au mécanisme principal qui nous est commun.

Quoiqu'il en soit, il faut noter que dans les deux cas, le produit de cis hydrogénation de l'oléfine méthylénique n'atteint pas les 50%. Si ce produit est obtenu, comme on l'admet couramment par son "infra" addition de l'hydrogène, cela signifie que l'adsorption de l'oléfine sur sa face encombrée :



est préférée à l'adsorption sur la face libre :



Quelle que soit la nature exacte de l'espèce adsorbée, on ne voit pas comment prêter au groupe méthyle un encombrement "négatif" ou lui faire jouer un rôle d'assistance à l'adsorption. On est bien obligé de reconnaître, sur ce seul argument, qu'il doit exister des processus de "supra" addition, ou plus généralement des processus d'hydrogénation non stéréospécifique.

#### 4° - CONCLUSION -

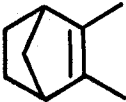
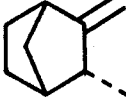
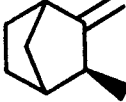
La série de squelette bicyclo[2,2,2]octane confirme la faible réactivité de la face cyclohexanique d'une oléfine intracyclique.

La réactivité d'un substrat méthylénique est encore affectée par la substitution en position allylique. Bien que numériquement différents de ceux qu'a obtenus M. Pecque, nos résultats amènent à une conclusion identique : il existe obligatoirement certains processus d'hydrogénation non stéréospécifiques.

III - SERIE DU SANTENE -

1° - CONSTATATIONS PRELIMINAIRES -

Les résultats obtenus à partir du santène II A et de ses isomères isosantènes endo II B et exo II C sont rappelés dans le tableau ci-dessous :

Structures	Réactivité globale $\nu$	% Produits saturés		
		cis endo	cis exo	trans
Santène II A 	1,3	65	0	35
Isosantène endo II B 	26	66	0	34
Isosantène exo II C 	23	0	40	60

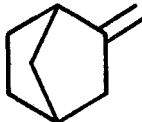
Deux constatations s'imposent d'emblée :

- L'isosantène endo II B ne donne pas de saturé cis exo et l'isosantène exo ne donne pas de saturé cis endo : le carbone asymétrique 3 qui préexiste dans le substrat éthylénique conserve sa configuration en cours d'hydrogénation.
- Le santène II A ne donne pas de saturé cis exo. L'un de ses deux carbones préasymétriques subit donc strictement une exo addition de l'hydrogène.

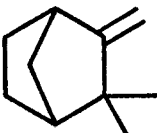
Puisque le carbone asymétrique qui existe dans les isosantènes conserve sa configuration en cours de réaction, il est encore possible de définir les réactivités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  de chacune des faces de ces hydrocarbures :

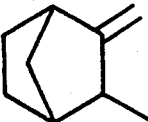
isosantène endo II B	:	$\nu_5 = 17,2$	$\nu_6 = 8,8$
isosantène exo II C	:	$\nu_5 = 13,6$	$\nu_6 = 9,4$

Bien qu'ils conduisent à des produits saturés analytiquement très différents, les deux isosantènes diastéréoisomères présentent des réactivités très semblables.

Comparés à leurs homologues, le norcamphène I B  :  $\nu_5 = 65$  ;

$\nu_6 = 35$ , qui ne possède aucun substituant en position allylique, et le camphène

III  :  $\nu_5 = 5$  ;  $\nu_6 = 2$ , qui est lui, totalement substitué sur cette po-

sition, les isosantènes endo II B et exo II C :   $\nu_5 \approx 15$  ;  $\nu_6 \approx 9$ , mon-

trient que les réactivités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  sont en gros divisées par un facteur 4 à chaque fois qu'un H allylique est substitué par un groupe méthyle. Fait à noter : le nombre de substituants allyliques semble avoir plus d'importance sur les réactivités par face que leur orientation.

Le santène subit sur un de ses carbonnes  $sp^2$  préasymétriques, une stricte exo addition de l'hydrogène : on retrouve ici une propriété remarquable de la double liaison intracyclique, signalée à la série précédente. Comme le méthyl-2 norbornène I A ou le  $\gamma$  fenchène V A, le santène II A s'adsorbe exclusivement sur sa face cyclopentanique pour subir, sur l'un de ses C préasymétriques, une stricte infra addition d'hydrogène.

L'analogie entre les deux séries se limite cependant à cette remarque. Sur le reste, le santène II A diffère profondément de ses homologues intracycliques : du point de vue réactivité globale, les oléfines I A et V A détiennent les records de réactivité de tous les substrats que nous avons étudiés. Ils sont même, contrairement à la règle de Lebedev, plus réactifs que leurs isomères de position exocycliques :

$$IB : \nu = 100 \qquad VB : \nu = 41$$

Le santène II A détient le record inverse : il figure dans le groupe des substrats situés tout à fait en queue de tableau des réactivités :

$$II A : \nu = 1,3$$

Il est 20 fois plus lent à s'hydrogéner que ses isomères exocycliques :

$$II B + C : \nu \approx 25$$



C'est globalement un facteur de 150 à 200 qui a divisé la réactivité des oléfines intracycliques lorsque leur degré de substitution est passé de 3 à 4.

Du point de vue de l'isomérisation de position en cours d'hydrogénation, le santène II A se distingue encore de ses homologues des autres séries. La stéréochimie stricte (100% d'exo addition) observée pour les oléfines I A et V A suffit pour affirmer que ces substrats s'hydrogènent directement, sans s'isomériser. Le passage par l'isomère de position méthylénique conduirait à une certaine proportion de produit d'endo addition. D'autre part, si des isomères méthyléniques se formaient à l'état désorbé, on ne manquerait pas de les voir puisque leur relative lenteur à s'hydrogéner les contraindrait à s'accumuler dans le milieu. (En fait, on n'en observe jamais que des traces négligeables).

De toute évidence, le mécanisme d'hydrogénation du santène II A recoupe largement celui de l'isosantène endo II B. Ces deux isomères conduisent au même mélange de produits saturés, ce qui indique que certaines espèces intermédiaires et certaines étapes de leur hydrogénation sont communes.

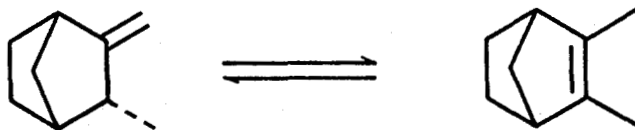
## 2° - ISOMERISATION DE POSITION -

Les remarques précédentes posent la question de l'isomérisation de position de la double liaison en cours d'hydrogénation. Nos conditions opératoires ont été choisies pour minimiser les effets de cette isomérisation. Bien que faible, elle n'est cependant pas nulle et nous observons toujours l'apparition de quelques pourcents de santène en cours d'hydrogénation de mélanges d'isosantènes sur platine.

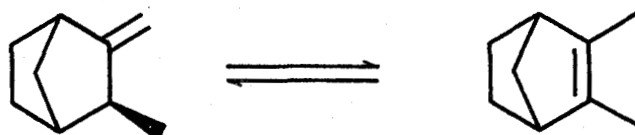
Le tableau ci-dessous donne le pourcentage de santène II A formé à 90% d'hydrogénation de divers mélanges d'isosantène, caractérisés par leur rapport endo/exo.

Mélange de départ $\frac{\text{endo II B}}{\text{exo II C}}$	% II A formé à 90% d'hydrogénation
2,16	8,2
0,61	4,5
0,17	0,5

Il est clair que, pratiquement, dans nos conditions opératoires, seul l'isosantène endo II B est capable de s'isomériser faiblement en santène II A :



L'isomérisation de l'isosantène II c :

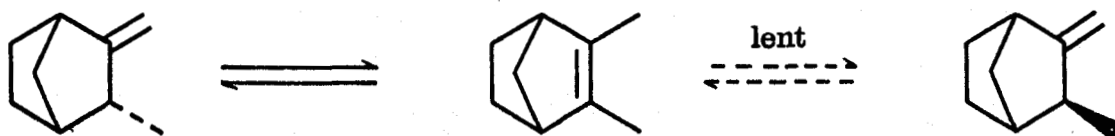


si elle existe, est infiniment plus lente et passe inaperçue.

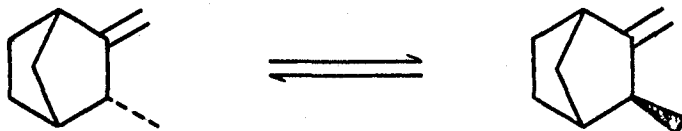
Nos hydrogénations préparatives sur palladium et sous basse pression d'hydrogène (voir Partie Expérimentale) sont instructives car elles se déroulent dans des conditions où on cherche intentionnellement à avoir le maximum d'isomérisation de position. En voici un exemple :

mélange de départ	: isosantène endo II B	: 40%
	: isosantène exo II C	: 60%
après une minute d'hydrogénation	: isosantène endo II B	: 6%
	: isosantène exo II C	: 55%
	: santène	: 31%
	: saturés	: 8%

Le santène II A formé correspond à peu de choses près à l'isosantène endo II B disparu. L'isosantène exo II C a diminué de façon beaucoup plus modeste. Sur palladium comme sur platine, le passage isosantène exo II C → santène II A apparaît comme très lent :



Notons que nous n'avons jamais observé, ni sur Pd, ni sur Pt, de passage direct :



L'ensemble de nos observations, concernant l'isomérisation de position en cours d'hydrogénation, est qualitativement conforme aux résultats obtenus par M. Guisnet (23) sur cobalt-alumine, à 250°C, sous atmosphère d'azote.

### 3° - MECANISME DE REACTION -

Les différentes remarques que nous venons de faire doivent trouver leur justification dans un schéma réactionnel global capable, par la nature et la réactivité des espèces intermédiaires adsorbées qu'il propose, d'expliquer l'ensemble de nos observations expérimentales.

La plupart des auteurs, qui se sont intéressés à la stéréochimie de l'hydrogénation catalytique, ont admis d'emblée l'idée que la double liaison aborde la surface catalytique "à plat" le plan des deux carbonos  $sp^2$  parallèle au catalyseur. C'est ce que nous avons fait jusqu'à présent et c'est cette hypothèse que nous retiendrons d'abord. Cependant, certaines remarques que nous avons pu faire, notamment au sujet des substrats méthyléniques exocycliques, donnent à penser que l'idée d'une "face d'adsorption" ne s'impose pas toujours, que certaines entités catalytiques peuvent être "vues" de façon quasi symétrique (quasi racémisation) par le catalyseur. C'est cette notion d'espèce adsorbée "debout" que nous envisagerons par la suite.

#### a) Espèces adsorbées "à plat" :

Nous envisageons et discutons d'abord des schémas réactionnels dans lesquels toutes les espèces intermédiaires sont adsorbées "à plat", c'est-à-dire qu'elles présentent sans ambiguïté une "face d'adsorption" tournée vers le catalyseur et une face tournée vers la phase fluide.

Pour les isosantènes endo et exo II B et C, rien n'interdit a priori que la face d'adsorption soit la face cyclohexanique ou la face cyclopentanique. Pour le santène II A, par contre, l'analogie du comportement avec les

oléfines I A et V A nous incline à restreindre l'adsorption à sa seule face cyclopentanique. L'adsorption "à plat" d'une oléfine implique que le plan de la double liaison puisse aborder la surface catalytique (supposée plane) sensiblement parallèlement et à une distance assez courte, compatible avec la longueur d'une liaison chimique. Deux types de liaison sont classiquement invoqués pour décrire la coordination du substrat au catalyseur :

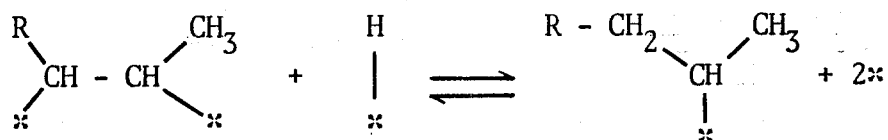
- Des liaisons de type  $\sigma$ , respectant les angles de la valence des carbonnes à l'état d'hybridation  $sp^3$ . Dans un complexe  $\sigma$ , l'entité adsorbée préfigure déjà la géométrie du produit saturé. Les processus d'hydrogénation reviennent à substituer le "site" catalytique par un atome d'hydrogène. De telles espèces ne sont réactives que par leur face tournée vers le catalyseur, ce que nous avons appelé infra réactivité. Pour des raisons de contraintes géométriques (angles et longueurs de liaison), on estime qu'un substrat donné ne peut pas être lié sur des positions voisines par plus de deux liaisons  $\sigma$  à la fois.

Le mécanisme de Polanyi-Horiuti (4) se limite en fait à deux types d'espèces adsorbées par des liaisons  $\sigma$  :

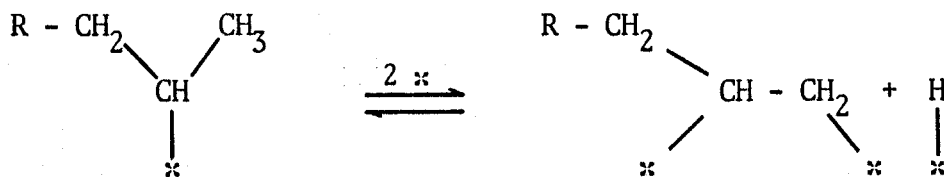
. les espèces diadsorbées  $\alpha, \beta$  : (\* "site catalytique") :



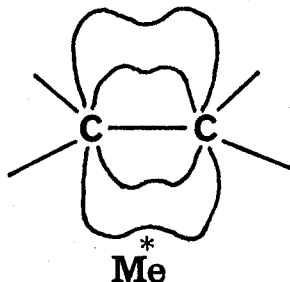
. les espèces monoadsorbées :



La réversibilité de l'étape de "semi-hydrogénation" permet d'expliquer l'isomérisation de position de la double liaison :

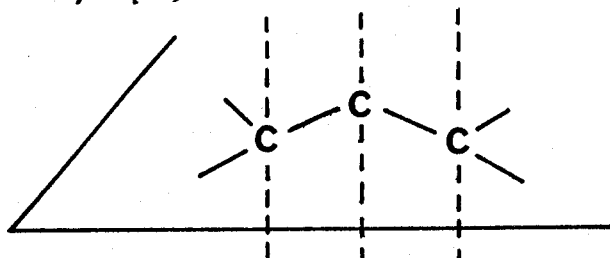


- Des liaisons de type  $\pi$ , qui conservent aux carbones éthyléniques leur état d'hybridation  $sp^2$ . La liaison substrat-métal est assurée par le doublet électronique  $\pi$  de la double liaison, qui vient occuper une orbitale d'un atome de métal superficiel :

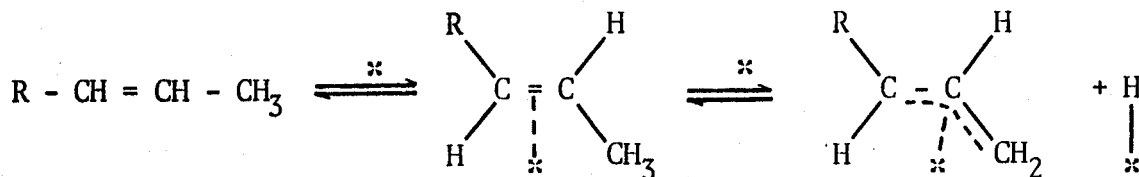


comme cela se passe dans les complexes solubles des métaux où les oléfines peuvent jouer le rôle de ligand.

