

50843
1284
254

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

THESE

PRESENTEE PAR

Yves CASTANET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES



ETUDE DES REACTIONS D'ACETOXYLATION D'
OLEFINES METHYLENIQUES BICYCLIQUES CATALYSEES
PAR LE COUPLE Pd^{II} - Cu^{II}

Soutenu le 6 novembre 1984 devant la Commission d'Examen

MM.	M. BLANCHARD	Président et rapporteur
	J.E. BACKVALL	Rapporteur
	F. PETIT	- -
	B. WAEGELL	Examineur
	J. LHOMME	- -
	A. MORTREUX	- -
	D. COMMEREUC	- -

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE,
LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M.A. LEBRUN.

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

MM. M.PARREAU, J.LOMBARD, M.MIGEON

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique

M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BOURGHON Pierre	Algèbre
M. BOURRIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques

M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
M. BASSERY Louis	Chimie
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CAYATTE Jean-Louis	Sciences économiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire

M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean-Jacques	Biologie
Melle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences économiques
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Melle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GREGORY Pierre	I.P.A.
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques

M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Melle LEGRAND Denise	Algèbre
Melle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean-Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, auto- matique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKÉ Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
M. MORTREUX André	Chimie
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie

M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
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 animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean-Claude	E.U.D.I.L.
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. BERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille - U.A. CNRS n° 402 - sous la Direction de Monsieur le Professeur Francis PETIT qui a inspiré ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a constamment témoignée et le soutien actif qu'il m'a toujours apporté.

Ma reconnaissance s'adresse aussi tout particulièrement à Madame le Professeur M.EVRARD-HEUDE pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir guidé mes premières recherches.

Monsieur M.BLANCHARD, Professeur à l'Université de Poitiers m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse et d'en être le rapporteur, je tiens à lui présenter mes remerciements les plus respectueux.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Monsieur J.E.BACKVALL, Professeur au Royal Institute of Technology de Stockholm. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu examiner ce travail de façon très approfondie.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur B.WAEGELL, Professeur à l'Université d'Aix Marseille pour avoir bien voulu participer à ce Jury.

Je témoigne aussi de ma reconnaissance à Messieurs J.LHOMME et A.MORTREUX, Professeurs à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui ont bien voulu juger ce travail.

Monsieur D.COMMEREUC, Ingénieur de Recherche à l'I.F.P. a accepté de faire partie de ce Jury, je l'en remercie vivement.

Enfin, je voudrais associer en une même pensée tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail en particulier Mesdames M.ROUSSEAU et D.POUBLANG qui ont dactylographié ce mémoire avec patience et gentillesse.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

PREMIERE PARTIE

ACETOXYLATION EN SERIE DU NORCAMPHENE

CHAPITRE I

Acétoxylation du norcamphène catalysée par les acides forts

I	-Synthèse des oléfines	11
II	-Protocole expérimental	13
III	-Résultats expérimentaux	13
IV	-Conclusion	17
V	-Partie expérimentale	19
	1) Synthèse des hydrocarbures	19
	2) Acétoxylation des oléfines	22
	3) Identification des acétoxyllats	22

CHAPITRE II

Acétoxylation du norcamphène catalysée par le couple "Pd^{II}-(cata)-CuCl₂(stoechio)

I	-Identification des catalysats	24
II	-Résultats expérimentaux	27
III	-Recherche des intermédiaires organométalliques	32
IV	-Synthèse des bis (π allylnorcamphane) dihalogéno ou diacétatodipalladium	34
V	-Réactivité des bis (π allylnorcamphane) dihalogéno ou diacétatodipalladium dans divers milieux acétiques	37
	1) Echange métathétique entre les complexes (π allyl) PdX ₂ et CuX' ₂	39
	2) Réactivité des complexes π allyliques phosphinés	44
	3) Interprétation des résultats concernant la réactivité des bis (π allylnorcamphane) dihalogéno ou diacétatodipalladium	46
VI	-Réaction d'échange allylique chlorure acétate catalysée par le couple Pd ^{II} -Cu ^{II} en milieu acétique	49
	1) Influence de la nature des réactifs	49
	2) Influence de la concentration en réactifs sur l'échange allylique "Cl-OAc"	57
	3) Discussion des résultats concernant l'échange allylique "Cl-OAc"	58
VII	-Interprétation des résultats concernant l'acétoxylation du norcamphène catalysée par le Pd ^{II}	63
VIII	-Conclusion	66
IX	-Partie expérimentale	67
	1) Identification des catalysats	67
	2) Acétoxylation des oléfines	69
	3) Synthèse des complexes π allyliques palladiés	69

4) Attaque des complexes π allyliques par CuX_2	71
5) Synthèse des complexes <u>I'</u> et <u>I''</u>	71
6) Préparation de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène	72

DEUXIEME PARTIE

ACETOXYLATION EN SERIE DU CAMPHENE

CHAPITRE III

Acétoxylation en série du camphène

I	Préparation des hydrocarbures	75
	1) Préparation du camphène	75
	2) Préparation du tricyclène	75
	3) Préparation du bornylène	76
II	Identification des produits d'acétoxylation catalysée par les acides forts	76
	1) Identification des hydrocarbures	77
	2) Identification des acétates	77
	3) Conclusion	80
III	Etude thermodynamique de l'acétoxylation catalysée par les acides forts	81
	1) Acétoxylation des hydrocarbures	81
	2) Solvolysé de l'acétate d'isobornyle	81
	3) Détermination des constantes d'équilibre	86
IV	Etude cinétique en catalyse acide	

1) Energie d'activation apparente	87
2) Influence de la concentration en catalyseur sur V_0	89
3) Mécanisme réactionnel	91
V Acétoxylation du camphène catalysée par le couple $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{cata})-\text{CuCl}_2$ (stoechio)	92
VI Conclusion	94
VII Partie expérimentale	95
1) Acétoxylation des hydrocarbures et acétolyse des acétates	95
2) Séparation des produits d'acétoxylation et de solvolyse	95
3) Identification des acétates II_2 et II_3	95

TROISIEME PARTIE

ACETOXYLATION EN SERIE DES FENCHENES

CHAPITRE IV

Acétoxylation en série fenchénique catalysée
par les acides forts

I Préparation des hydrocarbures	98
1) Préparation de l' α fenchène	98
2) Préparation des β , γ et ξ fenchènes	99
3) Préparation du δ fenchène	101
4) Préparation du cyclofenchène	102
II Identification des produits d'acétoxylation	102

	1) Identification des hydrocarbures	103
	2) Identification des acétates	103
III	Etude thermodynamique	107
	1) Acétoxylation des hydrocarbures	107
	2) Solvololyse des acétates	
	3) Détermination des constantes d'équilibre	112
IV	Etude cinétique	115
	1) Energie d'activation apparente	115
V	Partie expérimentale	118
	1) Préparation des hydrocarbures	118
	2) Acétoxylation des hydrocarbures et atéto- lyse des acétates	123

CHAPITRE V

Acétoxylation des α et β fenchènes catalysée
par le couple Pd^{II} (catalytique) - CuCl_2 (stoechio)

I	Identification des catalysats	127
II	Résultats expérimentaux	132
	1) Formation des bis (π allyl α fenchane et β fenchane) dichlorodipalladium $\text{III}_{\pi\alpha}$ et <u>$\text{III}_{\pi\beta}$</u>	132
	2) Décomposition des complexes π allyliques palladiés <u>$\text{III}_{\pi\alpha}$</u> et <u>$\text{III}_{\pi\beta}$</u>	135

III	Interprétation des résultats	136
IV	Partie expérimentale	140
	1) Identification des catalysats	140
	2) Synthèse des bis (π allyl α fenchane et β fenchane) dichlorodipalladium, $\text{III}_{\pi\alpha}$ et $\text{III}_{\pi\beta}$	143

CONCLUSION GENERALE 145

La réaction d'estérification directe des oléfines par les acides organiques est connue depuis très longtemps.

Ainsi, dès 1886, Bouchardat et Lafont⁽¹⁾ obtinrent l'acétate d'isobornyle par action de l'acide acétique sur le camphène. En 1894, Bertram et Walbaur⁽²⁾ aboutirent plus rapidement au même résultat en opérant en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique.

Depuis lors, cette réaction a fait l'objet de très nombreuses études tant sur le plan de la recherche des mécanismes⁽³⁾ réactionnels que sur celui du choix de nouveaux catalyseurs.

De celles-ci, il ressort essentiellement que la réaction est le plus souvent équilibrée et catalysée par les acides de Brönsted ou de Lewis (acides sulfurique^(2,4), perchlorique⁽⁵⁾, trifluoroacétique⁽⁶⁾, chlorure de zinc⁽⁷⁾, tétrachlorure de titane⁽⁸⁾, trifluorure de bore⁽⁹⁾).

(1) Bouchardat et Lafont, *C.R. Acad. Sci.*, 102, 171, (1886)

(2) Bertram et Walbaum, *J. Prakt. Chem.*, 49, 1, (1894)

(3) R. Altschul, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2605, (1946)

J. Rocek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 375, (1960)

T.W. Evans, K.R. Edlong et M.D. Taylor, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 55, (1938)

(4) M.N. Tilichenko, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 20, 2512, (1950)

(5) L.O. Reather, A.J. Lauck et H.R. Gamrath, *Ind. Eng. Chem.*, 55, 133, (1933)

(6) H. Kwart et L.B. Weisfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4670, (1958)

(7) Kondakov, *J. Prakt. Chem.*, 48, 479, (1893)

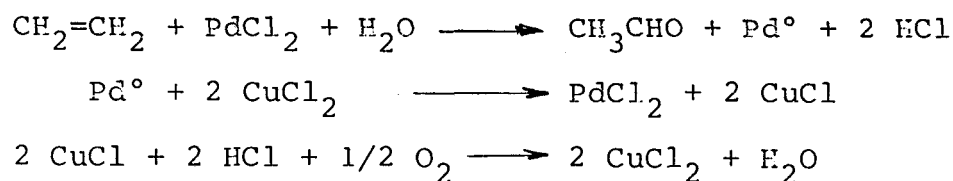
(8) H.G. Schneider, *U.S. Pat.*, 2065540, Déc. 29, (1936)

(9) T.B. Dorris et F.J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 358, (1938)

R.D. Morin et A.E. Bearnse, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1596, (1951)

La mise au point de systèmes catalytiques entièrement différents : combinaison d'un sel palladeux et d'un réoxydant, a fait évoluer totalement le cours de cette réaction puisqu'elle conduit principalement à la formation d'esters insaturés.

Il était, en effet connu que les alcènes forment avec les sels de palladium des complexes qui subissent en solution aqueuse une décomposition rapide au cours de laquelle le métal est réduit au degré d'oxydation zéro alors que l'oléfine est oxydée en aldéhyde ou cétone⁽¹⁰⁾. Cette réaction initialement stoechiométrique ne devint intéressante que lorsque Smidt et Coll.⁽¹¹⁾ parvinrent à la rendre catalytique en réoxydant le palladium zérovalent formé par du chlorure cuivrique lui-même réoxydé par l'oxygène de l'air (procédé Wacker).



Concomitamment Moisev et Coll.⁽¹²⁾ ainsi que Stern et Spector⁽¹³⁾ en étendirent le champ en remplaçant l'eau par l'acide acétique glacial tamponné obtenant ainsi de l'acétate de vinyle à partir de l'éthylène.

Depuis lors en raison de son importance commerciale un très grand nombre de travaux ont été consacrés à des variantes de ce procédé. Ainsi, suivant les conditions expérimentales (système redox, réactif, solvant...) de nombreux composés : esters insaturés, diesters, chloroesters, anhydrides... ont pu être synthétisés.

(10) F.C. Philips, *Am. Chem. J.*, 16, 255, (1894)

(11) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttiger, H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71, 176, (1959)

(12) I.I. Moisev, M.N. Vargaftik, Y.K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 133, 377 (1960)

(13) E.W. Stern, M.L. Spector, *Proc. Chem. Soc.*, 370, (1961)

Il serait fastidieux et inutile de citer ici toutes ces études d'autant qu'elles ont été fort bien résumées dans les ouvrages de P.M. Maitlis⁽¹⁴⁾, J. Tsuji⁽¹⁵⁾ et P.M. Henry⁽¹⁶⁾.

La plupart d'entre elles, cependant ne se sont intéressées qu'à la fonctionnalisation des oléfines légères. Dans ce cas, le mécanisme apparaît bien établi même s'il fait encore l'objet de discussion⁽¹⁷⁾ concernant en particulier la stéréochimie de la réaction ou sa sélectivité vis à vis des produits chlorés ou acétoxylés lorsque le chlorure cuivrique est utilisé comme agent de réoxydation.

Par contre, les alcènes plus lourds tels que ceux de la série du méthylène bicyclo (2.2.1) heptane n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux alors que de par leur configuration ils seraient susceptibles de fournir des renseignements intéressants sur la regio et la stéréosélectivité de cette réaction.