Gault, Rooney et Kemball (12) trouvent restrictif de limiter l'adsorption  $\pi$  à 2 carbones et proposent de l'étendre à un troisième carbone voisin (position allylique) :



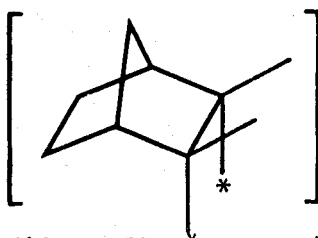
puisque la planéité d'un tel système " $\pi$  allylique" autorise toujours le recouvrement de l'orbitale métallique et des trois orbitales p non hybridés des carbones. La formation d'une espèce " $\pi$  allylique" implique un mécanisme dissociatif puisqu'un atome d'hydrogène est éliminé de la position allylique, avant tout processus d'hydrogénation. Cette formation peut être représentée schématiquement par la séquence :



De telles espèces seraient, d'après leurs auteurs, douées sous certaines conditions du pouvoir de réagir par leur face tournée vers la phase fluide (ce que nous avons appelé la supra réactivité) et même peut-être d'additionner l'hydrogène moléculaire libre selon un mécanisme de type Rideal.

Envisageons successivement l'application de chacun de ces mécanismes, à la série du santène II A et des isosantènes II B + C.

a) Mécanisme de Polanyi-Horiuti : Ce mécanisme, par espèces  $\sigma$  adsorbées, conduit au schéma réactionnel de la figure n° 12. On note tout d'abord que le mécanisme proposé respecte la configuration des carbones asymétriques des isosantènes. On voit que le schéma doit exclure la possibilité pour le santène de s'adsorber sur sa face  $C_6$  :



C'est en effet le seul moyen d'interdire\* au santène II A toute voie d'hydrogénation en saturé cis exo IX B. Il lui reste la possibilité de donner directement du saturé cis endo IX A, par adsorption sur sa face  $C_5$ , et celle de donner du saturé trans IX C, par désorption intermédiaire d'isosantène endo II B qui se réadsorbera sur sa face  $C_6$ .

Jusqu'ici, le mécanisme de Polanyi-Horiuti est conforme aux observations expérimentales :

- L'hydrogénation du santène II A recoupe une grande partie des voies réactionnelles suivies par son isomère II B. Elle n'a rien de commun avec celles suivies par l'isosantène exo qui apparaît comme "étranger" à la série.
- L'isomérisation : II B  $\rightarrow$  II A s'explique bien : le passage inverse, prévu par le schéma, est bien entendu masqué par la grande différence de vitesses d'hydrogénation (l'endo isosantène II B s'hydrogène 20 fois plus vite que le santène II A. Il est consommé à mesure de sa formation et ne peut s'accumuler).
- Les produits donnés par l'intermédiaire exo II C se limitent aux saturés cis exo IX B et trans IX C (rétention de configuration).
- L'analyse cinétique du schéma, selon les hypothèses de Langmuir-Hinshelwood, permet encore de rendre compte de l'identité des produits saturés cis endo IX A et trans IX C, issus du santène II A et de l'iso-

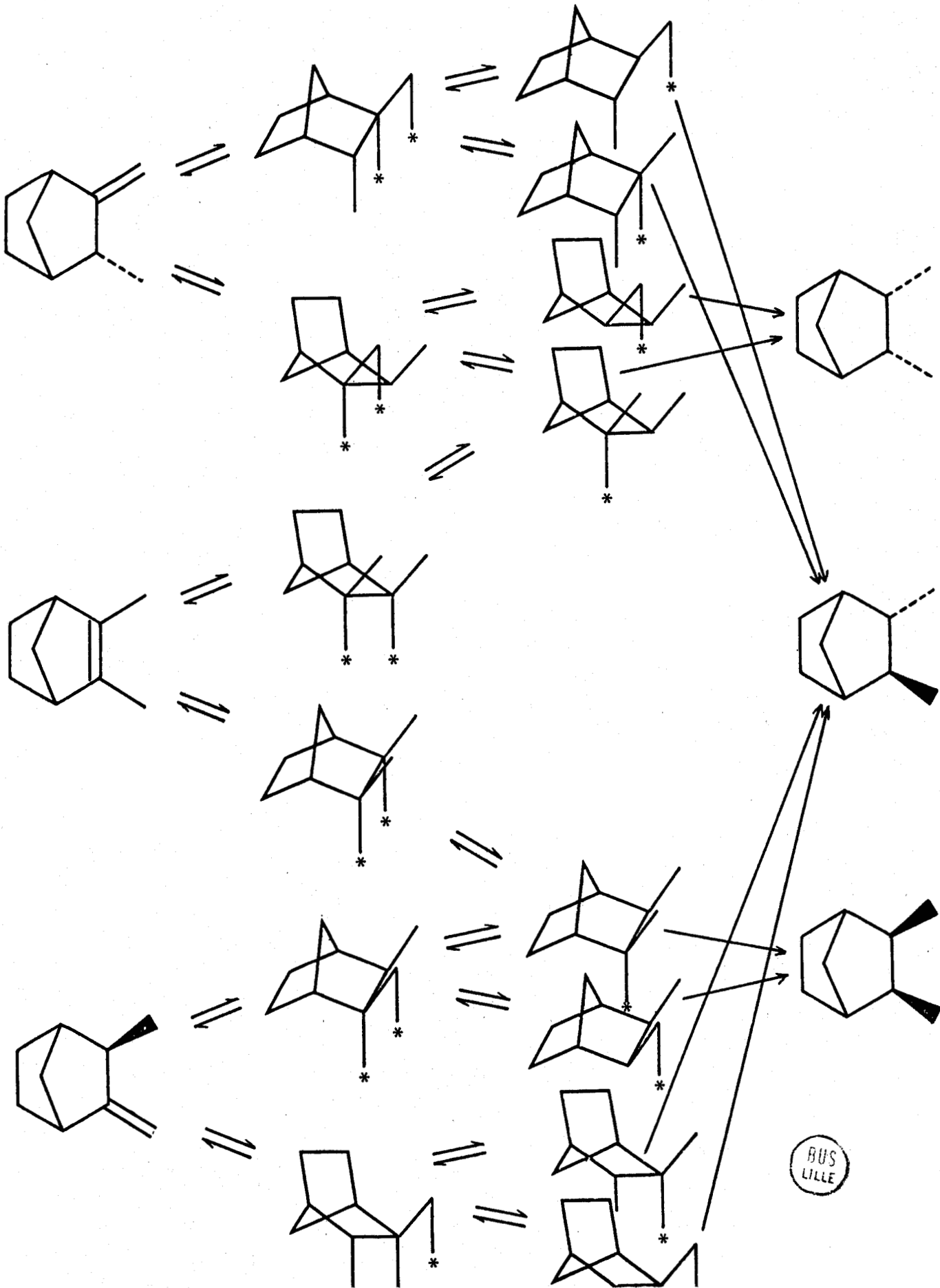
FIGURE 12

RATS ETHYLENIQUES

ESPECES DIADSORBEES

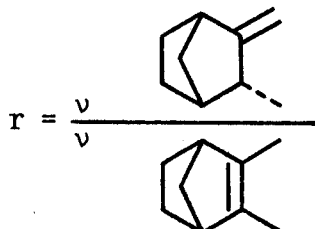
ESPECES MONOADSORBEES

SATURES



BUS LILLE

santène endo II B<sup>\*</sup>. Il suffit pour cela, que le rapport de compétition :

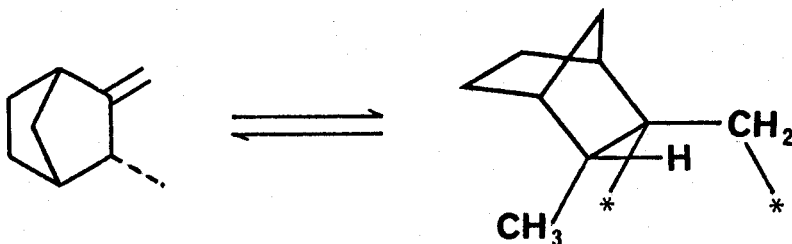


soit de valeur élevée. Rappelons qu'on trouve expérimentalement :

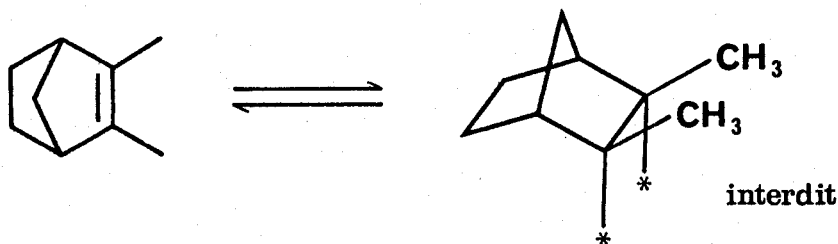
$$r = 20$$

valeur suffisante pour que les saturés soient produits dans un rapport apparemment constant.

Malgré ses nombreux points d'accord avec l'expérience, le mécanisme de Polanyi-Horiuti présente un grave défaut qui est précisément de requérir l'adsorption de l'isosantène endo II B sur la face cyclohexanique pour expliquer la formation de saturé trans IX C :



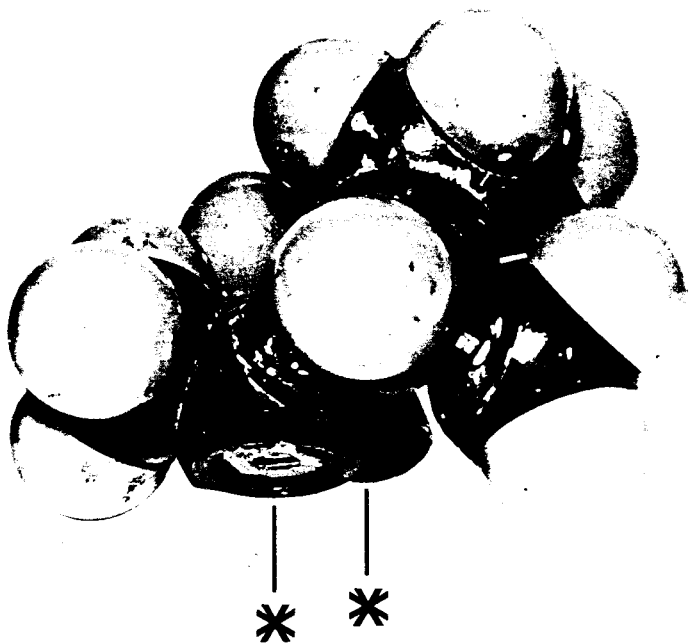
alors que cette face est interdite à l'adsorption pour le santène, malgré le relâchement des tensions des cycles :



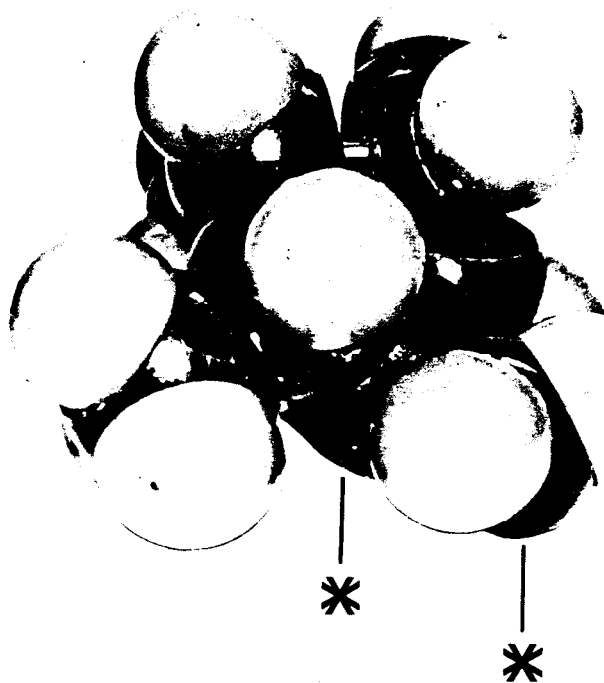
Il paraît évident que, si la face C<sub>6</sub> du santène ne peut pas s'adsorber, il faut exclure, a priori, l'hypothèse d'adsorption de la face C<sub>6</sub> de l'isosantène endo (le méthyle en endo ne prédispose pas cette face à s'adsorber plus facilement que la face correspondante du santène).

\* Nous tenons à la disposition du lecteur, qui nous en ferait la demande, le détail de cette analyse dont la publication ici ne ferait qu'alourdir, sans profit, notre discussion.





santène  $\alpha, \beta$  diadsorbé sur sa face  $C_6$

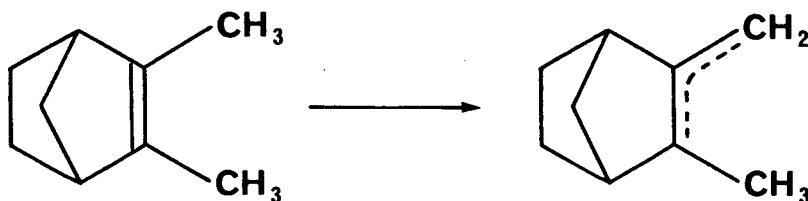


isosantène endo  $\alpha, \beta$  diadsorbé sur sa face  $C_6$

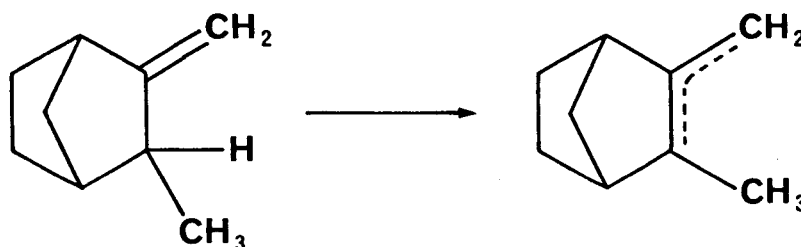
L'unique défaut que nous reprochons au mécanisme de Polanyi-Horiuti, est donc d'opérer une distinction, qui nous semble arbitraire et gratuite, entre les espèces adsorbées sur la face  $C_6$  qui peuvent exister et celles qui ne le peuvent pas.

$\beta$ ) Mécanisme dissociatif : (par espèces  $\pi$  allyliques) :

Ces espèces peuvent raisonnablement exister pour le santène :

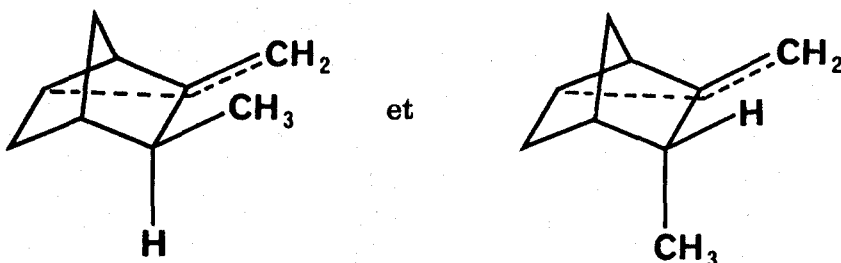


mais sont déjà plus difficiles à imaginer pour les isosantènes :

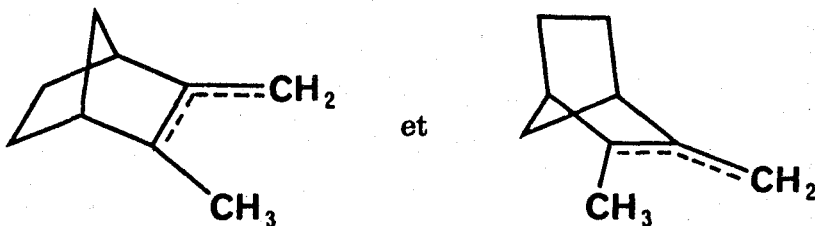


pour lesquels elles impliquent un accroissement de la tension du squelette. Elles ne sont cependant pas invraisemblables puisqu'on observe la formation d'un peu de santène à partir de l'isosantène endo et que cette isomérisation s'accompagne, elle aussi, d'un accroissement de tension.

Nous n'envisageons pas l'existence éventuelle d'espèces  $\pi$  d'un type peu classique qui seraient formées par élimination d'un H sur le carbone n° 6 (position "homo-allylique") :



Le nombre d'espèces  $\pi$  allyliques, dans cette série, se trouve ainsi limité à deux :



Il s'agit en fait d'une seule et même espèce adsorbée sur l'une ou l'autre de ses faces.

Le mécanisme d'élimination-addition du H allylique est obligatoirement stéréospécifique pour garantir la rétention de configuration du carbone asymétrique des isosantènes. En effet, quand un isosantène endo ou exo s'adsorbe sous forme d'espèce  $\pi$  allylique, il ne "garde en mémoire" sa configuration d'origine que grâce à sa coordination avec le catalyseur :

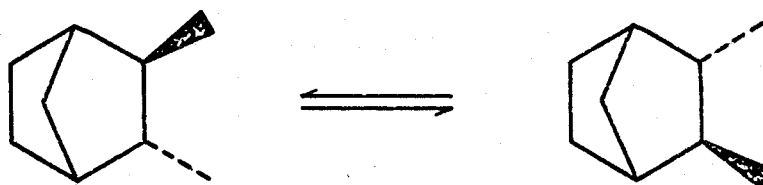
- si il a été formé par infra-élimination, il ne retrouvera sa configuration d'origine que par infra-addition,
- si il a été formé par supra-élimination, il ne retrouvera sa configuration d'origine que par supra-addition.

Tout mécanisme combinant infra-élimination suivie de supra-addition ou vice versa, entraînera inmanquablement un certain pourcentage d'inversion du carbone préasymétrique n° 3.

On peut remarquer, en passant, que l'interconversion éventuelle d'une espèce  $\pi$  allylique en son inverse optique :

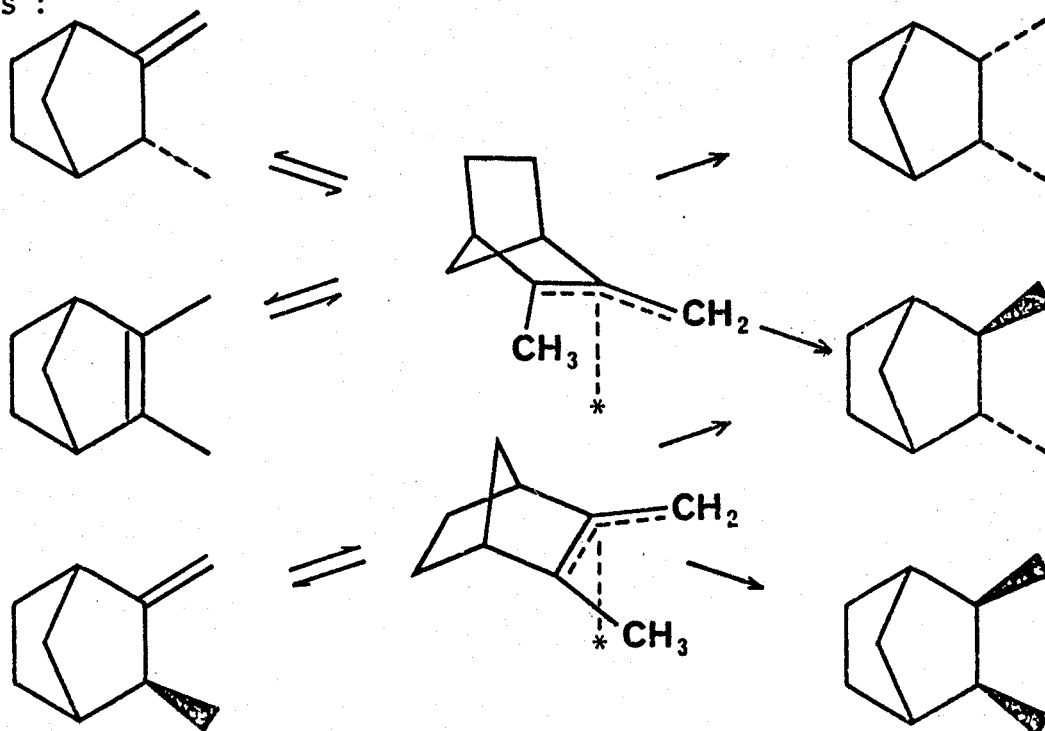


ne peut avoir comme effet que l'inversion optique du saturé trans :



Il s'ensuit que seul le carbone médian du système  $\pi$  allylique peut éventuellement présenter les deux types de réactivité : infra et supra additivité.

Postulons, pour fixer les idées, qu'une espèce  $\pi$  allylique ne peut se former que par infra-élimination d'un H allylique (l'hypothèse inverse nous amènerait à faire le même raisonnement, en inversant certaines propositions et conduirait aux mêmes conclusions). Le schéma global de la réaction est alors :

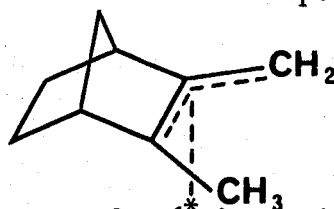


Ici encore, le schéma doit exclure toute possibilité d'adsorption du santène sur sa face C<sub>6</sub> pour lui interdire tout voie d'accès au saturé cis exo (dans le cas d'une supra-élimination stricte, c'est la face C<sub>5</sub> qui est exclue). Il reste au

santène la possibilité de s'isomériser en isosantène endo et vice versa. L'identité des produits donnés pour ces deux isomères s'explique par l'espèce commune  $\pi$  adsorbée sur la face  $C_5$ . Etant donnée la supra réactivité du carbone médian de cette espèce, il n'est plus nécessaire de recourir à la désorption intermédiaire d'isosantène endo pour expliquer la trans hydrogénation du santène.

Ce mécanisme souffre cependant d'un défaut tout à fait analogue à celui que nous avons dénoncé précédemment pour le mécanisme de Polanyi-Horiuti :

- Il requiert, pour expliquer la formation de saturé cis exo IX B, l'existence de l'espèce :

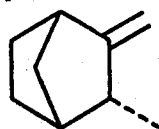


Cette espèce est formée à partir de l'isosantène exo, par élimination d'un H allylique tertiaire, ce qui introduit un carbone trigonal dans un système bicyclic déjà tendu.

- Il interdit la formation de cette même espèce à partir du santène, ce qui n'implique cependant aucune tension supplémentaire du système (bien au contraire, le passage de la double liaison intracyclique à une liaison partiellement double entraîne un certain relâchement des contraintes).

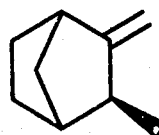
On peut encore faire, au mécanisme par espèces  $\pi$  allyliques, un second reproche basé sur la remarque suivante :

l'isosantène endo



$\nu = 26$

et l'isosantène exo



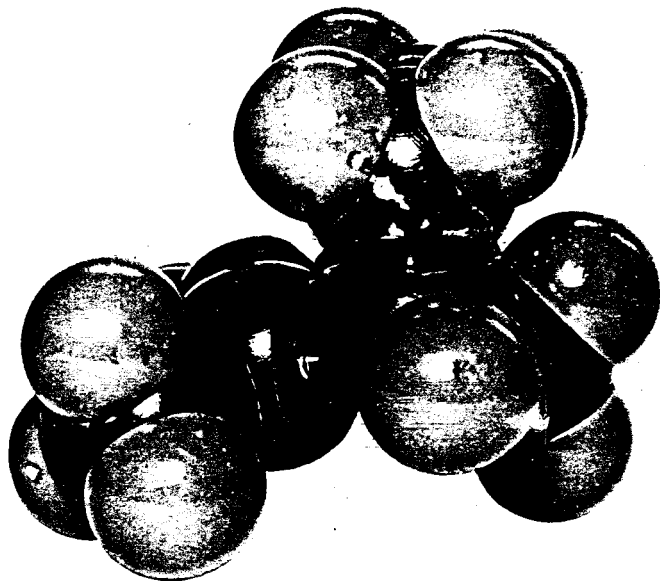
$\nu = 23$

présentent des réactivités globales très voisines, alors que leur hydrogénation passe entièrement par l'espèce sur la face  $C_5$  pour le premier et par l'espèce adsorbée sur la face  $C_6$  pour le second. Cela signifie que ces deux espèces sont :

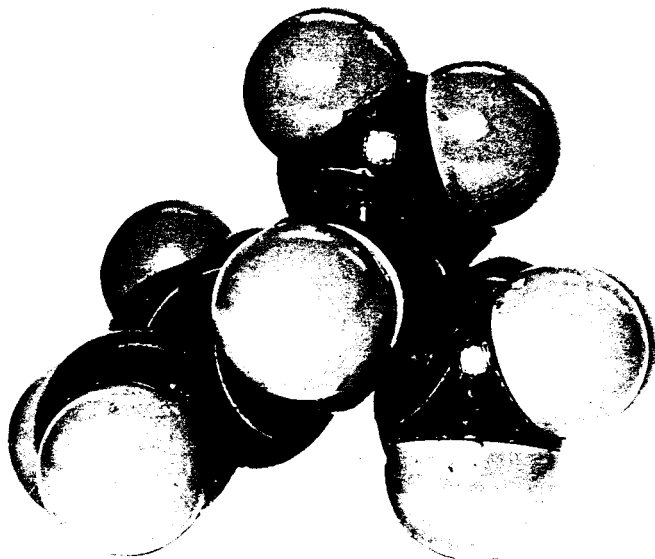
- également faciles à former,
- également faciles à hydrogéner.

Or, l'examen de modèles d'adsorption montre la grande différence de coordination de ces espèces avec la surface catalytique :

- l'espèce adsorbée sur la face cyclopentanique est proche du catalyseur, presque parallèle à la surface adsorbante,
- l'espèce adsorbée sur la face cyclohexanique, gênée par le pont à deux carbones, est plus éloignée de la surface et surtout fait avec elle un angle important.



espèce  $\pi$  allylique formée à partir  
du santène, adsorbée sur sa face C



même espèce, adsorbée sur sa face

C<sub>6</sub>



$\gamma$ ) Conclusion : Nous venons d'examiner les implications de deux mécanismes qui ont comme élément commun, d'utiliser des espèces adsorbées "à plat". Le sens d'attaque de l'hydrogène s'exprime en termes d'infra-addition ou de supra-addition.

Le mécanisme de Polanyi-Horiuti, avec ses espèces  $\sigma$  adsorbées et ses processus de stricte infra addition-élimination de l'hydrogène, revient à déterminer la stéréochimie des produits dès l'étape d'adsorption. Il explique la trans hydrogénation du santène par la désorption intermédiaire de l'isosantène endo.

Le mécanisme dissociatif de Gault, Rooney et Kemball reconnaît aux espèces  $\pi$  allyliques, certaines possibilités de supra réactivité. Nous nous trouvons dans l'obligation de restreindre cette supra réactivité au carbone médian du système  $\pi$  allylique pour garantir, comme l'exigent nos observations expérimentales, la rétention de configuration du carbone asymétrique des isosantènes.

Tels que nous les présentons, ces deux mécanismes permettent de rendre compte, de manière assez satisfaisante, de l'ensemble de nos résultats expérimentaux à condition d'admettre, dans chaque cas, que le santène est incapable de s'adsorber initialement sur l'une de ses faces :

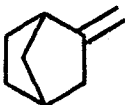
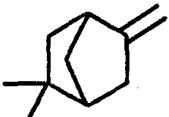
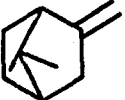
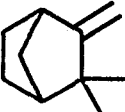
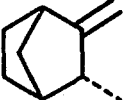
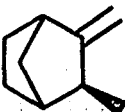
- la face interdite est la face cyclohexanique, dans le cas d'espèces  $\sigma$ ,
- dans le cas d'espèce  $\pi$ , la face interdite peut être, suivant les hypothèses retenues (infra ou supra élimination), soit la face cyclohexanique, soit la face cyclopentanique.

Cette restriction ne permet pas, en elle-même, de ruiner ces mécanismes puisqu'elle est en accord avec nos conclusions concernant la série précédente : le méthyl-2 norbornène et le  $\gamma$  fenchène ne s'adsorbent pas sur leur face cyclohexanique. D'autre part, la littérature abonde en exemples où des oléfines de squelette bicyclo[2,2,1]heptane sont réactives par leur seule face cyclopentanique (13,14 .....). Le défaut commun, à l'un et l'autre de ces deux mécanismes, est d'exiger l'adsorption d'au moins un des isosantènes sur sa face cyclohexanique. Dans chacun des cas, on s'explique mal comment cette adsorption peut être permise, alors que l'adsorption correspondante du santène est interdite.

b) Mécanisme par espèces adsorbées "debout" :

Les deux mécanismes que nous venons de voir et qui à eux deux résument l'essentiel des propriétés stéréochimiques que l'on peut attendre d'espèces adsorbées "à plat", souffrent de certaines limitations dès qu'on tente de les appliquer au cas des isosantènes.

A plusieurs reprises déjà, nous avons pu remarquer que les oléfines méthyléniques des séries de squelette bicyclo[2,2,1]heptane conduisent à des saturés, qui sont des mélanges en proportions moyennes du produit d'exo hydrogénation (saturé endo) et du produit d'endo hydrogénation (saturé exo). Si l'hydrogénation d'une double liaison intracyclique impose bien l'idée d'une face d'adsorption privilégiée du substrat, ce concept n'est plus très évident pour les modèles éthyléniques, à double liaison exocyclique. Pour un modèle donné, les différences entre les réactivités  $v_5$  et  $v_6$  de chacune des faces ne sont jamais très grandes, ainsi que le rappelle le tableau ci-dessous :

Structures	$v_5$	$v_6$	$v_5/v_6$
	65	35	2
	35	6	6
	2,2	7	0,3
	5	2	2,5
	17,2	8,8	1,9
	13,6	9,4	1,4

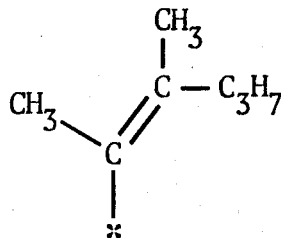
Seuls les  $\alpha$  et  $\beta$  fenchènes (IV B, V B) s'écartent beaucoup de la valeur  $v_5/v_6 \approx 2$  à cause du très fort encombrement d'une de leurs faces par un volumineux groupe gemdiméthyle. Les autres modèles conduisent à la conclusion qu'en gros l'exo addition est deux fois plus fréquente que l'endo addition.