Aussi dans le but de compléter les connaissances déjà acquises dans cette série^(18,19,20), nous avons cru bon d'étudier l'action de la combinaison "Pd^{II} (catalytique)-Cu^{II} (stoechiométrique)", en milieu acétique tamponné, sur des substrats bicyclo (2.2.1) heptaniques à méthylène exocyclique : norcamphène, I, camphène II et fenchènes III; d'autant que des essais préliminaires avec le norcamphène avaient montré que ce composé conduisait essentiellement à des esters allyliques dont la formation était difficilement explicable par les mécanismes traditionnellement avancés.

(14) P.M. Maitlis ; *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I et II, New-York; Academic Press (1970 et 1971)

(15) J. Tsuji; *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Berlin ; Springer-Verlag (1980)

(16) P.M. Henry ; *Palladium Catalyzed oxidation of Hydrocarbons*; D. Reidel, Dordrecht, Boston, London (1980)

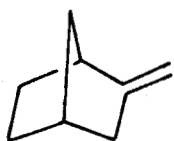
(17) J.E. Backvall, *Acc. Chem. Res.*, 16, 335, (1983)

W.K. Wan, K. Zawei et P.M. Henry, *J. Mol. Catal.*, 16, 81, (1982)

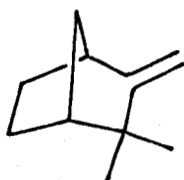
(18) W.C. Baird Jr. ; *J. Org. Chem.* 31, 2411, (1966)

(19) M. Sakai, *Tetrahedron Lett.* 347, (1973)

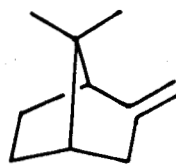
(20) A. Heumann et B. Waegell, *Nouv. J. Chim.*, 1, 277, (1977)



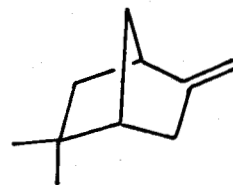
I



II



III_α



III_β

Auparavant, il nous a cependant semblé utile de reprendre, pour ces composés l'étude de leur acétoxylation catalysée par les acides forts, en utilisant les méthodes modernes d'analyses (chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire, spectroscopie I.R. et de RMN...), afin de compléter et de préciser d'anciens résultats. Par ailleurs, il était surtout indispensable de faire la part entre les deux types d'acétoxylation :

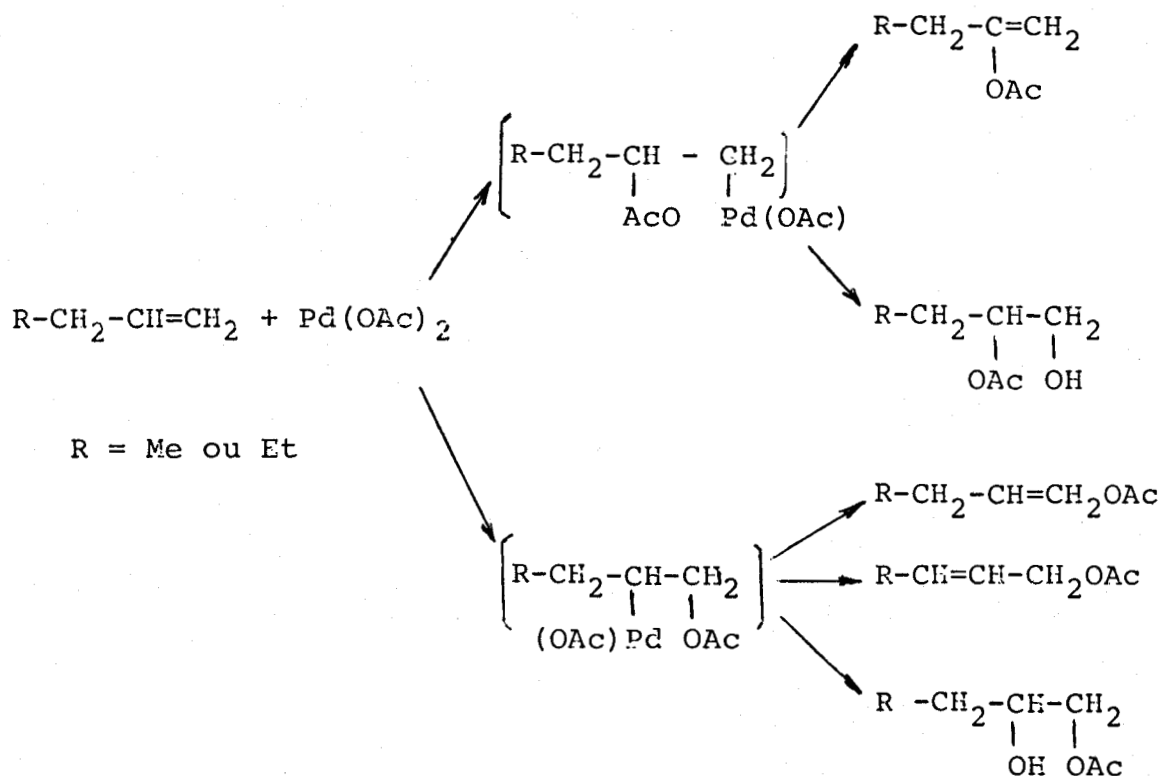
- celle du type Wacker catalysée par le couple Pd^{II} (cata) - Cu^{II} (stoechio)
- de celle catalysée par les acides (réaction secondaire).

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT L'ACETOXYLATION

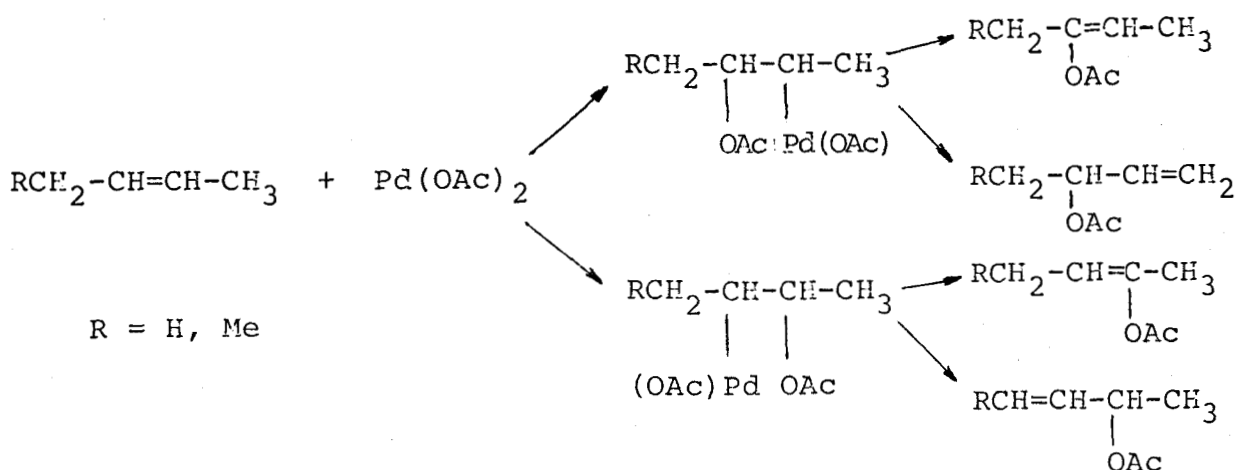
CATALYSEE PAR LE PALLADIUM DIVALENT

Comparativement à ceux consacrés aux oléfines légères, assez peu de travaux l'ont été à l'acétoxylation d'alcènes plus lourds catalysée par le palladium divalent. Aussi avant d'exposer nos résultats il nous a paru judicieux de rappeler les plus importants.

A partir d'oléfines linéaires primaires ou secondaires W. Kitching et Coll⁽²¹⁾ obtiennent trois catégories de produits : des acétates vinyliques, des acétates allyliques et des difonctionnalisés.



(21) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. C. Young, J. Am. Chem. Soc., 88, 2054 (1968).



D'après les proportions relatives des différentes espèces, ils concluent que l'addition de palladium sur la double liaison (palladation) est préférentiellement du type Markovnikow.

De la solvolysé des π allylcrotyle ou cinnamyle palladium⁽²²⁾, ils excluent l'intervention de complexes π allyliques palladiés.

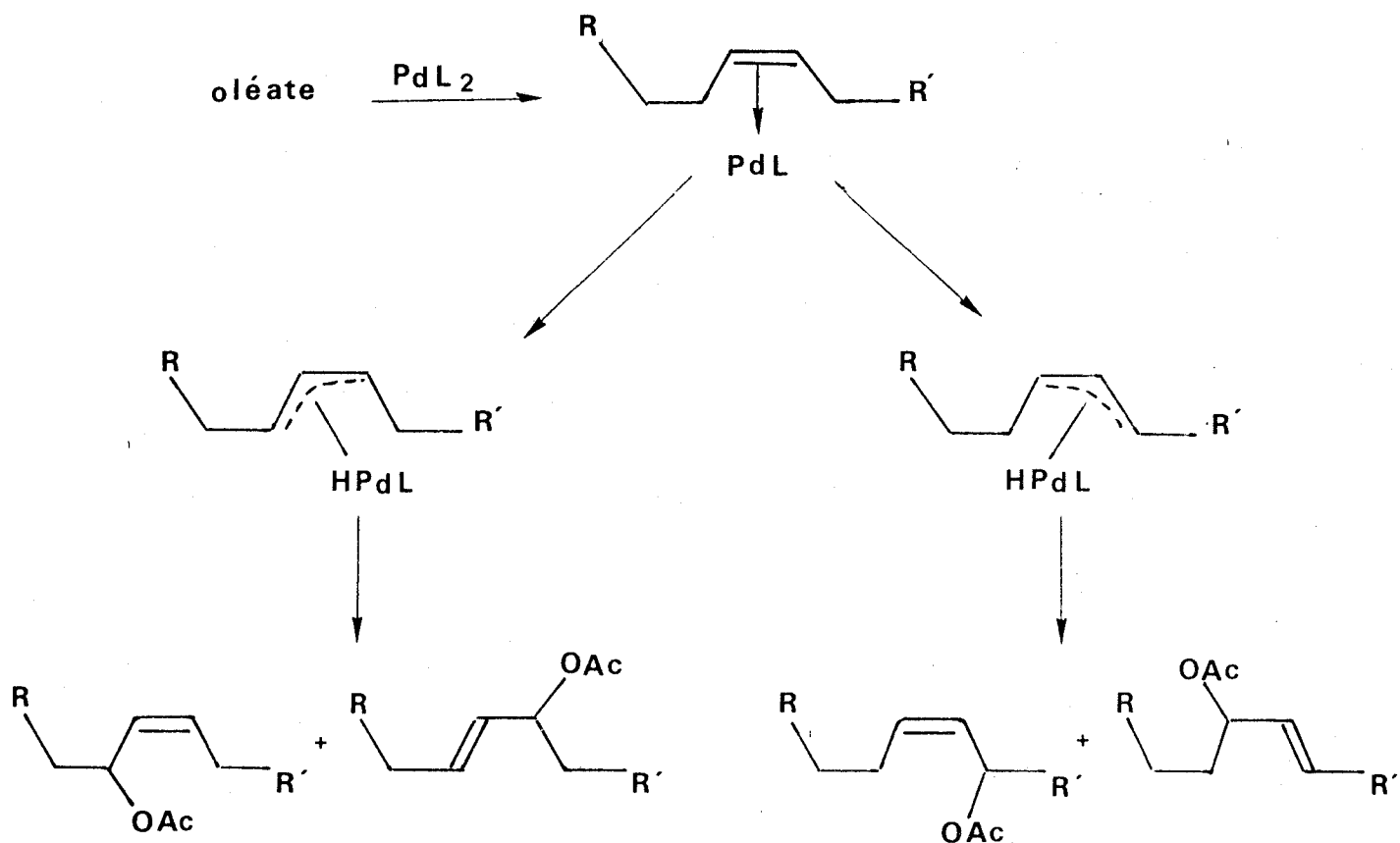
J.Davidson et Coll⁽²³⁾ aboutissent à des résultats similaires lors de l'acétoxylation des 3,3 diméthyl-butène-1, n hexène, cyclohexène et cyclooctène.

Par contre C.Frankel et Coll⁽²⁴⁾ considèrent que des complexes π allyliques palladiés sont probablement des intermédiaires de l'acétoxylation de l'oléate de méthyle à côté d'espèces σ palladiés.

(22) W.Kitching, T.Sakakiyama, Z.Rappoport, P.D.Sleeser, S.Winstein et W.C.Young, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 2329 (1972)

(23) R.G.Brown, R.V.Chaudhari et J.M Davidson, *J.Chem.Soc.*, Dalton 183, (1977)

(24) E.N.Frankel, W.K.Rohwedder, W.E.Neff et D.Weissleder, *J.Org.Chem.*, 40, 3247, (1975).