Nous avons déjà remarqué que les  $v_5$  et  $v_6$  des isosantènes endo et exo sont assez voisins : la présence du substituant méthyle a certes modifié ces réactivités par rapport à celles du norcamphène, mais d'une façon assez indifférente à la direction de la substitution.

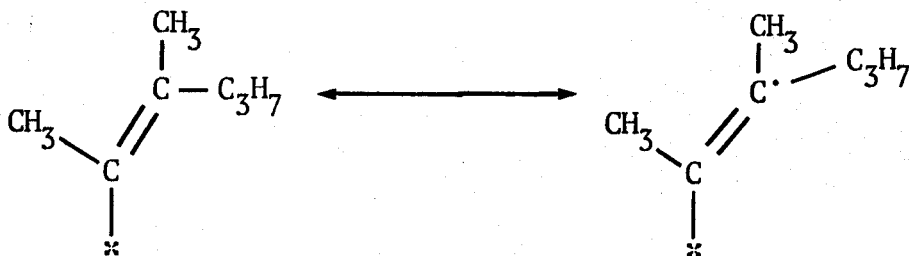
Ces constatations amènent à discuter des hypothèses qui permettraient à ces substrats de s'hydrogéner "debout", le plan de leur double liaison sensiblement perpendiculaire à la surface active. Les deux faces de la molécule sont accessibles à des degrés divers au réactif hydrogène. Le sens d'attaque est avant tout gouverné par des considérations de dissymétrie de squelette et d'encombrement des substituants, mais ces effets restent mineurs en comparaison des dissymétries induites dans un substrat absorbé "à plat".

De telles espèces sont invoquées depuis longtemps par certains auteurs et Burwell (30) a pu en donner plusieurs exemples dans un article de revue déjà ancien :

- La racémisation du (+) méthyl-3 hexane (31) en cours d'échange isotopique H-D suggère l'intervention d'espèces :

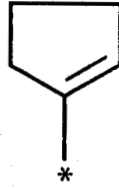


résultant de l'élimination d'un H vinylique et de la formation d'une liaison vinylique avec le catalyseur, espèces en résonance avec une forme radicalaire :



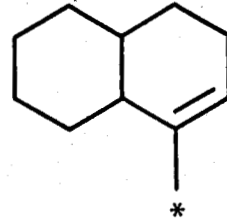
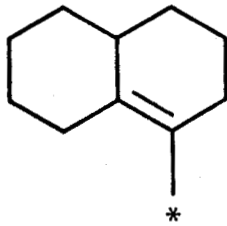


- Une espèce similaire :

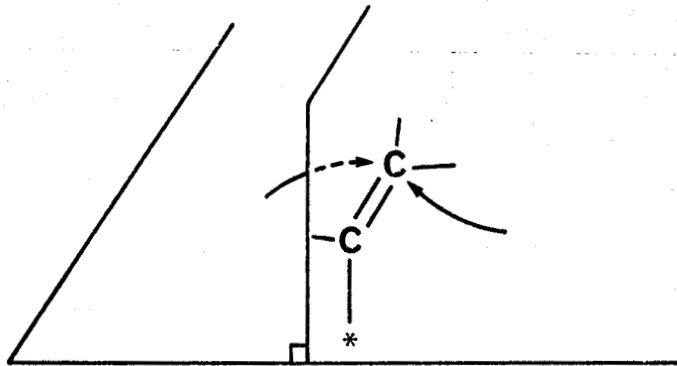


peut expliquer l'échange isotopique de tous les H du cyclopentane, au cours d'un séjour unique de la molécule sur le catalyseur, sans qu'il soit nécessaire d'imaginer qu'elle se désorbe pour se réadsorber sur l'autre face.

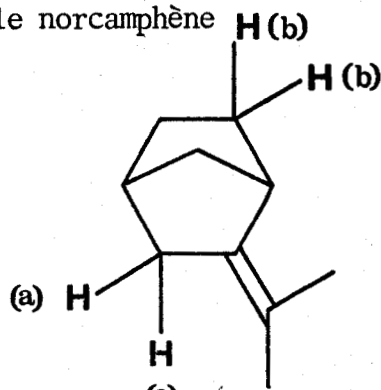
- La formation de trans décaline à partir de la  $\Delta$ -9,10 octaline (32) sur platine, s'explique encore bien pour des espèces comme :



Toutes ces espèces sont adsorbées avec le plan de leur double liaison sensiblement perpendiculaire au plan du catalyseur :

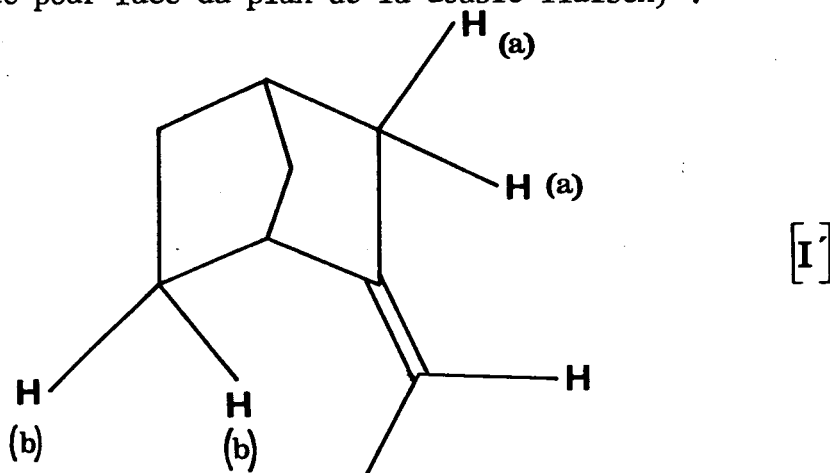


Leur réaction avec l'hydrogène n'est plus une "infra" ou une "supra" addition, mais plutôt une "d" ou "l" addition. Des espèces de ce type rendraient assez bien compte du comportement des oléfines méthyléniques de la série bicyclo[2,2,1]heptane. La figure ci-dessous propose un modèle d'adsorption de ce type pour le chef de file de la série : le norcamphène

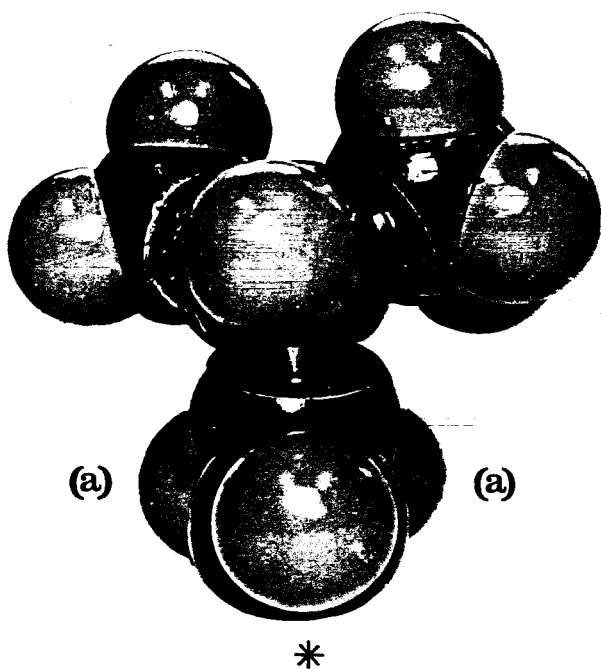


[I]

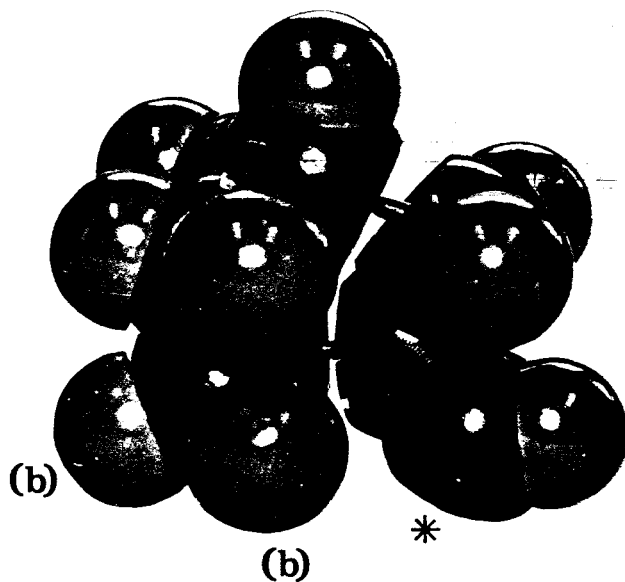
Ce modèle résulte déjà d'un choix : nous le préférons au modèle concurrent (retournement face pour face du plan de la double liaison) :



qui fait venir en contact du catalyseur, non plus les H(a) portés par le C n° 3 (position allylique) mais les H(b) portés par le C n° 6 (position homo-allylique)



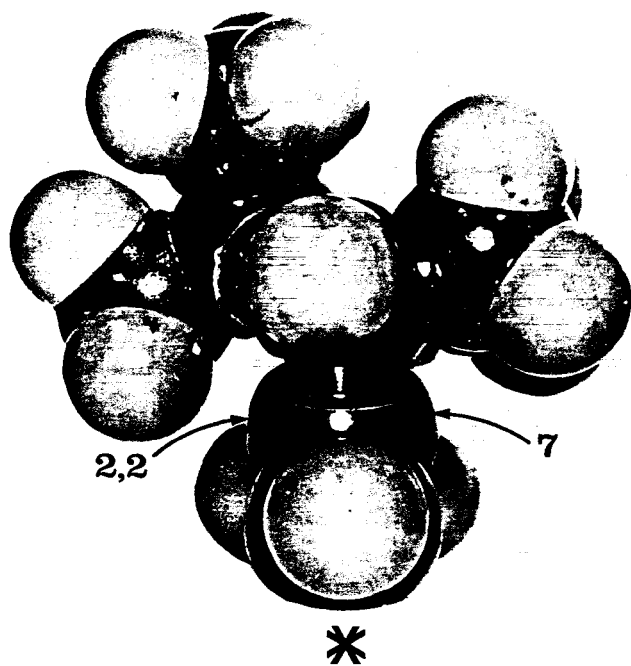
espèce I



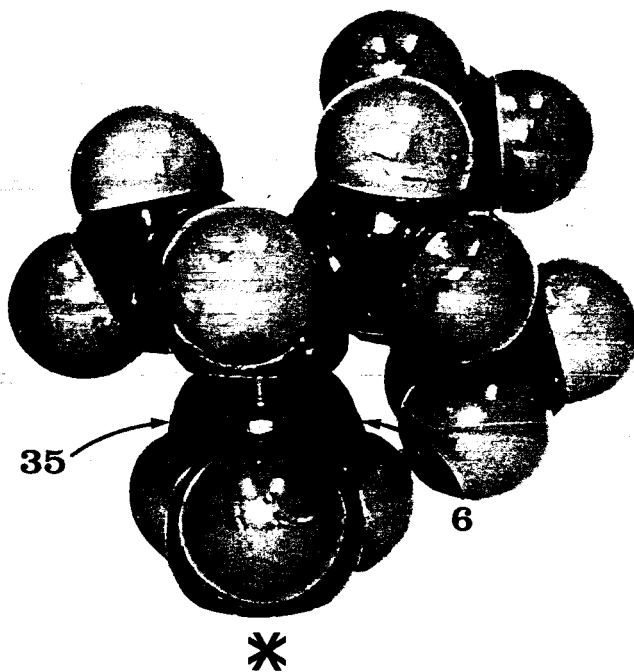
espèce I'

Ce que nous avons remarqué des réactivités respectives du norcamphène, des isosantènes et du camphène nous incite à penser qu'une certaine "assistance" à l'adsorption est apportée, par la présence d'hydrogène allylique (indépendamment de leur orientation) ou que tout au moins une certaine "gêne" résulte de la substitution d'un H allylique par un groupe méthyle. Les modèles d'adsorption vinylique du type I rendent bien compte des réactivités des oléfines exocycliques de la série bicyclo[2,2,1]heptane, plus ou moins substituées en position allylique (voir photos page 56 ).

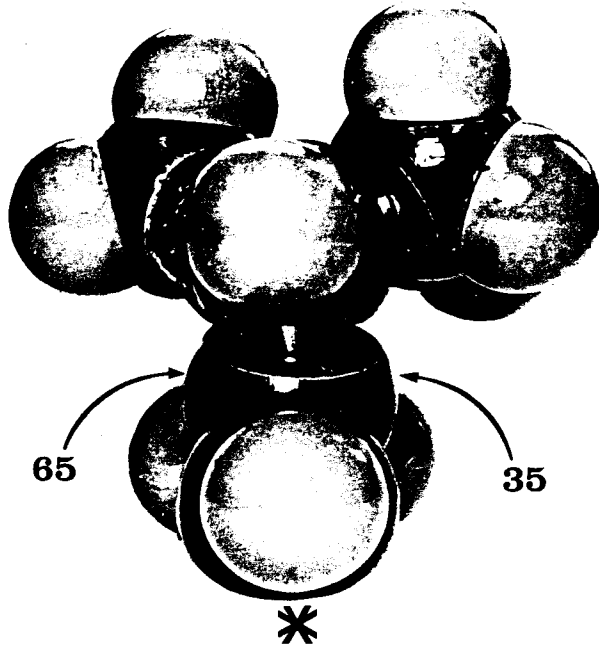
Ces mêmes espèces permettent de comprendre le rôle des substituants gemdiméthyles du  $\beta$  (V B) et de l' $\alpha$  fenchène (IV B) :



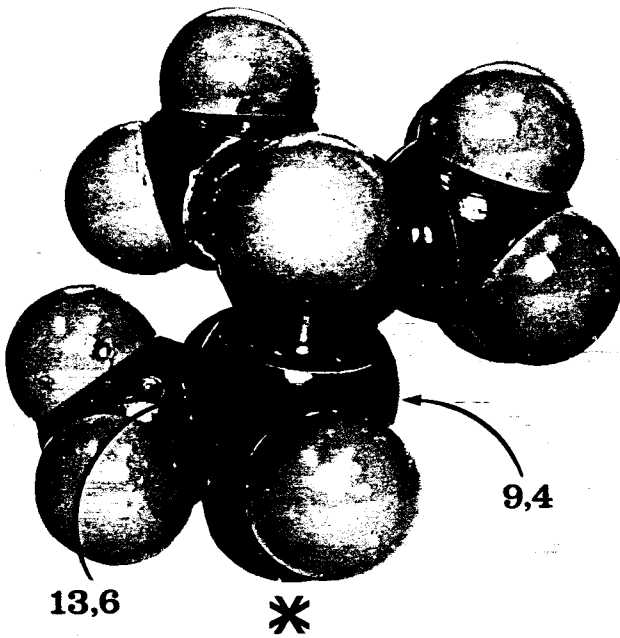
$\alpha$  fenchène adsorbé vinylique



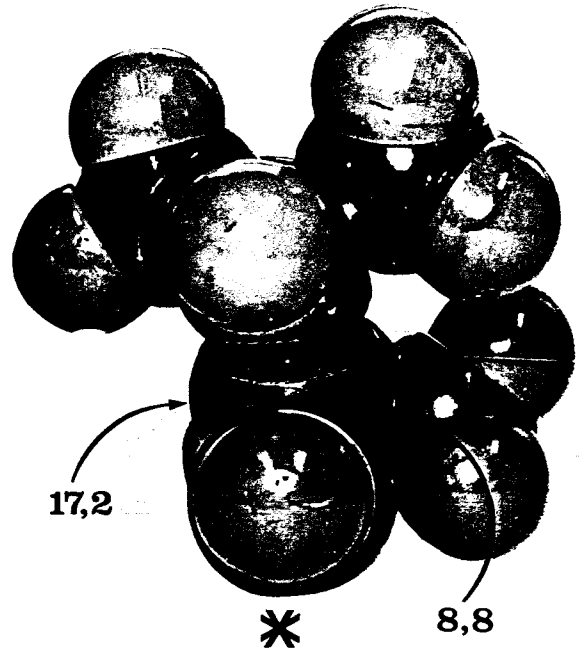
$\beta$  fenchène adsorbé vinylique



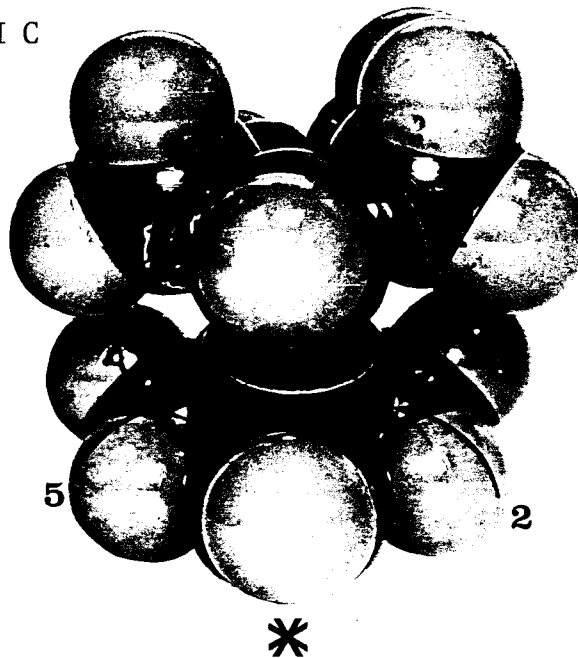
norcamphène IB



exoisosantène II C



endo isosantène II B



camphène III



En conclusion, mieux que les espèces adsorbées "à plat", qu'elles soient liées au catalyseur par des liaisons  $\pi$  allyliques ou  $\sigma$ , les espèces vinyliques de Burwell, perpendiculaires à la surface catalytique, permettent de rendre compte qualitativement de la réactivité et de la stéréochimie des substrats méthyléniques de squelette bicyclo[2,2,1]heptane. La formation et la réactivité de ces espèces vinyliques sont dans une certaine mesure "assistées" par l'adsorption des H allyliques. Nous allons tenter, en guise de conclusion générale, de montrer que de telles espèces peuvent aussi expliquer le comportement des substrats de squelette bicyclo[2,2,2]octane et qu'elles peuvent s'intégrer dans un schéma réactionnel général valable pour les deux séries.

#### IV - TENTATIVE DE GENERALISATION -

Nous avons vu que les espèces adsorbées vinyliques, proposées par Burwell, peuvent assez bien expliquer le comportement des substrats méthyléniques des séries de squelette bicyclo[2,2,1]heptane.

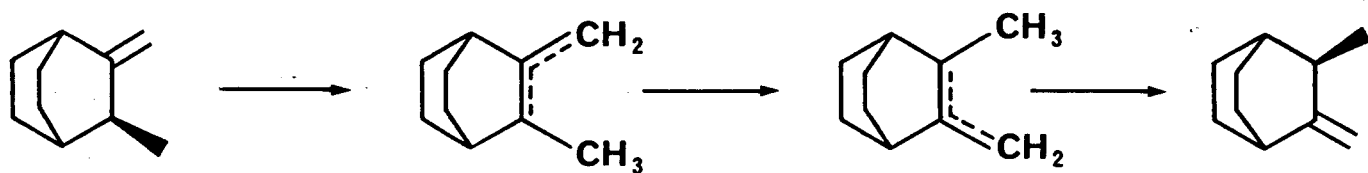
Nous examinerons d'abord ce que ces espèces peuvent apporter à la compréhension du comportement "anormal" des oléfines de squelette bicyclo[2,2,2]octane.

Nous tenterons ensuite d'esquisser un schéma réactionnel global, capable de rendre compte de l'ensemble de nos observations.

##### 1° - SERIE DE SQUELETTE BICYCLO[2,2,2]OCTANE -

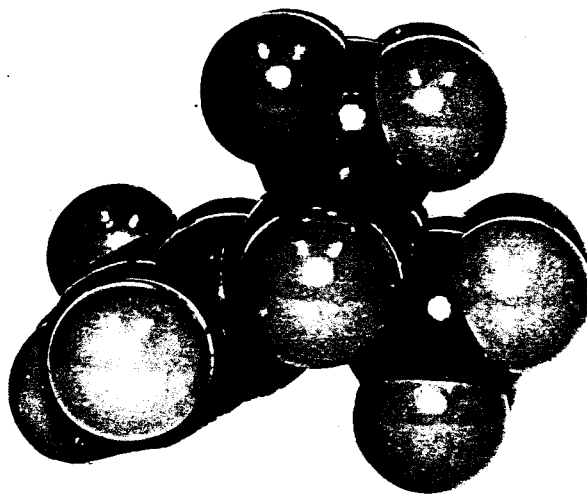
Dans cette série, la "trans" hydrogénation l'emporte sur la cis hydrogénation. Dans le contexte d'espèces adsorbées "à plat" :

- un mécanisme de type Polanyi-Horiuti par espèces adsorbées  $\sigma$  amène à la conclusion difficilement admissible que l'oléfine méthylénique VII B s'adsorbe préférentiellement sur sa face substituée,
- un mécanisme par espèces  $\pi$  allyliques doit encore, par analogie avec les isosantènes, respecter la configuration absolue du carbone n° 3, ou tout au plus n'entraîner que des inversions du squelette, par exemple :

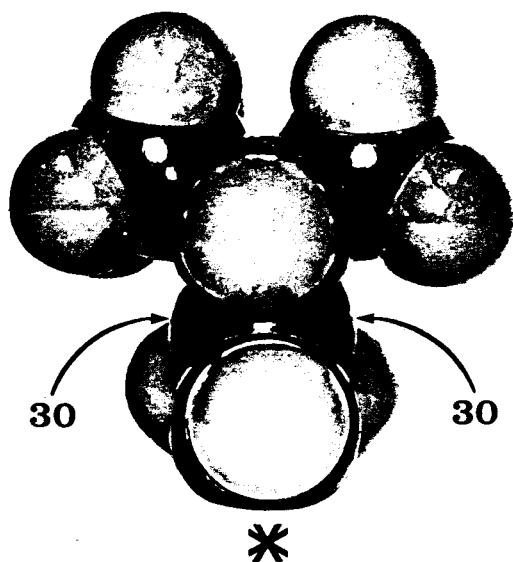


L'espèce  $\pi$  allylique ne peut être formée et hydrogénée que par un mécanisme stéréospécifique sur ses carbones extrêmes (infra ou supra élimination-addition strictes). Comme dans le cas des isosantènes, seul le C médian du système  $\pi$  allylique peut éventuellement subir l'hydrogénation par un mécanisme non stéréosélectif. Rien n'interdit donc, à ce niveau de discussion, de former plus de saturé trans que de saturé cis à partir de l'un ou l'autre isomère éthylénique. Il faut noter d'ailleurs que l'espèce  $\pi$  allylique serait un intermédiaire commode pour expliquer l'identité des produits issus des deux substrats.

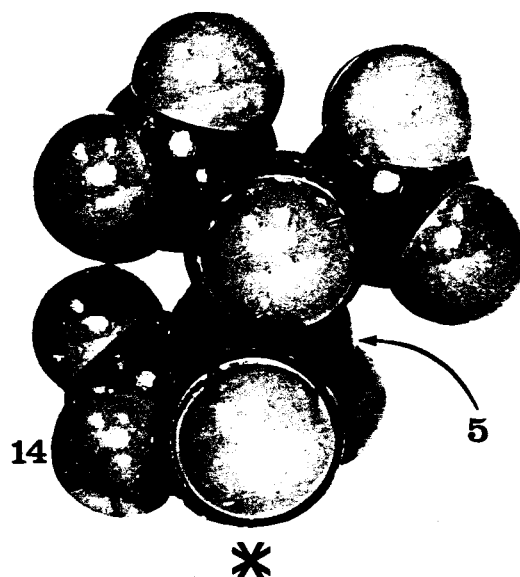
Il ne faut pas perdre de vue cependant qu'il semble bien difficile de former une espèce  $\pi$  allylique (suffisamment proche et suffisamment parallèle au catalyseur) avec un squelette bicyclo[2,2,2]octane :



Les espèces vinyliques de Burwell peuvent encore expliquer les réactivités expérimentales (décomposées en "réactivités par face" comme cela a été fait en série bicyclo[2,2,1]heptane).



méthylène-2 bicyclo[2,2,2]  
octane VI B adsorbé vinylique



méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]  
octane VII B adsorbé vinylique

La géométrie de ces espèces diffère assez peu de celle rencontrée dans les autres séries et on retrouve corrélativement des réactivités d'ordre de grandeur semblable. Les espèces adsorbées "debout" peuvent donc être les intermédiaires qui fournissent une interprétation unique au comportement des différents substrats méthyléniques que nous avons étudiés.

## 2° - MECANISME GLOBAL -

Le mécanisme global, que nous sommes amenés à proposer pour expliquer l'ensemble de nos résultats expérimentaux, est le suivant :

- Les oléfines méthyléniques s'adsorbent "debout" en établissant une liaison vinylique avec la surface catalytique (dissociation d'un H vinylique). Le plan de la double liaison se trouve sensiblement perpendiculaire à la surface

active. Les hydrogènes allyliques apportent une assistance à cette adsorption, ce qui se traduit par une baisse globale de réactivité des espèces mono ou di-substituées en position allylique.

De telles espèces sont réactives par leurs deux faces.

Divers facteurs se conjuguent ou se compensent pour que les réactivités "par la droite" ou "par la gauche" ne soient pas exactement identiques (ce qui aboutirait à une "racémisation" pure et simple du carbone  $sp^2$  pré-asymétrique).

Ces facteurs sont :

- . la dissymétrie du squelette bicyclo[2,2,1]heptane : la face cyclopentanique, mieux dégagée, est intrinsèquement environ deux fois plus réactive que la face cyclohexanique,
- . l'encombrement des substituants qui apportent une gêne stérique sur la face qui les porte,
- . l'effet sans doute plus discret des hydrogènes allyliques qui tendent à "coucher" l'espèce adsorbée sur une face lorsqu'ils ne sont pas disposés symétriquement.

- Les oléfines intracycliques s'adsorbent "à plat", de préférence sur leur face cyclopentanique si elles en possèdent une et si celle-ci n'est pas exagérément bloquée stériquement. L'adsorption "à plat" entraîne une stricte infra addition de l'hydrogène, ce qui fait penser à une espèce  $\alpha, \beta$  diadsorbée  $\sigma$ . Selon la structure du substrat, l'évolution de l'espèce semi-hydrogénée peut suivre deux cours différents :

Cas 1 : C'est celui du méthyl-2 norbornène et du  $\gamma$  fenchène, oléfines trisubstituées qui s'hydrogènent directement sans subir l'isomérisation de position, donc en donnant le produit de stricte exo addition. Leur hydrogénation est anormalement rapide, en contradiction avec la règle de Lebedev.

Cas 2 : C'est celui du santène et du diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2, oléfines tétrasubstituées. Ces substrats subissent une première attaque de l'hydrogène qui est une stricte infra addition mais l'espèce semi-hydrogénée évolue cette fois vers l'isomère de position méthylénique adsorbé "debout". Les corps de cette série obéissent cette fois à la règle de Lebedev.

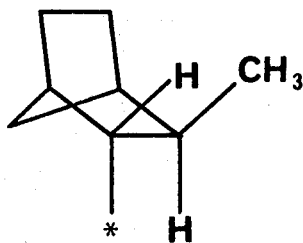


Pour expliquer la différence de comportement entre :

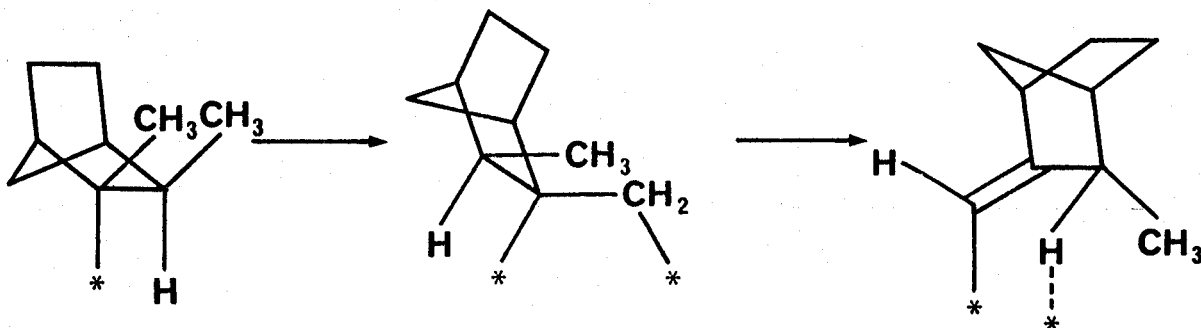
- les espèces semi-hydrogénées qui s'hydrogènent directement,
- les espèces semi-hydrogénées qui évoluent vers l'isomère de position méthylénique.