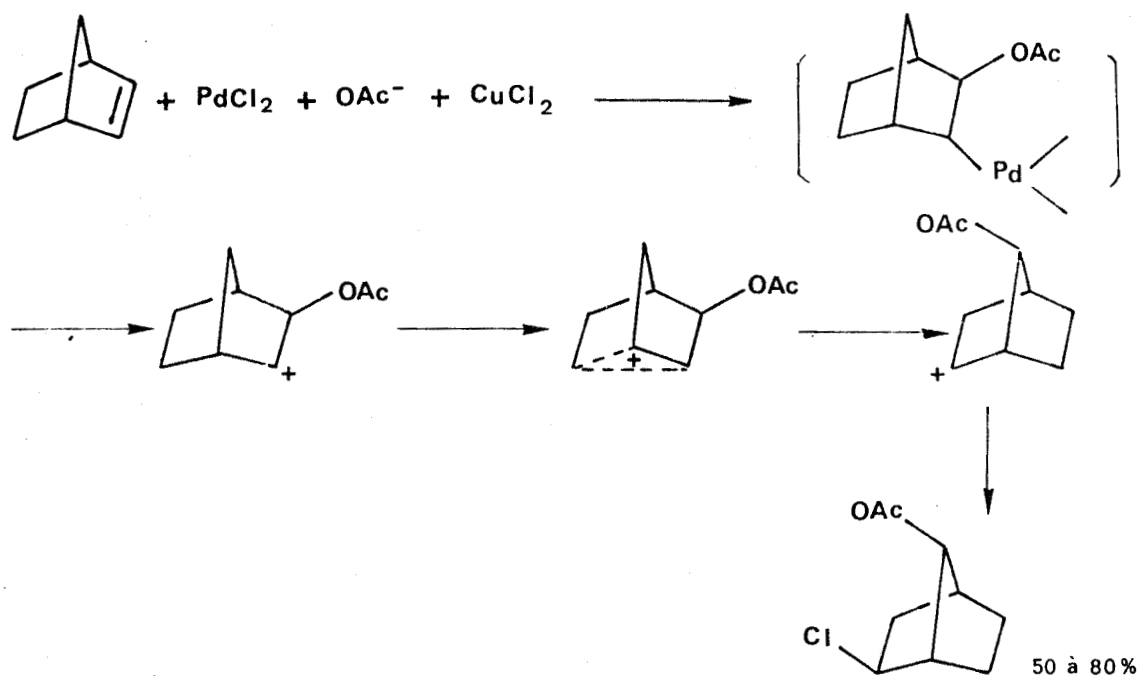
Cette voie "π allylique" a par ailleurs reçu confirmation⁽²⁵⁾ par emploi de cyclohexène deutéré en se basant sur la distribution du deutérium.

En ce qui concerne plus particulièrement les oléfines bicycliques, on peut citer les travaux de :

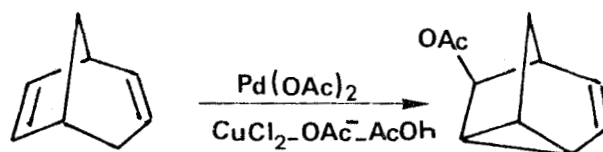
.- W.C. Baird⁽¹⁸⁾ qui rapporte que le norbornène, traité en milieu acétique tamponné, par le palladium divalent (catalytique) en présence d'une quantité stoechiométrique de $CuCl_2$ conduit essentiellement à l'exo chloro-2 acétoxy-7 norbornane.

(25) S.Wolfe et P.G.C. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1497 (1971)

(18) W.C. Baird. Jr., *J. Org. Chem.*, 31, 2411 (1966)



- M.Sakai⁽¹⁹⁾ qui à partir du bicyclo (3.2.1) octa-2,7 diène, obtient sélectivement l'exo acétoxy-6 tricyclo (3.2.1.0) octène.

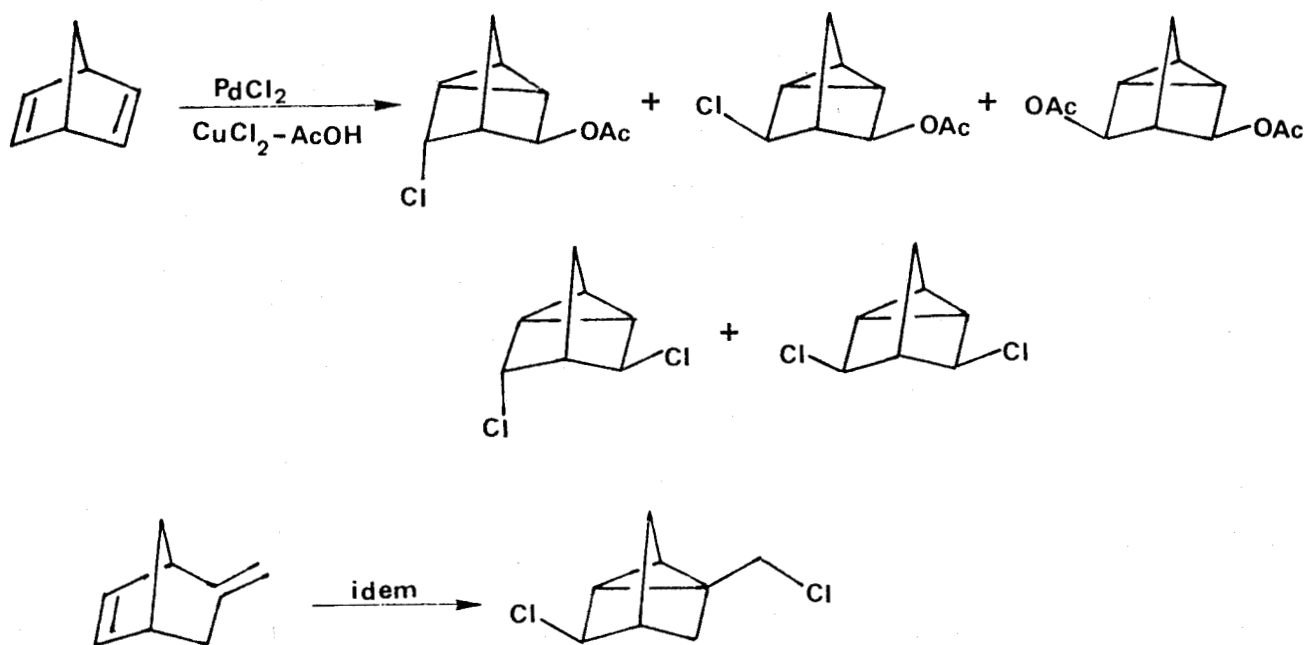


- B.Waegell et Coll. qui notent que le traitement du norbornadiène⁽²⁰⁾ dans des conditions identiques conduit à un mélange complexe de diesters, chloroesters, dérivés dichlorés alors qu'avec le méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5 on aboutit sélectivement au dérivé dichloré⁽²⁶⁾.

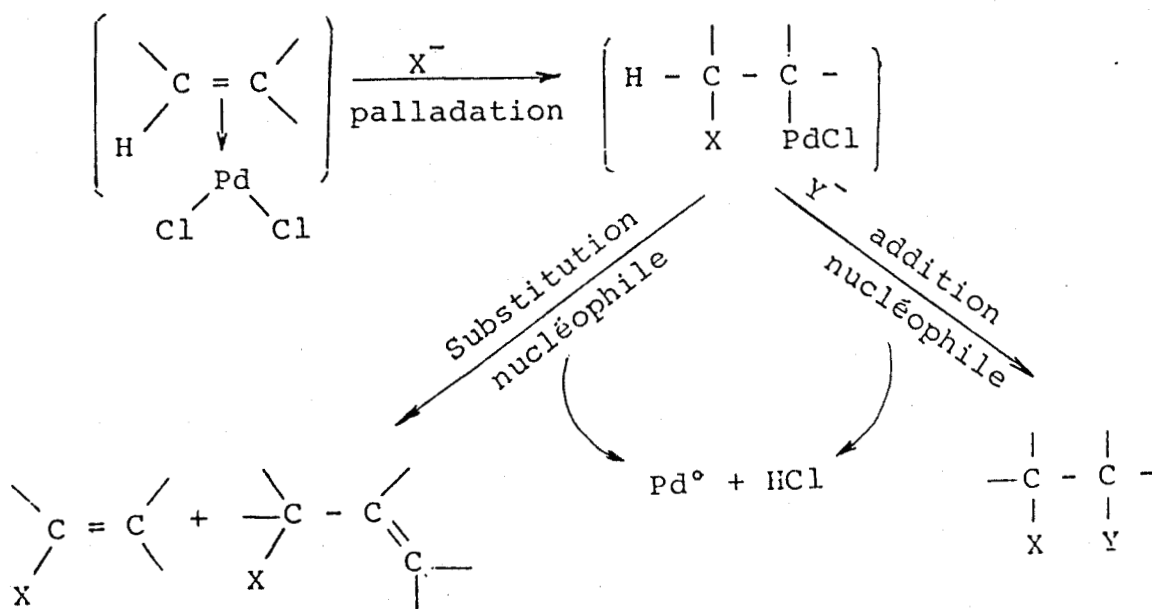
(19) M.Sakai, *Tetrahedron Lett.*, 347, (1973)

(20) A.Heumann et B.Waegell, *Nouv.J.Chim.*, 1, 277, (1977)

(26) A.Heumann, M.Reglier et B.Waegell, *Angew.Chem.*, 91, 924 (1979)



En résumé du point de vue mécanistique la plus grande partie de ces réactions fait appel à une palladation de l'oléfine conduisant à des complexes du type σ palladié suivie soit d'une substitution nucléophile donnant des composés vinyliques ou allyliques, soit d'une addition nucléophile aboutissant à des difonctionnalisés.



Quelques rares fois des complexes π allyliques ont été envisagés ou même identifiés comme intermédiaires réaction-

nels cependant leur formation plutôt que celle d'espèces σ palladiées semble dépendre très fortement des conditions expérimentales sans que les paramètres orientant la réaction dans un sens plutôt que dans l'autre aient été clairement identifiés.

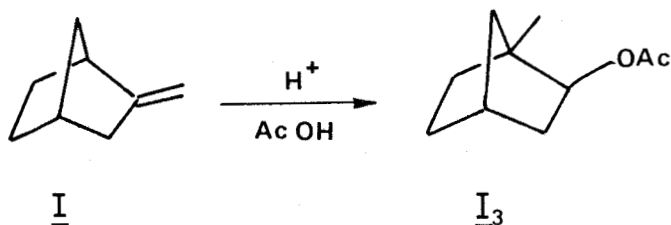
Quant aux oléfines bicycliques, seule l'acétoxylation de celles à double liaison endocyclique ou diénique, a été étudiée.

- ACETOXYLATION EN SERIE DU NORCAMPHENE -

CHAPITRE I

ACETOXYLATION DU NORCAMPHENE CATALYSEE PAR LES ACIDES FORTS

L'acétoxylation du norcamphène I, dans les solutions de Bertram-Walbaum⁽²⁾ (acide acétique, trace d'acide sulfurique) décrite dès 1954 par Beckman et Saber⁽²⁷⁾ conduit sélectivement après transposition à l'exoacétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane, I₃.



Pour déterminer l'existence de possibles équilibres entre les isomères du norcamphène, nous avons repris cette étude à différentes températures, ainsi que celle de la solvolysse de l'acétate I₃.

I - SYNTHÈSE DES OLEFINES

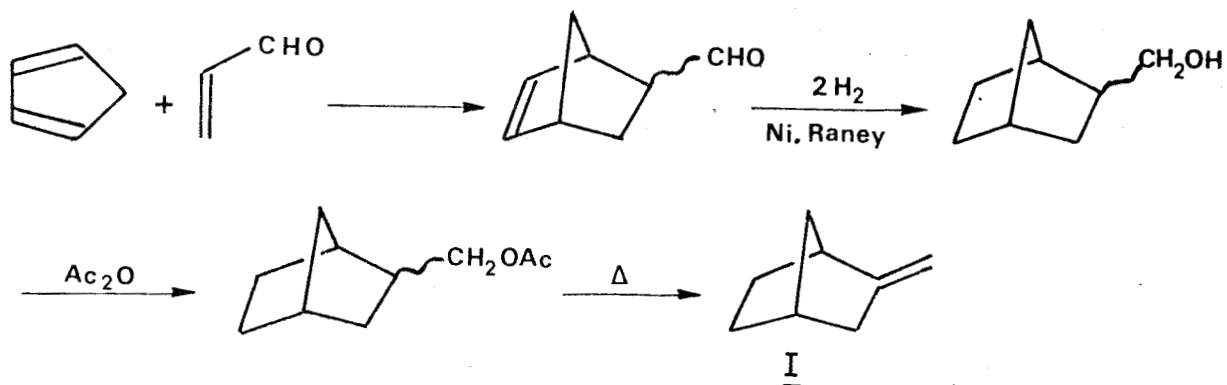
Dans le but de tester leur réactivité ou de les identifier, le norcamphène et ses isomères ont été synthétisés à partir de produits commerciaux.