L'hypothèse la plus simple est encore d'imaginer que :

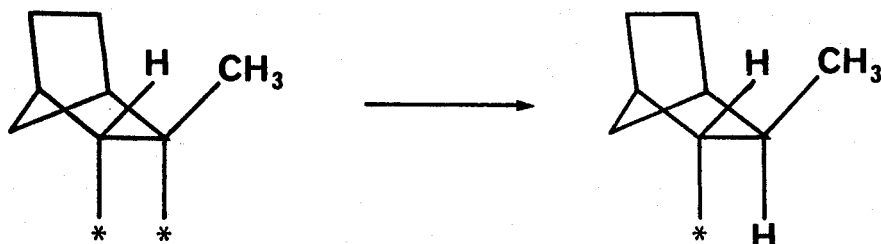
- les premières sont adsorbées par un carbone secondaire :



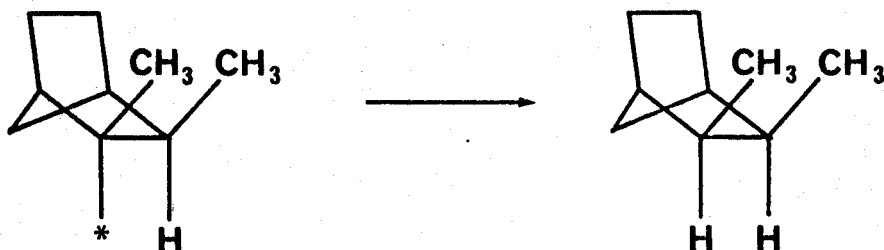
- les secondes, dérivant d'une oléfine tétrasubstituée, sont fatalement adsorbées par un carbone tertiaire :



L'étape d'hydrogénation du carbone tertiaire apparaît comme l'étape rapide de l'hydrogénation du méthyl-2 norbornène :



alors que le même processus appliqué au santène apparaît comme lent vis-à-vis



de l'isomérisation de position. Il y a là une contradiction : le même processus apparaît à la fois comme l'étape rapide d'une réaction globalement rapide et comme l'étape lente d'une réaction globalement lente. Il est bien évident qu'une telle explication ne peut pas être satisfaisante. En fait, le problème de l'hydrogénation d'une oléfine intracyclique, hydrogénation directe ou hydrogénation via une forme adsorbée dérivant de l'isomère méthylénique, est compliqué par des considérations thermodynamiques comme le montrent les constatations suivantes :

- Les couples d'isomères de position qui obéissent à la règle cinétique de Lebedev (oléfine méthylénique d'hydrogénation rapide, oléfine intracyclique d'hydrogénation lente) sont ceux qui respectent aussi la règle thermodynamique qui veut que l'isomère intracyclique, plus symétrique, soit le plus stable. C'est le cas des couples :



équilibre à 25°C (22) 99,5 %

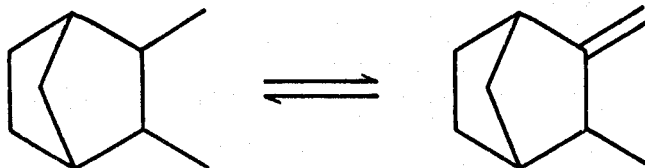
0,5 %



90,4 %

9,6 %

que nous avons approché par la méthode de Bertram et Walbaum (33), à la température ambiante : nos valeurs sont en accord avec l'étude réalisée par Kozina et coll. [90,3-9,7 (34)].

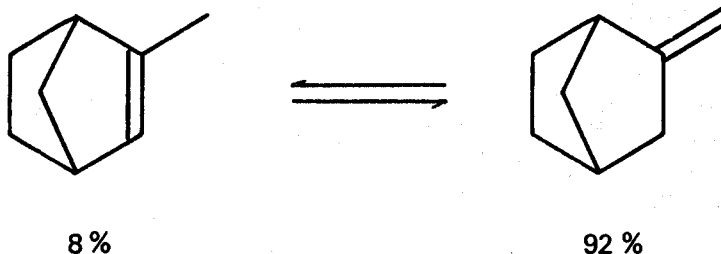


équilibre à 250°C (23) 66 %

34 %

On note que pour ces structures, la tension provoquée par la double liaison intracyclique n'est pas un obstacle à la stabilité de l'isomère correspondant. Nous remarquons que c'est à ce groupe que se rattachent le santène et le diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2 (cas n° 2) pour lesquels nous observons l'isomérisation en cours d'hydrogénation.

- Les couples d'isomères de position qui font exception à la règle de Lebedev (réactivité anormalement élevée de l'oléfine intracyclique) sont aussi ceux dont l'isomère méthylénique est "anormalement" favorisé thermodynamiquement : nous avons approché par la méthode citée précédemment l'équilibre suivant, toujours à la température ambiante :



Les valeurs que nous trouvons sont assez proches de 5%-95%, valeurs annoncées par Belikova et Plate (35) à 25°C.

En extrapolant à température ambiante les résultats de Y. Castanet (21), nous trouvons encore :



Il est assez paradoxal de remarquer que ces couples, dont l'isomère méthylénique est le plus stable, sont justement ceux dont l'isomère intracyclique ne s'isomérisent pas en cours d'hydrogénation (cas n° 1).

En résumé, nous constatons que c'est toujours l'isomère le moins stable thermodynamiquement qui s'hydrogène le plus rapidement.

Cette constatation n'est pas choquante en elle-même, mais elle tend à montrer que l'aptitude d'un substrat à s'hydrogéner est plus fonction de son instabilité thermodynamique que de ses particularités structurales : une

oléfine trisubstituée s'hydrogènera rapidement ou lentement selon qu'elle est instable ou stable thermodynamiquement.

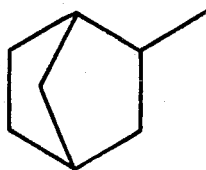
La règle de Lebedev, souvent justifiée par des concepts d'encombrement de la double liaison, semble en fait gouvernée par des considérations thermodynamiques dont les implications exactes, avouons-le, nous échappent.

-----

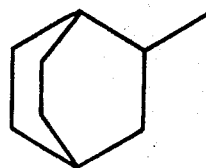
CONCLUSION GÉNÉRALE



L'étude cinétique et stéréochimique de l'hydrogénation de 14 substrats éthyléniques de squelette :



et



méthyl-2 bicyclo{2,2,1}heptane

méthyl-2 bicyclo{2,2,2}octane

plus ou moins substitués par des groupes méthyles, a été conduite sur platine supporté sur charbon, sous solvant éthanol, à température ambiante et sous pression d'hydrogène.

Les hydrocarbures à double liaison éthylénique exocyclique conduisent à des saturés qui résultent de la quasi racémisation du carbone  $sp^2$  préasymétrique. Ce résultat nous amène à proposer des intermédiaires adsorbés "debout", réactifs par leurs deux faces. Les espèces vinyliques, proposées initialement par Burwell, semblent présenter l'ensemble des propriétés requises.

Les substrats à double liaison intracyclique s'adsorbent "à plat", avec une face en contact avec la surface catalytique. Ils fixent l'hydrogène par leur face en contact avec le catalyseur, au moins durant l'étape de semi-hydrogénation. Leur évolution ultérieure semble liée à leur relative stabilité thermodynamique :

- les plus stables évoluent lentement, via leur isomère exocyclique et en donnant les mêmes produits quasi racémiques,
- les moins stables s'hydrogènent directement, sans isomérisation, avec une vitesse anormalement élevée en égard à leur structure

-----



PARTIE EXPERIMENTALE



## I - PREPARATION ET IDENTIFICATION DES OLEFINES -

Leur mode général d'obtention étant décrit dans la première partie de ce mémoire, au paragraphe III, nous ne produisons ici que les détails du mode opératoire des oléfines ayant fait l'objet d'une synthèse.

### 1° - SERIE DU METHYL-2 NORBORNENE ET DU NORCAMPHENE -

#### a) Le norcamphène :

Les constantes physiques de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo[2,2,1] heptane de départ sont vérifiées :

$$Eb_{12} = 92,5^{\circ}\text{C} ; n_D^{20,6} = 1,4628$$

$$[\text{litt.} : Eb_{760} = 198^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4940 \quad (36)]$$

pureté : 97% (C.P.V. sur colonne capillaire PPG ; phase stationnaire : poly propylène glycol L = 100 m ; T = 140°C)

404g (2,4 moles) de cet acétate sont injectés dans un réacteur rempli d'anneaux en pyrex, selon un L.H.S.V. de  $0,4 \text{ h}^{-1}$ , à une température de 500-510°C. Le pyrolysate est lavé à l'eau avec une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$  et séché sur  $\text{CaSO}_4$ . L'acétate transformé (taux de conversion par passe : 65%) est recyclé une seule fois. On récupère 180,5g de norcamphène IB (1,67 mole). Rdt.=70%.

$$Eb_{770} = 123^{\circ}\text{C} ; n_D^{19,4} = 1,4736$$

$$[\text{litt.} : Eb_{760} = 124^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4740 \quad (23)]$$

*Spectre infra-rouge :*

$\nu_{\text{C-H}} = 3040 \text{ cm}^{-1}$	bande fine
$\nu_{\text{C=C}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$	aigüe et intense
$\delta \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = 1755 \text{ cm}^{-1}$	large et faible
$1440 \text{ cm}^{-1}$	aigüe
$880 \text{ cm}^{-1}$	très intense



Spectre R.M.N. :

$\delta = 4,8$ ppm	singulet	un proton vinylique
$\delta = 4,53$ ppm	singulet	un proton vinylique
$\delta = 2,66$ ppm	singulet	un proton allylique
$\delta = 2,33$ ppm	singulet	un proton allylique
$\delta = 2,00$ ppm	multiplet	2 protons, tête de pont
$\delta = 1,46$ ppm	massif mal résolu	6 protons des ponts

Ces deux spectres confirment l'identité du produit IB en accord avec l'étude de M. Place (37).

b) Le méthyl-2 norbornène IA :

$$E_{b743} = 116-116,5^{\circ}\text{C} ; n_D^{26,6} = 1,4608$$

$$[\text{litt. : } E_b = 117^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4632 \text{ (38)}]$$

Les spectres sont en accord avec la structure et semblables aux données de M. Place (37).

Spectre infra-rouge :

$\nu_{\text{C-H}} = 3055 \text{ cm}^{-1}$	aigüe et intense
$\nu_{\text{C=C}} = 1625 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta_{\text{C-CH}_3} = 1375 \text{ cm}^{-1}$	très fine
$\delta_{\text{=C-H}} = 865 \text{ cm}^{-1}$	très fine

Spectre R.M.N. :

$\delta = 5,32$ ppm	massif sans structure fine	un H vinylique
$\delta = 2,61$ ppm	deux massifs sans structure fine s'interpénètrant	2 H allyliques
$\delta = 2,44$ ppm		
$\delta = 1,55$ ppm	singulet	3 H allyliques du méthyle
$1,6 < \delta < 0,7$ ppm	multiplet	6 H des ponts

2° - SERIE DU SANTENE ET DE L'ISOSANTENE -

a) L'isosantène IIB + C :

- Synthèse du formyl-2 méthyl-3 norbornène-5 : 189g (2,86 moles) de cyclopentadiène et 176g (2,51 moles) de crotonaldéhyde, fraîchement distillés, sont introduits dans un autoclave d'un litre ENGINEERS I.N.C., type magnédrive et portés à 100°C durant cinq heures. Le crotonaldéhyde non converti (72g) est évaporé sous pression réduite et l'adduct, souillé de dicyclopentadiène, est distillé.

Le bilan matière en crotonaldéhyde permet d'évaluer le rendement à 59%.

$$Eb_{11} = 62-8^{\circ}\text{C} ; Eb_{14} = 68-74^{\circ}\text{C}$$

$$[\text{litt. : dicyclopentadiène endo : } Eb_{14} = 64-5^{\circ}\text{C} \quad (39)]$$

$$\text{formyl-2 méthyl-3 norbornène-5 : } Eb_{14} = 62-6^{\circ}\text{C} \quad (40)]$$

- Préparation de l'hydroxyméthyl-2 norbornane : 424g du mélange obtenu ci-dessus sont soumis à une pression de 180 atmosphères d'hydrogène, en présence de 3 cm<sup>3</sup> de nickel de Raney, à froid dans l'autoclave déjà utilisé précédemment.

L'exothermicité de l'hydrogénation de la double liaison éthylénique suffit à échauffer le milieu jusqu'à 70°C. L'hydrogénation de la double liaison C=O s'effectue vers 110-120°C. Le tétrahydrodicyclopentadiène formé est séparé soit par filtration [fractions riches, litt. : F = 77°C (39)], soit par distillation sous pression réduite.

$$Eb_{11} = 80-4^{\circ}\text{C} \quad [\text{litt. : } Eb_{12} = 86-7^{\circ}\text{C} \quad (39)]$$

182,5g (1,17 mole) d'alcool sont récupérés après distillation.

Rdt. = 47% par rapport au crotonaldéhyde de départ.

$$Eb_{11} = 99^{\circ}\text{C} ; n_D^{23} = 1,4838$$

$$[\text{litt. : } Eb_{16} = 102^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4869 \quad (41)]$$

pureté : 95% (C.P.V. sur colonne SE 30 ; T = 120°C)

*Spectre infra-rouge :*

$\nu_{\text{O-H}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$  large et intense

$\nu_{\text{C-O}}$  à 995, 1010, 1030, 1050  $\text{cm}^{-1}$  : quatre raies fines correspondant aux quatre isomères.

$\delta_{\text{O-H}} = 1360 \text{ cm}^{-1}$  très aigüe

- Acétoxylation de l'hydroxyméthyl-2 norbornane : dans un premier temps, 170,5g (1,22 mole) d'alcool et 50  $\text{cm}^3$  d'anhydride acétique sont doucement portés à ébullition. Ensuite, on additionne 100  $\text{cm}^3$  d'anhydride acétique, de manière à entretenir le reflux. Après lavage à l'eau et au  $\text{NaHCO}_3$  en solution saturée, après séchage sur  $\text{CaSO}_4$  et distillation, on obtient 225g (1,13 mole) d'acétate. Rdt. = 93%.

$\text{Eb}_{11} = 100-1^\circ\text{C}$  ;  $n_{\text{D}}^{22,4} = 1,4608$

[litt. :  $\text{Eb}_{12} = 100-2^\circ\text{C}$  ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4639$  (41)]

pureté : 95% (C.P.V. sur colonne SE 30 ; T = 114°C)

*Spectre infra-rouge :*

ester saturé :  $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$  forte et intense

acétate :  $\nu_{\text{C-O}} = 1230 \text{ cm}^{-1}$  large

- Pyrolyse de l'acétoxyméthyl-2 méthyl-3 norbornane : 208g (1,14 mole) d'acétate sont pyrolysés par passage dans un réacteur rempli d'anneaux de pyrex, selon un L.H.S.V. de 0,2  $\text{h}^{-1}$ , à une température de 500°C. Le pyrolysate est lavé à l'eau, au  $\text{NaHCO}_3$  en solution saturée, séché sur  $\text{MgSO}_4$  et distillé. Trois recyclages de l'acétate intransformé sont nécessaires, avec un taux de conversion par passe de 40%. On recueille 82g (0,67 mole) d'isosantène IIB + C. Rdt. = 59%.

$\text{Eb}_{757} = 142-3^\circ\text{C}$  ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4731$

[litt. :  $\text{Eb}_{760} = 143-5^\circ\text{C}$  ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4720$  (19)]

En tirant les spectres de ce mélange, il est possible de vérifier les caractéristiques spectroscopiques des deux oléfines.

Spectre infra-rouge :

$\nu_{\text{C-H}} = 3040 \text{ cm}^{-1}$	très fine
$\nu_{\text{C=C}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$	dédoublée
$\delta_{\text{C-H}} = 870 \text{ cm}^{-1}$	fine

Spectre R.M.N. :

Il présente une bonne concordance avec la structure des molécules d'une part, et avec l'étude de Degny et coll. (19) d'autre part.

$\delta = 4,8 \text{ ppm}$ 4,78	singulet	un H vinylique
$\delta = 4,52 \text{ ppm}$ (dédoublement peu visible)	singulet	un H vinylique
$\delta = 2,65 \text{ ppm}$ non dédoublé	singulet	un H allylique, tête de pont
$\delta = 2,13 \text{ ppm}$ 2,00	massif mal résolu	un H, tête de pont
$\delta = 1,25 \text{ ppm}$	massif complexe	7 H
$\delta = 1,03 \text{ ppm}$ 0,97	doublet	3 H du groupe méthyl

b) Préparation du santène par hydroisomérisation :

Sur le même appareillage et selon la même technique qu'en hydrogénation, 0,4 ml d'isosantène (72% d'exo II C et 28% d'endo II B), dans 4 ml d'alcool éthylique absolu (concentration : 0,75 mole/l), est traité en présence de 30,1 mg de Pd/C à 10%, sous une pression de une atmosphère d'hydrogène. Dans ces conditions, l'isomérisation étant rapide, le maximum de santène II A sera obtenu par approches successives, soit :

- santène II A : 21,0 %
- isosantène exo II C : 59,9 %
- isosantène endo II B : 3,4 %
- saturés IX : 15,7 %

Un mélange d'isosantène différent (31% d'exo-68% d'endo) subit l'hydroisomérisation, dans des conditions analogues :

- masse de Pd/C à 10% = 3,4 mg
- $p_{H_2} = 0,55$  atm (on introduit dans le montage, un mélange azote-hydrogène)

L'absorption d'hydrogène est beaucoup plus lente ( $0,09 \text{ cm}^3/\text{mm}$ ). L'évolution des produits est stoppée pour la composition suivante :

- santène II A : 41,3 %
- isosantène exo II C : 22,3 %
- isosantène endo II B : 5,4 %
- saturés IX : 31,1 %

Ces deux mélanges, ainsi fabriqués, sont percolés sur une colonne de 10 cm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  "MERCK", activité I.

3° - SERIE DES FENCHENES -

a) L' $\alpha$  fenchène IV B :

$$n_D^{20,3} = 1,4742 \quad [\text{litt. : } n_D^{20} = 1,4725 \quad (21)]$$

Spectre infra-rouge :

$$\nu_{\text{C-H}} = 3070 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1660 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigüe et intense}$$

$$\delta \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array} = 1385 \text{ et } 1370 \text{ cm}^{-1} \quad \text{très fine}$$

$$\delta \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} = 875 \text{ cm}^{-1} \quad \text{intense}$$

Spectre R.M.N. :

$\delta = 4,65 \text{ ppm}$	massif de faible intensité mal résolu	un H vinylique
$\delta = 4,45 \text{ ppm}$	massif de faible intensité mal résolu	un H vinylique
$\delta = 0,85 \text{ ppm}$	singulet	6 H du groupe gemdiméthyle

Ces deux spectres sont caractéristiques de cette structure et correspondent aux résultats enregistrés par J. Verguin. (42)

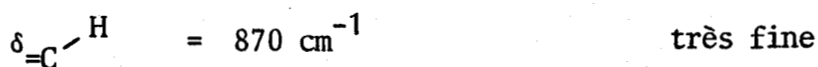
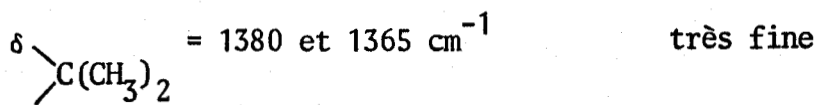
b) Le  $\xi$  fenchène IV A :

$$n_D^{20} = 1,4610 \quad [\text{litt. : } n_D^{20} = 1,4685 \quad (21)]$$

Spectre infra-rouge :

$$\nu_{\text{C-H}} = 3045 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigüe et intense}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$$



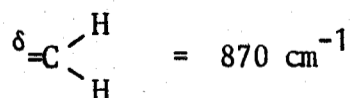
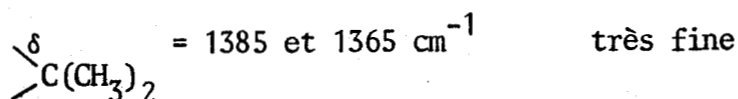
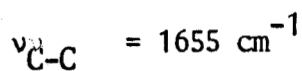
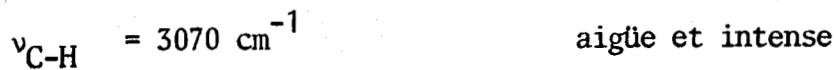
Spectre R.M.N. :

$\delta = 5,3 \text{ ppm}$	massif sans structure fine	un H vinylique
$\delta = 1,99 \text{ ppm}$	massif sans structure fine	un H allylique tête de pont
$\delta = 1,79 \text{ ppm}$	massif sans structure fine	un H allylique tête de pont
$\delta = 1,6 \text{ ppm}$	singulet	3 H allyliques du groupe méthyle
$\delta = 0,85 \text{ ppm}$	singulet	6 H du groupe gemdiméthyle
$\delta = 0,76 \text{ ppm}$	singulet	

c) Le  $\beta$  fenchène V B :

Il est accompagné de 57% de son isomère  $\alpha$  IV B. Les spectres R.M.N. des deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont superposables. Par contre, le spectre infra-rouge demeure exploitable.

Spectre infra-rouge :



d) Le  $\gamma$  fenchène V A :

Il est utilisé en mélange avec 74% de  $\xi$  fenchène IV A. Dans ce cas, seules certaines raies du spectre R.M.N. sont dédoublées.

Spectre R.M.N. :

$\delta = 5,48$ ppm	massif sans structure fine	un H vinylique
$\delta = 2,34$ ppm	massif sans structure fine	un H allylique tête de pont
$\delta = 1,04$ ppm	singulet	3 H d'un des groupes gemdiméthyles

Les spectres relatifs à ces trois dernières oléfines sont en accord avec le travail réalisé par Y. Castanet (21).

4° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE EXOCYCLIQUE -

a) Le méthylène-2 bicyclo[2,2,2] octane VI B :

- Synthèse du formyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-5 : 90g de cyclohexadiène (1,12 mole) et 140 cm<sup>3</sup> d'acroléine fraîchement distillée (excès : 60 cm<sup>3</sup>) sont introduits dans un autoclave de 300 cm<sup>3</sup> "ENGINEERS INC.", type magnedrive, portés à 100°C pendant 11 heures. Après élimination de l'acroléine restante, on obtient par distillation 133,5g (0,96 mole) de produit. Rdt. = 85,5%.

$$Eb_{10} = 80-2^{\circ}\text{C} ; n_D^{18} = 1,4982$$

$$[\text{litt. : } Eb_{12} = 84-5^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4995 \quad (43)]$$

Spectre infra-rouge :

Il est caractéristique d'un aldéhyde éthylénique :

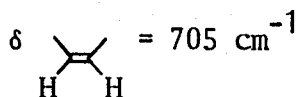
$$\nu_{\text{C-H}} = 3050 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1725 \text{ cm}^{-1} \quad \text{intense}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1705 \text{ cm}^{-1} \quad \text{épaulement}$$



$$\delta_{\text{C-H aldéhydique}} = 2710 \text{ cm}^{-1}$$



- Préparation de 1'hydroxyméthyl-2 bicyclo[2,2,2]octane :  
133g (0,96 mole) de formyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-5 sont introduits dans l'auto-clave de 300 cm<sup>3</sup> avec environ 2 cm<sup>3</sup> de nickel de Raney, et soumis à une pression de 115 atmosphères d'hydrogène, à froid. L'hydrogénation de la double liaison est fortement exothermique et suffit à échauffer le milieu jusque 60°C. L'hydrogénation de la double liaison C=O se fait vers 100-110°C et nécessite un apport de calories extérieures. La distillation fournit 111,1g (0,79 mole) de produit. Rdt. = 81%.

$$\text{Eb}_{15} = 116-7^{\circ}\text{C} ; \text{F} : 27^{\circ}\text{C}$$

$$[\text{litt.} : \text{Eb}_{16} = 116-7^{\circ}\text{C} ; \text{F} = 25-6^{\circ}\text{C} \quad (44)]$$

Spectre infra-rouge :

$$\begin{array}{ll} \nu_{\text{O-H}} = 3300 \text{ cm}^{-1} & \text{bande large} \\ \nu_{\text{C-O}} = 1050 \text{ cm}^{-1} & \end{array}$$

- Acétoxylation de 1'hydroxyméthyl-2 bicyclo[2,2,2]octane :  
on additionne en une heure 95 cm<sup>3</sup> (1 mole) d'anhydride acétique à 111g (0,79 mole) d'hydroxyméthyl-2 bicyclo[2,2,2]octane, de manière à maintenir le reflux. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, au NaHCO<sub>3</sub> en solution saturée, séché sur MgSO<sub>4</sub> et distillé. On récupère 135,4g (0,74 mole) d'ester pur. Rdt. = 94%.

$$\text{Eb}_{13} = 113,5^{\circ}\text{C} ; n_{\text{D}}^{18} = 1,4756$$

$$[\text{litt.} : \text{Eb}_{12} = 105-7^{\circ}\text{C} ; n_{\text{D}}^{20} = 1,4796 \quad (45)]$$

Spectre infra-rouge :

ester saturé :  $\nu_{C=O} = 1745 \text{ cm}^{-1}$  bande large et intense  
acétate :  $\nu_{C=O} = 1250 \text{ cm}^{-1}$  bande large

- Pyrolyse de l'acétoxy-méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octane :

132g (0,725 mole) d'acétate sont pyrolysés à 480°C, dans un réacteur rempli d'anneaux de pyrex et balayé par un courant d'azote (L.H.S.V. de 15 h<sup>-1</sup>). Le pyrolysat est lavé à l'eau, au NaHCO<sub>3</sub> en solution saturée, séché sur CaSO<sub>4</sub> et distillé. On recueille 39,2g (0,32 mole) de méthylène-2 bicyclo[2,2,2]octane VI B. Rdt. = 44%.

$$Eb_{762} = 154^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4898$$

$$[\text{litt. : } Eb_{74} = 83,8^{\circ}\text{C} ; n_D^{20} = 1,4893 \text{ (34)}]$$

L'oléfine VI B est accompagnée de 0,4% de son isomère intracyclique VI A. (C.P.V. sur colonne capillaire squalane ; T = 80°C).

Spectre infra-rouge :

Celui-ci comporte toutes les raies attendues et prévues par l'étude de W. Kraus et R. Dewald (46).

$$\nu_{C-H} = 3070 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigüe}$$

$$\nu_{C=C} = 1635 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigüe}$$

$$\delta_{\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ =\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}} = 875 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigüe et intense}$$

Spectre R.M.N. :

Il est en accord avec la structure de la molécule :

$\delta = 4,68$ ppm	quadruplet	un H vinylique
$\delta = 4,56$ ppm	quadruplet	un H vinylique
$\delta = 2,2$ ppm	massif sans structure fine	3 H allyliques
$\delta = 1,6$ ppm	triplet	9 H branchés sur des carbones $sp^3$

b) Préparation du méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-2 : VI A par hydroisomérisation :

On opère de la même façon qu'en hydrogénation, dans les conditions suivantes :

- masse de Pd/C à 10% : 28 mg
- alcool éthylique absolu : 40 cm<sup>3</sup>
- $p_{H_2}$  : 0,5 atm (obtenu grâce à un mélange azote-hydrogène)
- charge d'hydrocarbure VI B : 4 cm<sup>3</sup> (3,6g)  
concentration : 0,74 mole/l

Au bout d'une quarantaine d'heures (absorption d'hydrogène : 0,08 cm<sup>3</sup>/mm), et après deux recharges successives visant à maintenir la pression partielle d'hydrogène dans des limites assez larges ( $0,3 < p_{H_2} < 0,5$  atm), l'isomère VI A atteint son maximum :

VI A	: 81,7 %
VI B	: 8,6 %
Saturé XIII	: 9,7 %

Le mélange réactionnel est enrichi à 91% d'isomère VI A, par passage en chromatographie préparative ("VARIAN" aérograph 90 P ; colonne réoplex 400).  
Rdt. global : 20%.

$$n_D^{17} = 1,4764 \quad [\text{litt. : } n_D^{20} = 1,4778 \quad (34)]$$

Spectre infra-rouge : En accord avec la littérature (46)

$$\nu_{\text{C-H}} = 3045 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aigle}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1} \quad \text{faible}$$

$$\delta_{\text{=C-H}} = 810 \text{ cm}^{-1}$$

Spectre R.M.N. :

$\delta = 6,51 \text{ ppm}$	multiplet	un H vinylique
$\delta = 2,35 \text{ ppm}$	massif sans structure fine	2 H allyliques
$\delta = 1,75 \text{ ppm}$	triplet	3 H allyliques du groupe méthyle
$\delta = 1,36 \text{ ppm}$	multiplet	8 H branchés sur les ponts

5° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 ET DE SON ISOMERE DE POSITION -

a) Le méthylène-2 méthyl-3 bicyclo[2,2,2]octane VII B :

$$n_{\text{D}}^{20,3} = 1,4917 \quad [\text{litt. : } n_{\text{D}}^{20} = 1,4870 \quad (22)]$$

Spectre infra-rouge :

$$\nu_{\text{C-H}} = 3070 \text{ cm}^{-1} \quad \text{fine}$$

$$\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1} \quad \text{intense}$$

$$\delta_{\text{=C}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} = 880 \text{ cm}^{-1} \quad \text{intense}$$

Spectre R.M.N. :

$\delta = 4,60$ ppm	triplet	un H vinylique
$\delta = 4,48$ ppm	triplet	un H vinylique
$2,50 > \delta > 1,95$ ppm	massif sans structure fine	2 H allyliques
$1,85 > \delta > 1,20$ ppm	massif sans structure fine	9 protons
$\delta = 1,06$ ppm	doublet	3 H du groupe méthyle

Ces deux spectres sont en accord avec la structure de la molécule et avec le travail réalisé par Pecque (22).

b) Préparation du diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2 VII A par hydroisomérisation :

On isomérisé VII B par la même technique qu'en hydrogénation, dans les conditions suivantes :

- masse de Pd/C à 10% : 4,4 mg
- alcool éthylique absolu : 0,5 cm<sup>3</sup>
- $p_{H_2} = 0,5$  atm (obtenu par un mélange azote-hydrogène)
- charge d'hydrocarbure VII B : 0,2 cm<sup>3</sup>

Les conditions optimums sont réunies pour la composition suivante :

- VII A : 91,2 %
- VII B : 1,9 %
- saturés XIV : 6,9 %

La solution alcoolique est percolée sur une colonne de 10 cm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "MERCK", activité I. L'isomère VII A n'est pas isolé mais directement soumis à l'étude en hydrogénation.

6° - CARACTERISATION DES PRODUITS -

Les mesures des constantes physiques et les spectres ont été effectués sur les appareils suivants :

- Les points de fusion, sur un microscope à platine chauffante "LEITZ".
- Les indices de réfraction sur un réfractomètre "O.P.L."