(2) Bertram et Walbaum, *J. Prakt. Chem.*, 49, 1, (1894)

(27) S. Beckmann et S. Schaber, *Ann. Chem.*, 585, 154 (1954)

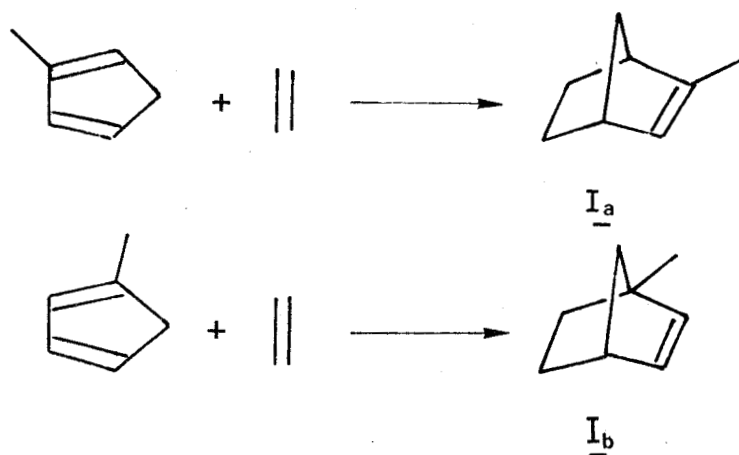
- Norcamphène, I

Il a été préparé à partir du cyclopentadiène et de l'acroléine par la suite de réactions suivantes (28) :



- Méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptène-2, I_b et Méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-2, I_a

Ces deux composés ont été obtenus par action de l'éthylène sur un mélange de méthylcyclopentadiène commercial (29)



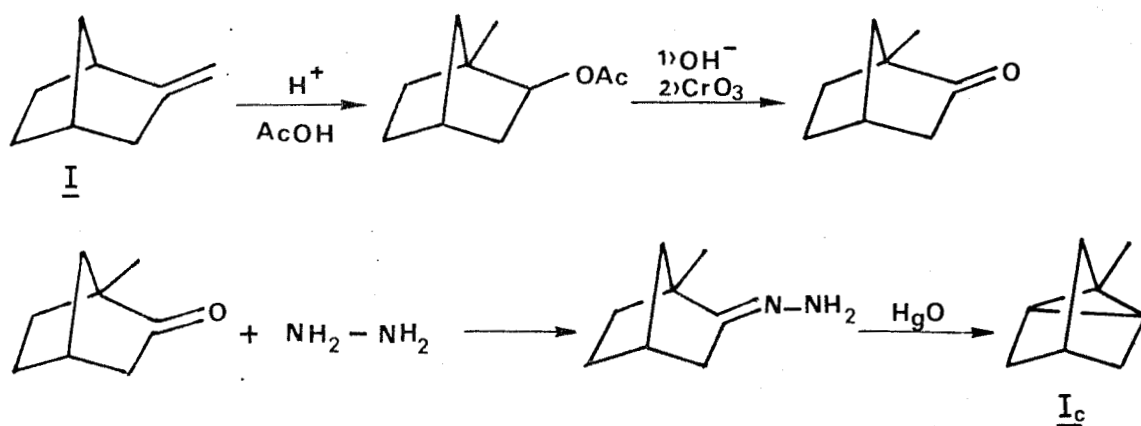
Une distillation soignée sur colonne à bande tournante permet de les séparer avec une pureté supérieure à 99%.

(28) K. Alder et G. Stein, *Ann. Chem.*, 470, 62, (1929)

(29) C.W. Jefford, S. Malajan, J.W. Waskin, B. Waegell, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2183 (1965)

- Méthyl-1 tricyclo (2.2.1.0²⁻⁶) heptane I_c

Cet hydrocarbure provient du traitement par l'oxyde mercurique⁽³⁰⁾ de l'hydrazone de la méthyl-1 norcamphre, elle-même obtenue à partir du norcamphène.



II - PROTCOLE EXPERIMENTAL

L'oléfine en solution dans le mélange acide acétique-acide sulfurique (trace), est placée dans un bain thermostaté sous agitation. Des prélèvements périodiques sont extraits plusieurs fois au pentane. Les extraits après neutralisation et séchage sont chromatographiés en CPV sur colonne capillaire.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des différentes études cinétiques résumées en tableau I, il ressort :

- que I₃ est bien le produit final de l'estérification du norcamphène I ,

- qu'initialement il se forme en faible quantité un intermédiaire I₄ qui peut être isolé par une suite de distillations et de chromatographies préparatives, lorsqu'on arrête très rapidement la réaction d'acétoxylation. Ses spectres

(30) W.Reusch, M.W.Di Carlo et L.Taylor, J. Org. Chem.,
26, 1711, (1961)

Acétoxylation catalysée par les acides forts à 80°C

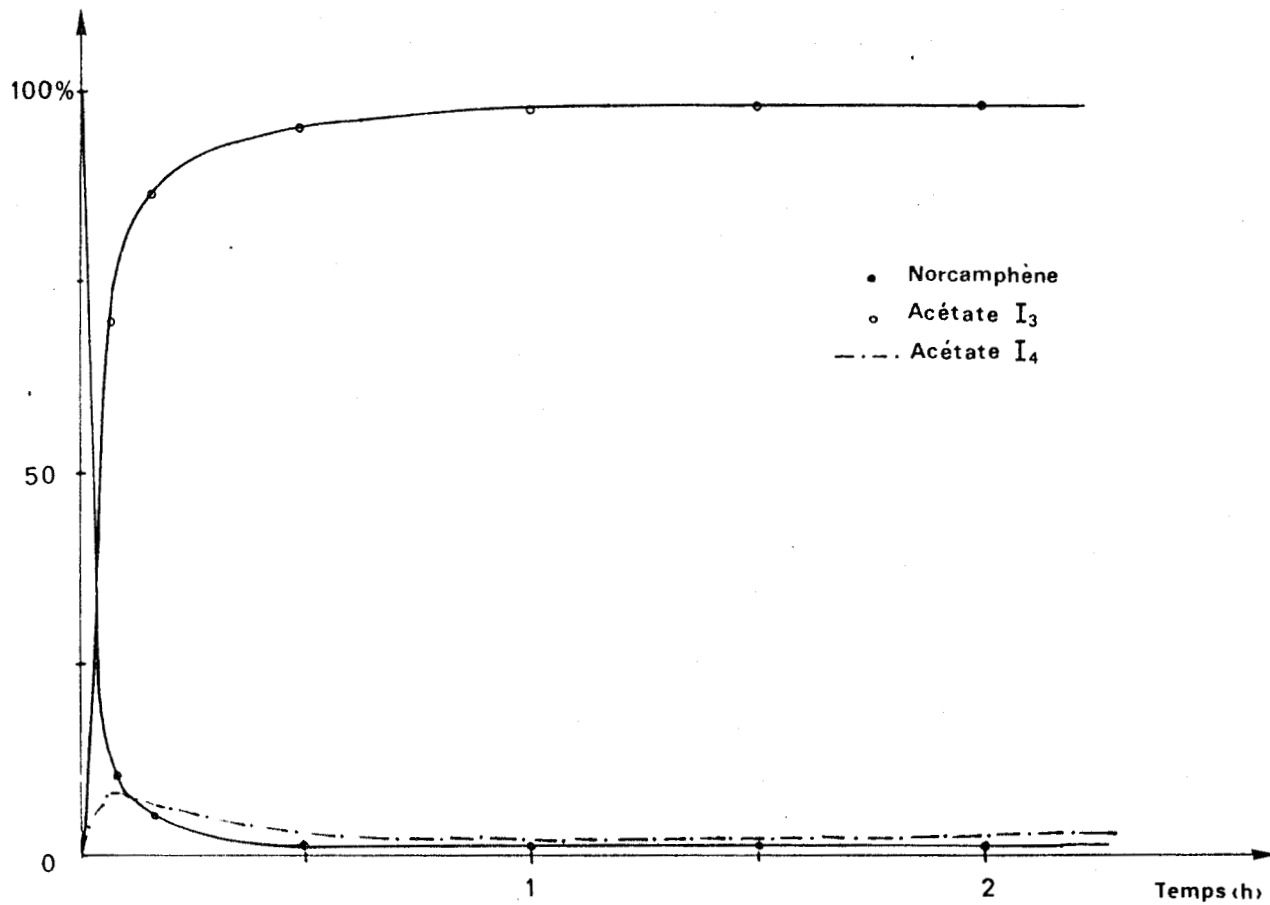


Fig. 1 Norcamphène

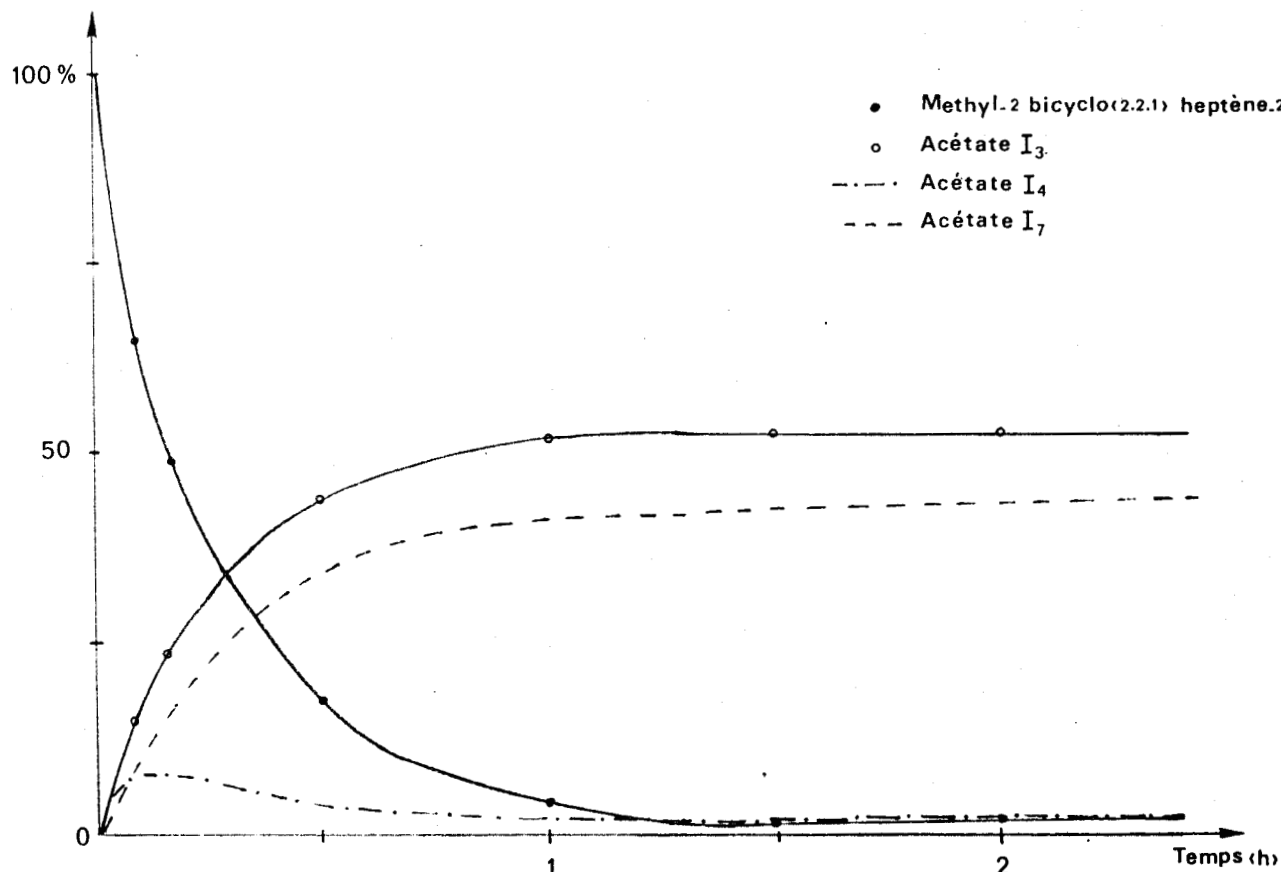


Fig-2 Méthyl-2 bicyclo(2.2.1) heptène-2

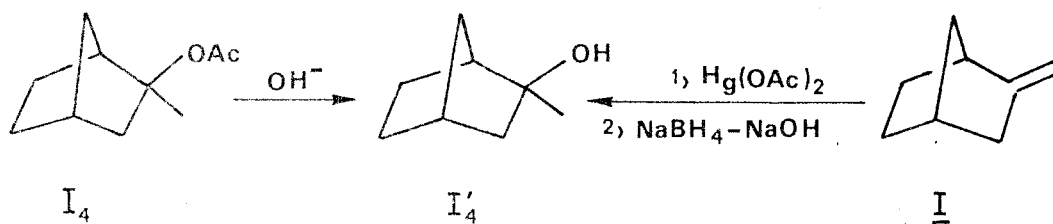


Tableau I : Acétoxylation des alcènes de la série du norcamphène catalysée par les acides forts