- Les chromatographies en phase gazeuse :
  - . sur un appareil "VARIAN AEROGRAPH 90 P" équipé d'un détecteur à catharomètre et de colonnes SE 30 : 1,4 et 3 mètres de longueur,
  - . sur un appareil "GIRDEL F 75" à détection par ionisation de flamme, avec des colonnes capillaires de 50 ou 100 m.
- Les spectres infra-rouge sur deux appareils "PERKIN-ELMER 257 et 157 G".
- Les spectres R.M.N. sur deux appareils "VARIAN A 60 et EM 360".

## II - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

Les analyses, en cours d'hydrogénation, ont été réalisées par C.P.V. sur un appareil "GIRDEL F 75" à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes capillaires. Le gaz porteur est l'azote.

### 1° - SERIE DU NORCAMPHENE -

Colonne : phase stationnaire squalane

longueur : 100 m

Température : 80°C

Pression d'azote : 1,5 bar

Perte de charge de colonne droite : 0,60-0,65 bar

Ordre d'élution :

- |                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| - méthyl-2 bicyclo[2,2,1]heptène-2    | IA     |
| - norcamphène                         | IB     |
| - exo méthyl-2 bicyclo[2,2,1]heptane  | VIII B |
| - endo méthyl-2 bicyclo[2,2,1]heptane | VIII A |

2° - SERIE DU SANTENE -

Colonne : phase stationnaire : dodecylphthalate

longueur : 50 m

T = 60°C

P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0,5 bar

ΔP = 0,2 bar

Ordre d'élution :

- |   |      |
|---|------|
| - santène                                     | II A |
| - trans diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,1]heptane    | IX C |
| - exoisosantène                               | II C |
| - endoisosantène                              | II B |
| - cis exo diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,1]heptane  | IX B |
| - cis endo diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,1]heptane | IX A |

3° - SERIE DU CAMPHENE -

Colonne : phase stationnaire : squalane

longueur : 100 m

T = 90°C

P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 1,8 bar

ΔP = 0,8 - 0,9 bar

Ordre d'élution :

- |                  |     |
|------------------|-----|
| - camphène       | III |
| - exoiscamphane  | X B |
| - endoiscamphane | X A |

4° - SERIE DE L'α ET ξ FENCHENE

Colonne 12 G 26 : phase stationnaire : phényl silicone

longueur : 50 m

T = 70°C

P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 1,3 bar

ΔP = 1 bar

Ordre d'élution :

- |  |      |
|--|------|
| - α fenchène                                 | IV B |
| - ξ fenchène                                 | IV A |
| - endo triméthyl-2,7,7 bicyclo[2,2,1]heptane | XI A |
| - exo triméthyl-2,2,7 bicyclo[2,2,1]heptane  | XI B |

5° - SERIE DU  $\beta$  ET  $\gamma$  FENCHENE -

Colonne : phase stationnaire : squalane

longueur : 100 m

T = 50°C

$P_{N_2}$  = 2,1 bar

$\Delta P$  = 0,9 bar

Ordre d'élution :

- $\gamma$  fenchène V A
- $\beta$  fenchène V B
- exo triméthyl-2,5,5 bicyclo[2,2,1]heptane XII A
- endo triméthyl-2,5,5 bicyclo[2,2,1]heptane XII A

6° - SERIE DU METHYL-2 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 -

Colonne : phase stationnaire : squalane

longueur : 100 m

T = 80C

$P_{N_2}$  = 1 bar

$\Delta P$  = 0,65 bar

Ordre d'élution :

- méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octène-2 VI A
- méthylène-2 bicyclo[2,2,2]octane VI B
- méthyl-2 bicyclo[2,2,2]octane XIII

7° - SERIE DU DIMETHYL-2,3 BICYCLO[2,2,2]OCTENE-2 -

Colonne : phase stationnaire : dodécylphthalate

longueur : 50 m

T = 60°C

$P_{N_2}$  = 0,8 bar

$\Delta P$  = 0,33 bar

Ordre d'élution :

- diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octène-2 VII A
- transdiméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octane XIV C
- méthylène-2 méthyl-4,3 bicyclo[2,2,2]octane VII B
- cis diméthyl-2,3 bicyclo[2,2,2]octane XIV A



### III - ETUDE DE L'EFFET CHROMATOGRAPHIQUE DU CATALYSEUR -

Une petite colonne est réalisée, en tube Pyrex de  $\varnothing$  8 mm, dans laquelle 80 à 100 mg de Pt/C à 10% sont déposés. L'éluant est le solvant d'hydrogénation : l'alcool éthylique absolu. Quand la colonne est en régime, environ 150  $\mu$ l d'un mélange d'hydrocarbures saturés sont placés à sa partie supérieure. A partir de ce moment, chaque goutte recueillie à la partie inférieure est immédiatement analysée en C.P.V..

### IV - MISE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE -

Les oléfines I A, I B et VI B sont amenées à l'équilibre thermodynamique par acétoxylation à température ambiante (18°C), dans les conditions expérimentales suivantes : 1g d'isomère dans 1g de cyclohexane (I A et I B) ou de nonane (VI B) sont traités par 2,5g d'acide acétique additionnés de 0,07g d'acide sulfurique à 50%. Des prélèvements réguliers sont analysés, après lavage à l'eau, en C.P.V..

-----

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

-----

- (1) S. MITSUI, S. IMAIZUMI, A. NANBU et Y. SENDA  
*J. of Catalysis* 36, 333-7 (1975).
- (2) S. MITSUI, Y. SENDA, H. SUZUKI, S. SELIGUCHI et Y. KUMAGAI  
*Tetrahedron* 29, 3341-6 (1973).
- (3) S. SIEGEL et B. DMUCHOVSKY  
*J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2192 (1964).
- (4) I. HORIUTI et M. POLANYI  
*Trans. Faraday. Soc.* 30, 1164 (1934).
- (5) S. LEBEDEV, G.C. KOBLIANSKI et A.O. YAKUBCHIK  
*J. Chem. Soc.* 127, 417 (1925).
- (6) R. MAUREL et J. TELLIER  
*Bull. Soc. Chim.* (10), 4191-4 (1968).
- (7) M. PECQUE et R. MAUREL  
*J. of Catalysis* 19, 360-2 (1970).
- (8) R.L. BURWELL et W.S. BRIGGS  
*J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5096 (1952).
- (9) J.R. ANDERSON et C. KEMBALL  
*Proc. Roy. Soc. A* 223, 361 (1954).
- (10) M. FARINA, C. MORANDI, E. MANTICA et D. BOTA  
*J.C.S. Chem. Comm.* 816-7 (1976).
- (11) F. VAN RANTWIJK, A.P.G. KIEBOOM et H. VAN BEKKUM  
"Catalysis" B. DELMON et G. JANNES, ed. Elsevier, p. 53 (1975).
- (12) F.G. GAULT, J.J. ROONEY et C. KEMBALL  
*J. of Catalysis* 1, 255-274 (1962).
- (13) H.C. BROWN et J.H. KAWAKAMI  
*J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1990 (1970).



- (14) D.R. ARNOLD, D.J. TRECKER et E.B. WHIPPLE  
*J. Amer. Chem. Soc.* 87 (2), 2596-602 (1965).
- (15) A. DUPONT, M. PECQUE, F. PETIT et G. RICHEL  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* (7-8), 1311-6 (1974).
- (16) C. ROUSSEAU, M. EVRARD et F. PETIT  
*J. Mol. Cat.* 5, 163-73 (1979).
- (17) G.C. BOND, P.B. WELLS  
*Advances in Catalysis, Academic Press* 15, 91 (1964).
- (18) A.I. VOGEL  
*Practical Organic Chemistry*, 3è ed., 166-7 (1956).
- (19) E. DEGNY, F. PETIT, M. EVRARD et M. BLANCHARD  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* (12), 4770-7 (1972).
- (20) J.L. GUERILLOT  
*D.E.A., Lille* (1976).
- (21) Y. CASTANET  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, n° 171* (1975).
- (22) M. PECQUE  
*Thèse d'Etat, Poitiers, n° 92* (1969).
- (23) R. MAUREL, M. GUISET et M. GARIN-PLACE  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* (11), 4112-6 (1969).
- (24) O. DIELS et K. ALDER  
*Ann. Chem.* 525, 247 (1936).
- (25) N.A. BELIKOVA, V.G. BEREZKIN et A.F. PLATE  
*J. Gen. Chem. USSR* 32 (5), 2896-2904 (1962).
- (26) K. ALDER et W. ROTH  
*Chem. Ber.* 87, 161-7 (1954).
- (27) G. RICHEL  
Travaux non publiés.
- (28) J.F. MARIOTTI  
*Thèse de Troisième Cycle, Poitiers* (1970).
- (29) J.C. MARQUOIS  
*Thèse de Troisième Cycle, Poitiers, n° 305* (1970).



- (30) R.L. BURWELL  
Chemical Reviews 57 (5), 895-930 (1957).
- (31) H.C. ROWLINSON, R.L. BURWELL et R.H. TUXWORTH  
J. Phys. Chem. 59, 225 (1955).
- (32) V. SMITH et R.L. BRUWELL  
J. Amer. Chem. Soc. 84, 925-33 (1962).
- (33) J. BERTRAM et H. WALBAUM  
J. Pr. Chem. 49, 1 (1894).
- (34) M.P. KOZINA, L.V. BYCHIKINA, GAL'CHENKO et A.F. PLATE  
Russian Journal of Physical Chemistry, 48 (8), 1226-7 (1974).
- (35) N.A. BELIKOVA, I.U. GAZUKO, Y.I. KANNEVA, L.V. BYCHIKINA,  
M.P. KOZINA et A.F. PLATE  
Zh. Org. Khim. 10 (8), 1673-81 (1974).
- (36) K. ALDER, K. HEIMBACK et R. REUBKE  
Ber. 91, 156 (1958).
- (37) M. PLACE  
D.E.S., Lille (1965).
- (38) K. ALDER et H.J. ACHE  
Chem. Ber. 95, 503-10 (1962).
- (39) Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C., 52ème éd., C 270  
(1971-1972).
- (40) CHUAN-YING YU, CHIH-TANG HUANG  
Hua Hsueh Hsueh Pao 30 (3), 348-51 (1964).
- (41) G. JOACHIMSMANN-DUFRESNES et M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim. Fr. (1), 385 (1968).
- (42) J. VERGUIN  
D.E.S., Poitiers (1971).
- (43) B.A. KAZANŒKI et P.I. SVIRSKAYA  
Zh. Obshchei Khim. 29, 2584-7 (1959).
- (44) K. ALDER, H. KRIEGER et H. WEISS  
Chem. Ber. 88, 144-55 (1955).



(45) A.N. KALINICHENKO, A.A. BOBYLEVA, N.A. BELIKOVA, A.F. PLATE,  
T. PEHK et E. LIPMAA

Zh. Organicheskoi Khim. 10 (7), 1449-54 (1974).

(46) W. KRAUS et R. DEWALD

Ann. Chem., 689, 21-39 (1965).

-----



# ANNEXE

## OLEFINES

## HYDROCARBURES SATURES

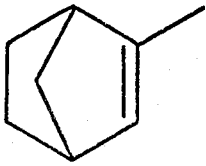
intracycliques

exocycliques

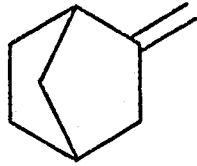
endo

exo

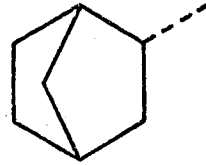
trans



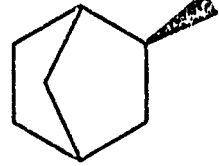
I A



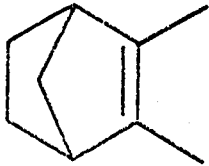
I B



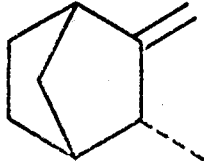
VIII A



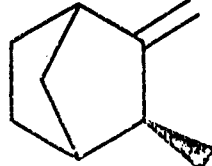
VIII B



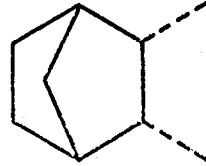
II A



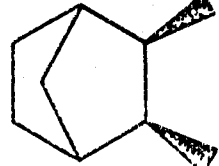
II B



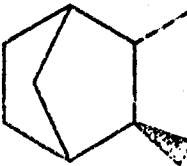
II C



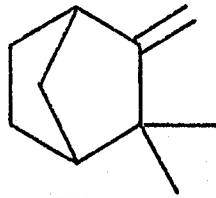
IX A



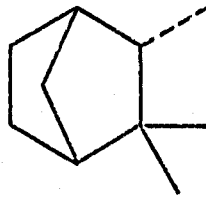
IX B



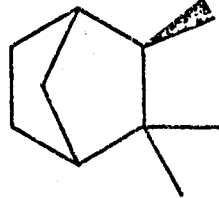
IX C



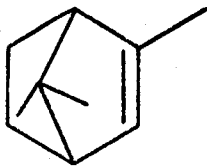
III



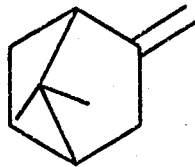
X A



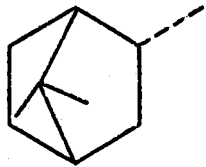
X B



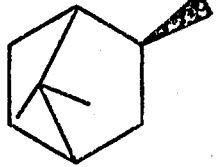
IV A



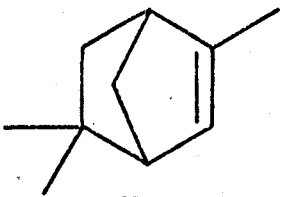
IV B



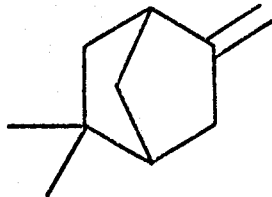
XI A



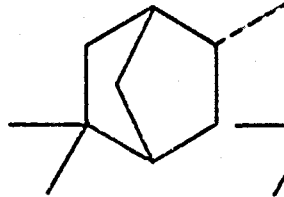
XI B



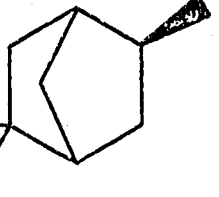
V A



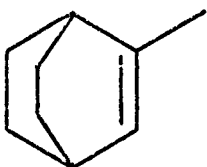
V B



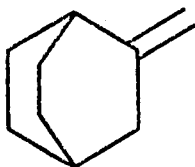
XII A



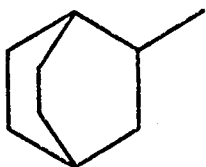
XII B



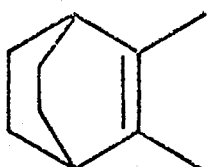
VI A



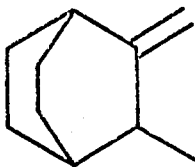
VI B



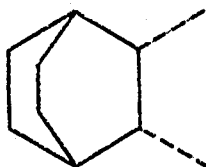
XIII



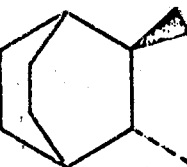
VII A



VII B



XIV A



XIV C