Substrat	Température	Temps	PRODUITS %						
			<u>I</u>	<u>I_a</u>	<u>I_b</u>	<u>I_c</u>	<u>I₃</u>	<u>I₄</u>	<u>I₇</u>
<u>I</u>	80°C	5'	10,4	1,1	-	0,8	77	8,6	-
		30'	1,15	0,28	-	0,38	95,2	2,8	-
		1h	0,64	0,23	-	0,29	97,9	0,95	-
		4h	0,68	0,17	-	0,31	97,3	1,1	-
		24h	0,63	0,14	-	0,32	97,8	1,0	-
<u>I</u>	120°C	5'	1,6	0,3	-	0,3	95,1	2,4	-
		30'	1,2	0,35	-	0,25	96,4	1,8	-
		1h	1,1	0,18	-	0,20	96,7	1,8	-
		4h	1,0	0,15	-	0,25	96,8	1,7	-
		24h	1,0	0,22	-	0,12	97	1,6	-
<u>I_a</u>	80°C	5'	3,0	2,1	-	0,92	84,5	9,4	-
		30'	0,7	0,3	-	0,4	97,2	1,4	-
		1h	0,65	0,2	-	0,28	97,5	1,4	-
		4h	0,60	0,2	-	0,35	97,9	0,95	-
		24h	0,8	0,14	-	0,25	97,7	1,1	-
<u>I_b</u>	80°C	5'	2,6	-	64	1	16,1	7,2	8,2
		30'	3,9	-	17,1	0,3	31,6	4,2	35,1
		1h	2,6	-	3,3	0,25	52,0	1,6	40,1
		4h	2,1	-	0,9	0,3	51,9	0,6	44,1
		24h	2,0	0,1	-	0,42	50,0	0,8	47
<u>I_c</u>	80°C	5'	5,2	0,5	-	7,3	76	9,8	-
		30'	1,15	0,25	-	1	95,2	2,2	-
		1h	0,82	0,20	-	0,6	96,5	1,8	-
		4h	0,63	0,16	-	0,3	97,9	1,0	-
		24h	0,74	0,20	-	0,25	97,7	1,1	-

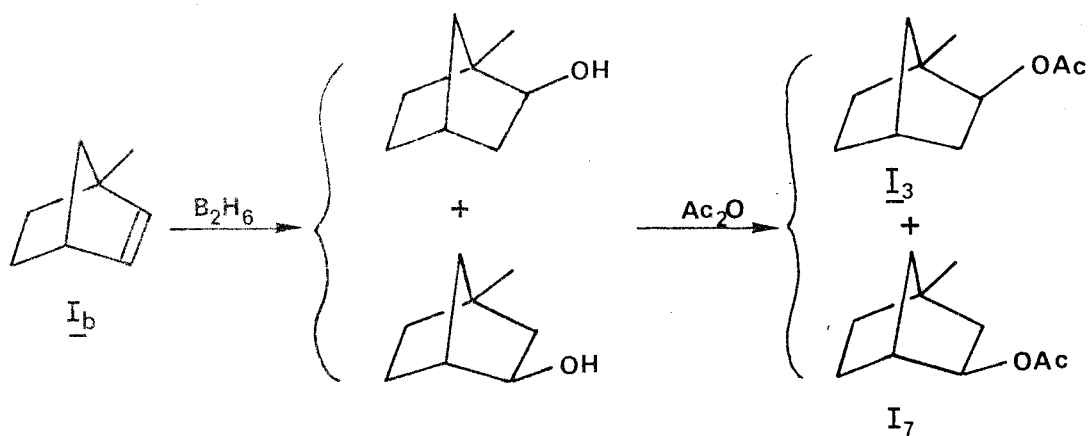
Conditions expérimentales : AcOH = 15 cm³, H₂SO₄ = 0,1 g
Substrat = 3 g

IR et de RMN indiquent que c'est un acétate possédant un méthyle en α du groupement ester. Sa saponification conduit à un alcool dont les spectres ainsi que les temps de rétention chromatographique sur différentes colonnes capillaires sont identiques à ceux d'un échantillon d'exohydroxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane* synthétisé par oxymercuration-démercuration du norcamphène I (31).



L'ester I₄ est donc l'exoacétoxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane.

Si les alcènes I et Ia ne conduisent qu'au seul acétate I₃ comme produit final, il en est différemment du méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptène-2, Ib puisque lors de son acétoxylation se forme également en quantité notable un composé I₇, celui-ci présente des spectres et des temps de rétention en CPV, identiques à ceux de l'acétoxy-3 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane provenant d'une hydroboration oxydante de Ib.



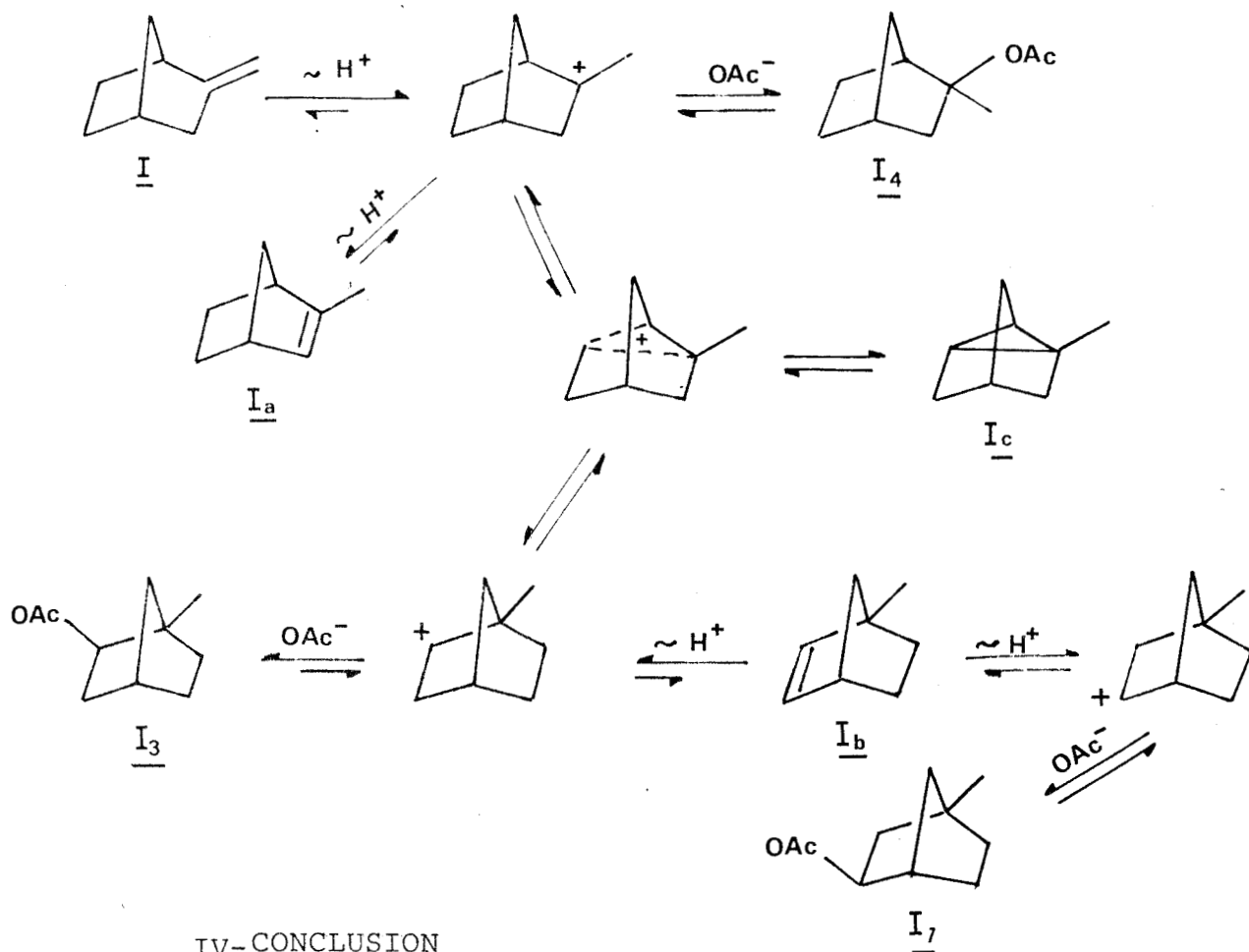
* Le spectre de RMN de l'endohydroxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane obtenu par action de MgICH_3 sur la norcamphre est quasiment identique à celui de I'₄ mais les temps de rétention en CPV sont différents.

(31) J.Hodge Markgraf et Pak-Tong Leung, J.Chem.Educ.47, 707 (1970)

Le tableau I et les figures 1 et 2 indiquent, d'autre part, que l'équilibre d'estérification est très rapidement atteint ($\approx 2E$) et qu'il est quasi totalement déplacé vers la formation des acétates.

Les quantités d'oléfines présentes à l'équilibre, dans la zone de température étudiée (60 à 120°C) sont toujours très faibles ($< 1\%$ pour le norcamphène qui est le plus abondant). Ces très faibles teneurs ne permettent malheureusement ni leur dosage précis par chromatographie et ni par conséquent la détermination des constantes d'équilibre norcamphène-isomère.

Compte tenu de ces constatations, un schéma réactionnel faisant appel à des réarrangements de carbocations peut-être proposé pour rendre compte des différents produits isolés.



IV-CONCLUSION

Si l'acétoxylation des hydrocarbures de la famille du norcamphène par des solutions de Bertram et Walbaum, ne nous a pas permis de déterminer avec précision les valeurs des constan-

tes d'équilibre entre lui et ses isomères de position du fait que l'équilibre d'estérification est trop fortement déplacé vers la formation des acétates, nous avons néanmoins pu isoler outre l'acétate I₃ identifié par Beckman et Saber, l'exoacétoxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane I₄ et l'exoacétoxy-3 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane I₇.

V - PARTIE EXPERIMENTALE

D'une manière générale toutes les analyses ont été effectuées sur chromatographes en phase vapeur Girdel, série 75 CS ou série 30, équipés d'un détecteur à ionisation de flamme. Les compositions sont déterminées à l'aide d'un intégrateur L.T.T. type ICAP 20, le décane servant d'étalon interne.

Les colonnes les plus communément utilisées sont des capillaires de diamètre 0,25 mm, longueur 100 m garnies le plus souvent de polypropylène-glycol ou de squalane.

Les chromatographies préparatives ont été faites avec un appareil Varian type Autoprep A 700 équipé de colonnes de 20 pieds de long et 3/8 de pouce de diamètre, garnies de succinate de diéthylène-glycol, SE 30, Réoplex...).

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

Les spectres I.R. sont enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 457, ceux de RMN sur Bruker WP 60 ou WP 40, les déplacements chimiques étant exprimés par rapport au TMS.

Ces conditions étant générales, nous ne les répèterons pas.

1) Synthèse des hydrocarbures

a- Synthèse du norcamphène

A un mélange de 800 cm³ d'éther et 280 g d'acroléine fraîchement distillée, placé dans un tricol de 2 l équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant, on ajoute lentement du cyclopentadiène jusqu'à début d'ébullition de l'éther en maintenant une vive agitation. La réaction ainsi démarrée on refroidit dans la glace et règle l'addition de façon à avoir un léger reflux d'éther, au total 280 g de cyclopentadiène sont ainsi additionnés. L'ester ainsi que l'excès d'acroléine sont ensuite distillés sous pression normale, puis le formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5 sous vide ($Eb_{20} = 68^{\circ}C$, 520 g, Rdt 87 %).

On hydrogène ensuite 300 g de cet aldéhyde dans un autoclave de 1 l, en présence de 2 spatules de Ni de Raney. A froid la double liaison s'hydrogène en premier avec un fort échauffement, on porte ensuite à 100°C pour hydrogéner la fonction aldéhyde. Après refroidissement, le contenu de l'autoclave est repris par de l'éthanol, le catalyseur est séparé par décantation, le solvant est évaporé et on distille sous vide l'hydroxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane ($Eb_{14}=97^{\circ}C, Rdt=96\%$).

On additionne goutte à goutte 300 g de l'alcool précédent à 300 g d'anhydride acétique à reflux, on laisse 2 h à ébullition puis on distille l'acide acétique formé ainsi que l'anhydride en excès sous pression normale, puis sous vide l'acétate ($Eb_{14} = 97^{\circ}C, Rdt = 96 \%$).

Pyrolyse de l'acétate

210 g d'acétate sont pyrolysés à la température de 500°C, à la vitesse de 100 g/h dans un réacteur de 200 cm³ garni d'anneaux Raschig en verre de 4 mm de diamètre. Le pyrolysate est neutralisé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, lavé et séché sur $MgSO_4$. Une distillation permet de séparer le norcarphène (95 g, $Eb_{760} = 123^{\circ}C$) de l'acétate non pyrolysé (55g).

RMN : (H^1 , $CDCl_3$, $SiMe_4$, δ ppm)

4,8 et 4,55 (2H, protons méthyléniques) ; 2,65 (1H, s, H allylique en tête de pont) ; 2,45 (1H, s, H en tête de pont)

b) Synthèse des oléfines I_a et I_b

80 g de dimère commercial du méthylcyclopentadiène introduits avec 2,5 g de carbonate de sodium dans un autoclave de 300 cm³ que l'on met sous pression d'éthylène (70 bar) et chauffés à 190°C pendant 7 h. Après refroidissement et filtration, on distille 65 g d'un mélange d'oléfines I_a et I_b ($Eb_{760} = 105-120^{\circ}C, Rdt : 62 \%$). Celles-ci sont séparées par distillation sur colonne à bande tournante Nester Faust :

- méthyl-1 norbornène, I_b, $Eb_{760} = 106-108^{\circ}C$
- méthyl-2 norbornène, I_a, $Eb_{760} = 118-119^{\circ}C$

ce qui permet de les obtenir avec une pureté supérieure à 99 %.

RMN :

- I_a : 5,48 (1H, b, proton vinylique endocyclique) ; 2,75 et 2,55 (2H, protons allyliques en tête de pont) ; 1,7 (3H, d, groupement méthyle).

- I_b : 5,9 et 5,7 (2H, massif, protons vinyliques endocycliques) ; 2,75 (1H, b, proton allylique en tête de pont) ; 1,3 (3H, s, méthyle en tête de pont).

c) Synthèse de I_c

Préparation du méthylnorcamphre

21 g de norcamphène, dans 50 cm³ d'acide acétique renfermant 20 gouttes d'acide sulfurique à 50 % sont portés à 80°C pendant 4 h. Après addition d'eau, on extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé puis séché sur MgSO₄, le solvant est évaporé et on distille l'acétate I_3 (Eb₁₆ = 88°C, Rdt = 85 %)

20 g d'acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane précédent sont saponifiés par chauffage à reflux pendant 3 h avec 5 g de potasse en solution dans 30 cm³ de méthanol. La plus grande partie du méthanol est ensuite distillée (\approx 80%) ; le résidu repris à l'eau est extrait à l'éther. La phase organique après lavage, séchage et élimination du solvant conduit par distillation à 14,1g d'alcool (Eb₂₈ = 79°C, Rdt = 94 %) qui cristallise.

12 g d'alcool en solution dans 40 cm³ d'éther sont oxydés à 25°C par addition lente d'un mélange sulfochromique (8 g de Na₂Cr₂O₇, 2 H₂O + 3 cm³ d'H₂SO₄ + 20 cm³ H₂O). Après 2h30 d'agitation, on décante et extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther. Les phases étherées neutralisées, lavées et séchées sont ensuite distillées sous pression réduite et conduisent à 10,5 g de cétone (Eb₁₈ = 76°C, Rdt = 85 %).

10 g de cétone en solution dans 60 cm³ d'éthanol sont portés à reflux en présence de 20 cm³ d'hydrazine à 95% et de

2 g d'acide acétique. L'éthanol est évaporé sous pression réduite. Le résidu dissous dans 50 cm³ d'éther est lavé avec une solution saturée en NaCl. Après séchage, l'évaporation du solvant fourni 10,2 g d'hydrazone.

A 8 g d'hydrazone dissout dans 30 cm³ d'éthanol on ajoute 15 g d'oxyde mercurique jaune et porte 30 mn à reflux sous agitation. Après filtration et addition d'eau au filtrat, on extrait la phase organique au pentane. L'extrait est lavé, séché et le solvant évaporé permettant ainsi d'obtenir 5,1g de méthyl-1 tricyclo (2.2.1.0²⁻⁶) heptane I_c.

RMN :

1,85 (1H, b, H en tête de pont) ; 1,2 (3H, s, méthyle porté par le carbone C₁) ; 1,25 et 1,1 (6H, b, protons carbones C₃, C₅ et C₇) ; 0,78 (2H, s, protons cyclopropaniques).

2) Acétoxylation des oléfines

A une solution de 0,1 g de H₂SO₄ à 50 % dans 15 cm³ d'acide acétique placée sous agitation dans un bain thermostaté à 80°C, on ajoute 3 g d'oléfines renfermant 1 g de décane (étalon interne). Des prélèvements périodiques de 1 cm³ sont extraits deux fois par 1 cm³ de pentane, l'extrait après neutralisation par une solution de Na₂CO₃, lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄ est chromatographié par CPV ce qui permet de déterminer l'évolution de la teneur des différents composés au cours du temps.

3) Identification des acétoxyllats

- Oxymercuration-démercuration du norcamphène

Dans un erlenmeyer de 100 ml, on additionne dans l'ordre : 3,19 g (10 mmoles) d'acétate mercurique, 10 ml d'eau et 10 ml de THF. A cette solution est ajouté à la température ambiante 1,08 g (10 mmoles) de norcamphène. Le tout est agité pendant 5 mn puis on additionne 10 ml de soude 3N et 10 ml d'une solution de 0,19 g de NaBH₄ dans la soude 3N. La phase aqueuse

est saturée avec du NaCl et on laisse le mercure se déposer. La phase organique est filtrée et séchée. L'évaporation du solvant permet d'obtenir 0,4 g d'exohydroxyméthyl-2 bicyclo(2.2.1) heptane.

RMN :

2,2 (1H, b, H en tête de pont) ; 2 (1H, s, H hydroxy) ; 1,8 (1H, b, H en tête de pont) ; 1,3 (3H, s, méthyle en α du groupement hydroxy).

L'alcool ainsi obtenu présente les mêmes spectres et temps de rétention chromatographique que celui résultant de la saponification de l'acétate I₅ obtenu par CPV préparative des catalysats provenant d'une acétoxylation arrêtée très rapidement.

b) Identification de l'acétate I₇

4 g de méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptène-2 en solution dans 20 cm³ d'éther anhydre sont traités par un courant de diborane formé en additionnant une solution de 0,4 g de borohydrure de sodium dans 15 cm³ de diglyme à 2,1 cm³ du complexe BF₃-éthérate dans 5 cm³ de diglyme. On ajoute ensuite à l'organoborane ainsi formé une solution de soude alcoolique (0,5 g NaOH dans 15 cm³ d'éthanol) et enfin très lentement 4,5 cm³ d'eau oxygénée à 30 % en volume.

Après extraction et traitement classique de l'extrait on obtient 3,4 g de mélange d'alcool (Rdt : 73%).

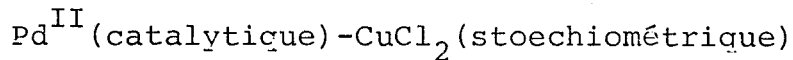
3 g du mélange d'alcool précédent sont portés à reflux avec 5 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, on neutralise à la soude à 10 %, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur MgSO₄. L'évaporation du solvant fournit 2,9 g d'un mélange brut d'acétate I₇ (54%) et I₃ (46%) qui est séparé par CPV préparative sur colonne de DECS à 110°C.

RMN : acétate I₇

4,5 (1H, massif, proton en α du groupement acétate) ; 2,15 (1H, H en tête de pont) ; 1,95 (3H, s, méthyle acétate) ; 1,1 (3H, méthyle en tête de pont).

CHAPITRE II

ACETOXYLATION DU NORCAMPHENE CATALYSEE PAR LE COUPLE



Alors que l'acétoxylation du norcamphène en présence d'acide fort conduit quasi sélectivement à l'exoacétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane, l'action du couple $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{cata})-\text{CuCl}_2$ (stoechiométrique), en milieu acétique tamponné apparait à priori moins sélective puisque l'analyse par CPV des catalysats révèle la présence de six pics (numérotés de $\underline{\text{I}}_1$ à $\underline{\text{I}}_6$ selon leur ordre d'élution sur colonne capillaire garnie de polypropylèneglycol).

En réalité, force est de constater (cf fig. 3 et tableau II) que la plupart correspondent à des intermédiaires puisque seuls les composés $\underline{\text{I}}_3$ et $\underline{\text{I}}_5$ sont encore présents en fin de réaction.

I - IDENTIFICATION DES CATALYSATS

Après addition d'eau au milieu réactionnel et extraction, les catalysats sont isolés par les traitements usuels de fractionnement (distillation, chromatographie préparative...) et finalement identifiés.

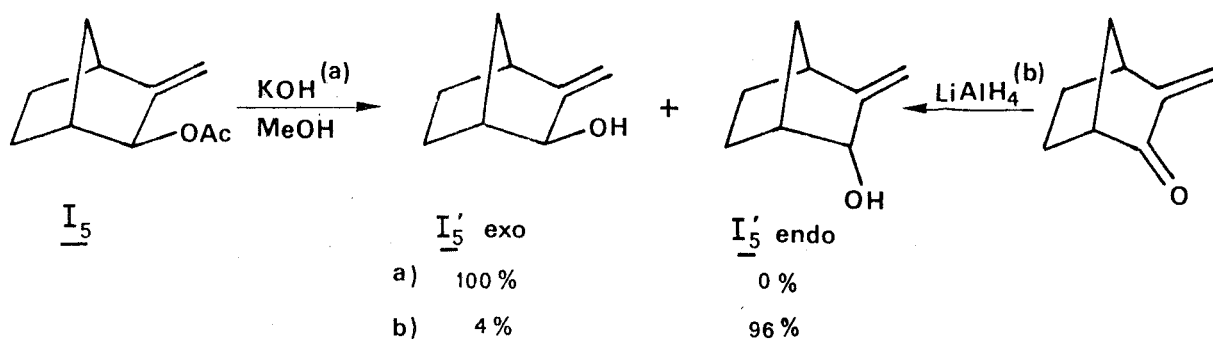
Il s'avère alors que :

- $\underline{\text{I}}_3$ correspond à l'exoacétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane déjà rencontré lors de l'acétoxylation du norcamphène en présence d'acide fort ;

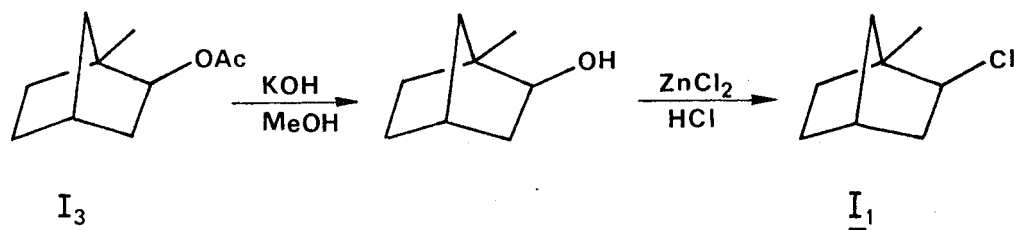
- $\underline{\text{I}}_5$ est une oléfine à méthylène exocyclique fonctionnalisée en α par un groupement acétate ⁽³²⁾ dont la sa-

(32) W.F. Erman, *J. Org. Chem.*, 38, 765 (1978).

ponification conduit à l'alcool \underline{I}'_5 exo, séparable par CPV sur colonne capillaire garnie de PPG de son épimère \underline{I}'_5 endo produit majoritairement par réduction de la méthylène-3 norbornone-2* par LiAlH_4 (33)



- \underline{I}_1 est un dérivé chloré qui s'identifie à l'exo-chloro-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane** résultant de l'action de $\text{ZnCl}_2\text{-HCl}$ sur l'alcool obtenu par saponification de \underline{I}_3 ;



- \underline{I}_2 est un alcène méthylénique chloré en α de la

* Produit commercial : Aldrich

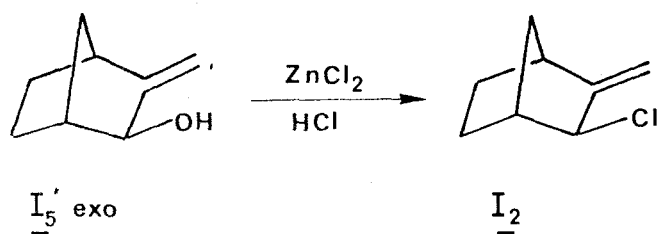
** La configuration exo de \underline{I}_1 et \underline{I}_2 a été attribuée en admettant que le remplacement du groupement hydroxy par Cl s'effectuait avec rétention de la configuration (34).

(33) A.F. Thomas, R.A. Schneider et J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 68 (1967)

W. Todd Wipke et P. Gund, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8107 (1976)

(34) *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, vol. II, 2ème édition Elsevier Publishing Company, 1969, p. 162 et références citées.

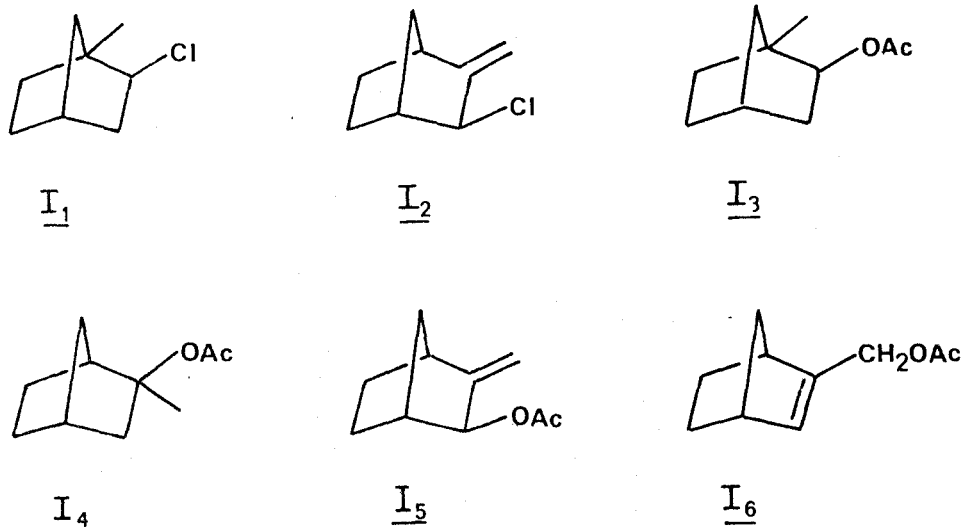
double liaison, possédant les mêmes caractéristiques (spectrales et chromatographiques) que l'exochloro-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane* obtenu par action de $ZnCl_2-HCl$ sur l'alcool I'5 exo ;



- I4 correspond à l'exoacétoxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane ;

- I6 présente un spectre de RMN⁽³²⁾ indiquant la présence d'une double liaison endocyclique et d'un groupement acétate ce qui permet de l'identifier⁽³²⁾ par comparaison au spectre de I5 à l'acétoxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-2 ;

Les catalysats sont donc les suivants :



 * Dans le cas du traitement de l'alcool I'5 endo dans les mêmes conditions, on doit noter que l'on n'obtient pas le dérivé chloré correspondant mais une cétone saturée : la méthyl-3 norbornanone.

(32) W.F. Erman, *J. Org. Chem.*, 32, 765 (1978)

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La concentration de tous ces composés et plus particulièrement celle des produits finaux I₃ et I₅ est très dépendante des conditions expérimentales.

Au vue des résultats du tableau II, on constate ainsi que :

- les produits I₂, I₅ et I₆ ne se forment qu'en présence d'un sel de Pd^{II} (catalytique) et de chlorure cuivrique en quantité stoechiométrique ;

- la nature du sel de palladium utilisé (PdCl₂, Pd(OAc)₂, Na₂PdCl₄, PdBr₂...) n'a que peu d'influence sur le cours de la réaction ;

- la présence de CuCl₂ en quantité stoechiométrique est par contre indispensable pour obtenir les dérivés insaturés ; si d'autres oxydants couramment employés : (Cu(OAc)₂⁽³⁵⁾, FeCl₃⁽³⁶⁾, benzoquinone⁽³⁷⁾ ...), sont utilisés pour régénérer le Pd^{II}, seuls se forment I₁, I₃ et I₄, l'absence de Pd^{II} n'empêche d'ailleurs pas leur formation.

- la proportion de l'ester I₄ est toujours beaucoup plus importante que celle observée dans le cas d'une catalyse acide.

Finalement, on en déduit que seule l'obtention des dérivés insaturés I₂, I₅ et I₆ est spécifique d'une acétoxylation catalysée par le palladium divalent,

(35) D. Clark, P. Hayden et R.D. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* 46, 98, (1968).

(36) D.M. Fenton et P.J. Steinward, *J. Org. Chem.*, 37, 2034 (1972).

(37) A.P. Belov, I.I. Moisev et N.G. Uvarovo, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R(Engl Transl.)* 2194 (1965).

ACETOXYLATION CATALYSEE PAR PdCl₂

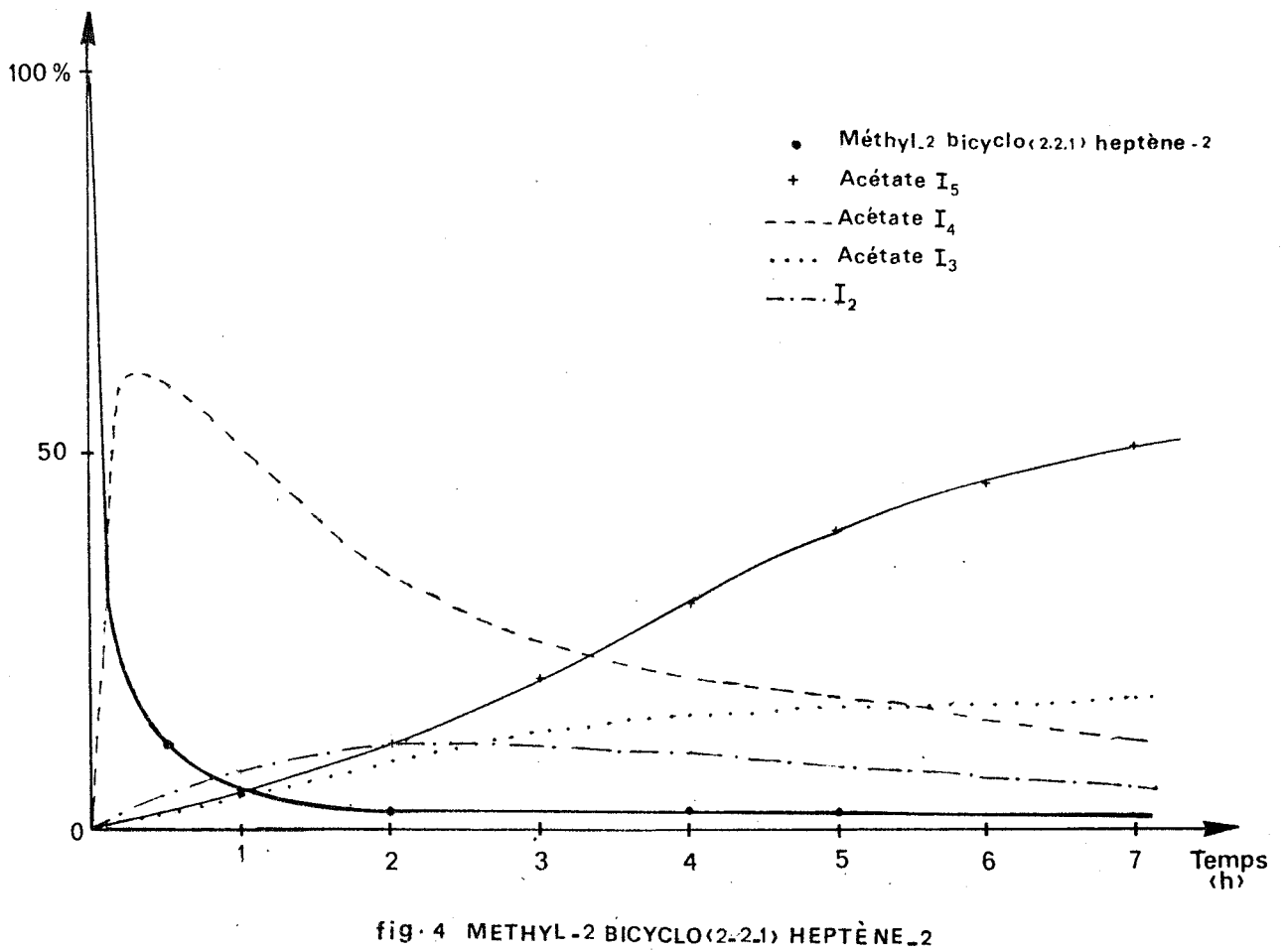
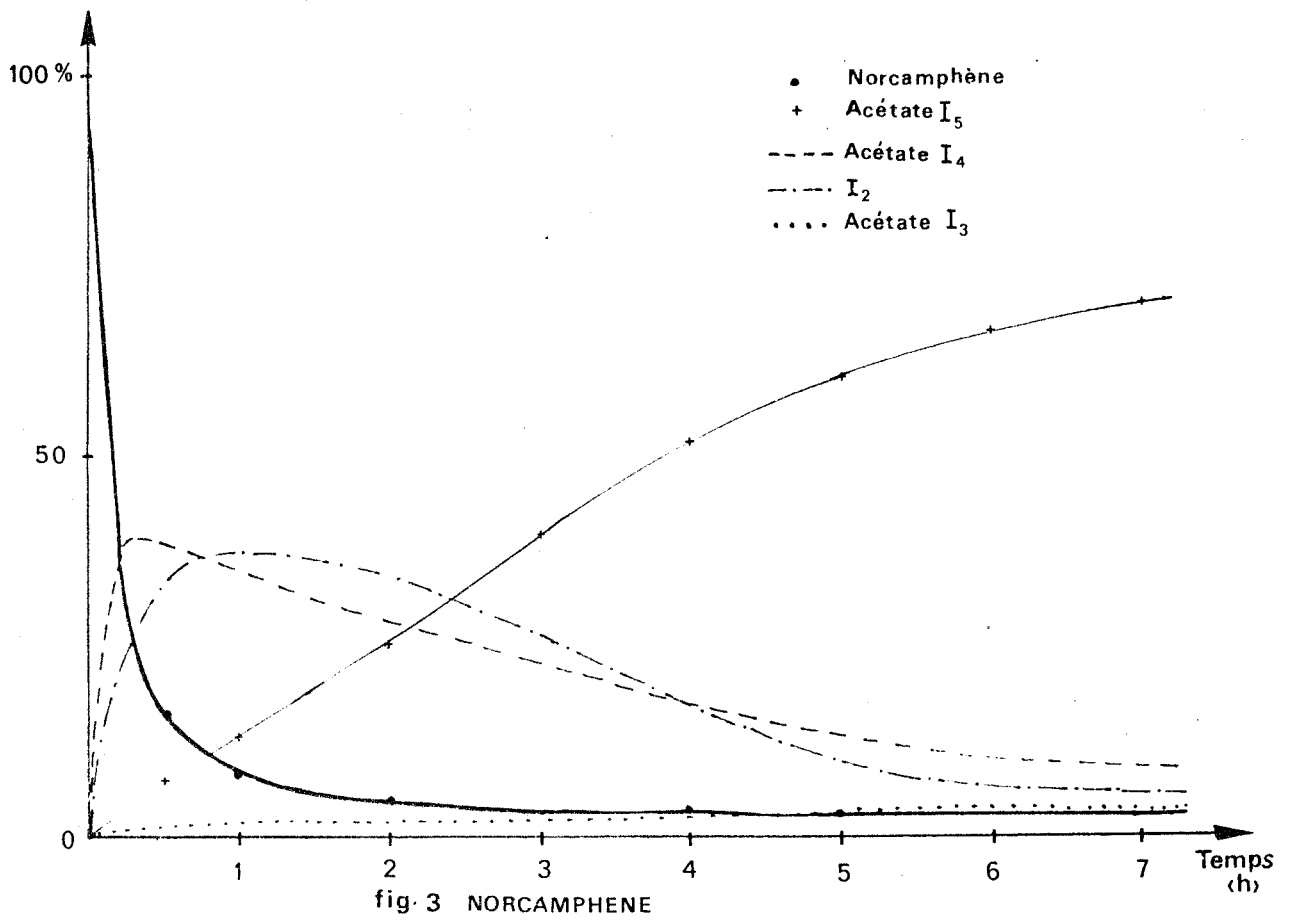


Tableau II : Réactivité du norcamphène I dans différents milieux acétiques

N°	SUBSTRATS	REACTIFS	SOLVANT	TEMPS	PRODUITS %						
					I	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
1	I 3 g		AcOH 30 cm ³	24 h	35	-	-	5	59	-	-
2	I 3 g	NaOAc 3 g	AcOH 30 cm ³	24 h	30	-	-	7	62	-	-
3	I 3 g	NaOAc 6 g	AcOH 60 cm ³	1 h	26	7,2	-	5	58	-	-
		CuCl ₂ 6,5 g	60 cm ³	24 h	8	2	-	60	25	-	-
4	I 3 g	NaOAc 3 g	AcOH 30 cm ³	24 h	22	-	-	10	65	2	-
		PdCl ₂ 1 g									
5	I 3 g	NaOAc 6 g	AcOH 60 cm ³	24 h	40,8	-	-	20,2	38	-	-
		Benzoquinone 3 g PdCl ₂ 0,2 g									
6	I 3 g	NaOAc 3 g Cu(OAc) ₂ 7 g Pd(OAc) ₂ 0,16 g	AcOH 30 cm ³	24 h	24	-	-	9,1	62,4	3	-

..../....

Tableau II : Suite

N°	SUBSTRATS	REACTIFS	SOLVANT	TEMPS	PRODUITS %						
					I	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
7	I 3 g	NaOAc	AcOH 30 cm ³	0,3 h	28,8	5	18,3	5,6	32,1	10	0
		1 h		10,9	9,2	21,3	15,5	15,7	27,4	0	
		2 h		3	16,9	18,1	27,6	3	31,4	0	
8	I 3 g	CuCl ₂	AcOH 60 cm ³	4 h	1	7,3	9,4	46,2	1	35,0	0
		6 h		0,5	3	5,7	50,6	0,6	37,6	1,3	
		8 h		0	2,5	4,0	53	0	39	1	
9	I 3 g	PdCl ₂	AcOH 60 cm ³	24 h	0	0	0	56	0	44	0
		0,5 h		16,3	3,6	32,9		37,6	7,0	0	
		1 h		8,5	3,5	37,5		35,8	12,6	0	
8	I 3 g	CuCl ₂	AcOH 60 cm ³	2 h	4,5	2,3	34,8	2,6	27,2	25	3
		5 h		3,1	1	10,1	3,6	13,4	60,9	7,4	
		8 h		2,9	0	5,6	3,8	9,1	71,2	7,4	
9	I 3 g	PdCl ₂	AcOH 60 cm ³	24 h	1	0	0	4,4	0	92,5	2
		1 h		15,2	6,5	16	1,9	56,3	3,2	-	
		2 h		10,8	6,6	17,6	3,7	51,4	8,8	0,8	
9	I 3 g	CuCl ₂	AcOH 60 cm ³	4 h	7,6	3,9	16	7	40,2	22,5	2,2
		8 h		3,5	2,2	14,2	12,7	23,5	38,6	5	
		24 h		-	-	1,4	14,6	2,3	78	3,2	

....

Tableau II : Suite

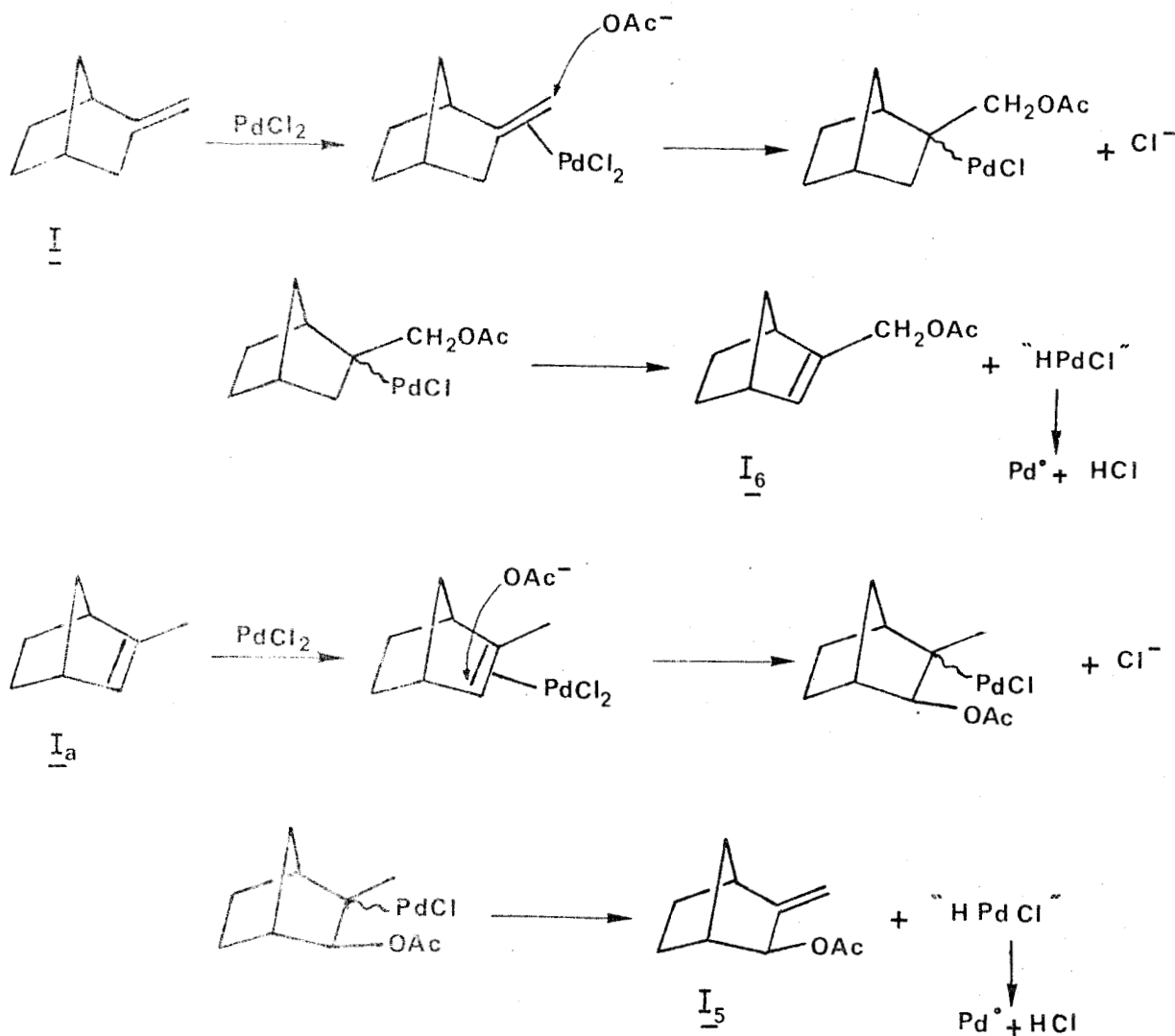
N°	SUBSTRATS	REACTIFS	SOLVANT	TEMPS	PRODUITS %						
					I	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆
10	I 3 g	NaOAc	AcOH 30 cm ³	1 h	24,7	14,8	16,9	24,3	6,6	12,5	
				2 h	11,8	15,6	14,7	37,9	2,7	16,9	
				4 h	6,1	9,2	10,6	56	1,7	18	
				6 h	4,5	6	7,5	61	1	20	
				8 h	35	4	6	63	0,5	23	
		PdCl ₂		24 h	1	0	1	67	0	31	
11	I ₄ 3 g	NaOAc	AcOH 20 cm ³	1 h	9	6,2	25	15	31,8	9,8	
				2 h	4	2,9	31	17,2	16,6	23,3	3
				4 h	2	1,4	19,5	32,5	8,5	32	3,5
				6 h	0,5	1	29	22	7	34	6
				8 h	0	0,5	25	23	5	40	5
		PdCl ₂		24 h	0	0	6,8	34	0	54	4
12	I _a 1 g	NaOAc	AcOH 20 cm ³	0,3h	I 13,2	5,3	3,3	16	60,4	0,8	0
				1 h	I _a 4,9	5	7,7	15	52	5,5	0
				2 h	10,3	5,2	10,5	9	43,9	10,9	0
				4 h	8,4	2,2	9,8	15,4	26,6	30,5	3
				7 h	5,4	1,7	6,2	17,3	11,3	50,25	6,9
				24 h	1,3	0,7	-	19,4	-	75	3

Condition expérimentale : T = 80°C

III - RECHERCHE DES INTERMÉDIAIRES ORGANOMETALLIQUES

Comme l'isomère à double liaison endocyclique du norcamphène Ia, s'acétoxyle en présence de Pd^{II} (cf tab. II, n° 12 et figure n° 4) dans les mêmes conditions que le norcamphène I, pour donner les mêmes produits I₂, I₅ et I₆, il n'est pas interdit de penser que l'intermédiaire organométallique est identique dans les deux cas.

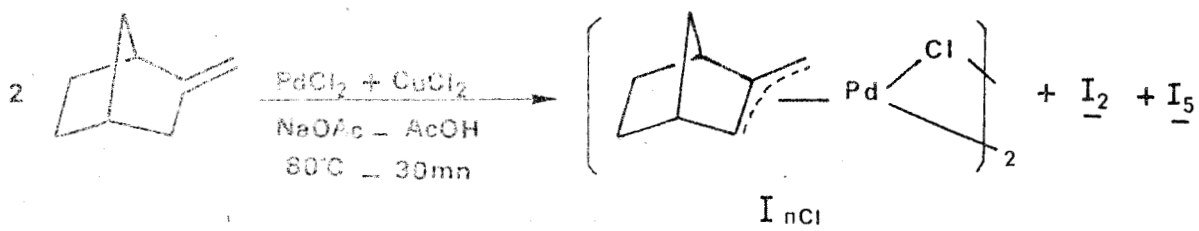
Ceci semble donc exclure au cours de l'acétoxylation de I ou de Ia une intervention d'intermédiaires σ palladiés⁽²¹⁾ qui conduiraient respectivement à I₆ et I₅ et suppose par la même, la probable intervention d'un complexe palladié π allylique.



(21) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W.C. Young
J. Am. Chem. Soc., 88, 2054 (1966)

Cette hypothèse est confirmée par le fait :

- qu'en milieu acétique tamponné on a pu isoler un composé organométallique intermédiaire en interrompant au bout de 30 mn la réaction stoechiométrique "PdCl₂-CuCl₂-norcamphène".



- que ce complexe de couleur jaune pâle a été identifié d'après son spectre de RMN ⁽³⁸⁾ et son analyse au bis (π allyl norcamphane) dichlorodipalladium, I_πCl.

- qu'il s'est révélé être, comme l'atteste le tableau n°III, un aussi bon catalyseur de l'acétoxylation du norcamphène que PdCl₂ ou Pd(OAc)₂, et qu'il conduit aux mêmes catalysats que ces derniers.

Aussi pour progresser dans la compréhension du mécanisme de l'acétoxylation du norcamphène catalysée par le Pd il nous a semblé utile d'étudier les conditions de formation des divers complexes π allyliques (chloré, acétate...) susceptibles d'apparaître dans le milieu réactionnel, et surtout leur réactivité vis à vis des sels présents dans ce même milieu.

(38) S.D. Robinson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.* p. 4806 (1963)

Tableau n° III : Acétoxylation du norcamphène catalysée
par $\underline{I}_{\pi}Cl$ ou $PdCl_2$

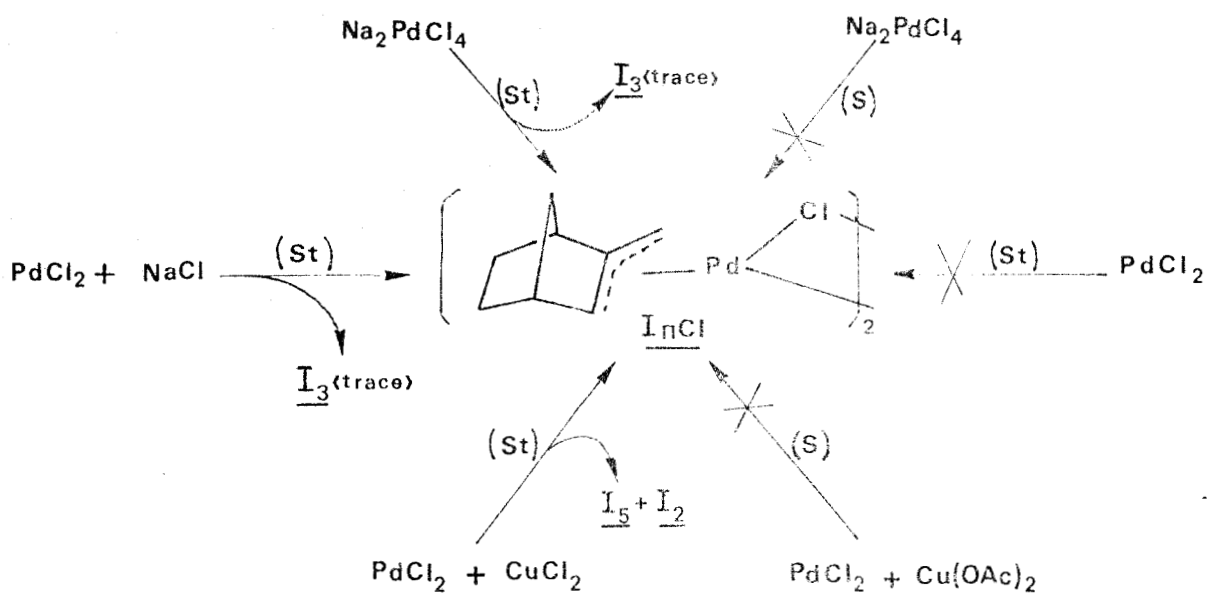
Réactifs	Temps	Produits %						
		\underline{I}	\underline{I}_1	\underline{I}_2	\underline{I}_3	\underline{I}_4	\underline{I}_5	\underline{I}_6
$\underline{I}_{\pi}Cl$ CuCl ₂ NaOAc	1 h	6,5	8,6	26	6	23,5	20,5	5
	4 h	2	5	8	8	10	55	9
	7 h	2,2	4,5	4,2	8,7	7	61,5	8,8
	24 h	1	1	1,5	10,4	1,6	79	5
PdCl ₂ CuCl ₂ NaOAc	1 h	8,5	3,5	37,5	-	35,8	12,6	0
	5 h	3,1	1	10,2	3,6	13,4	60,9	7,4
	8 h	2,9	0	5,6	3,8	9,1	71,2	7,4
	24 h	1	0	0	4,4	0	92,5	2

Conditions expérimentales : T = 80°C , AcOH = 60 cm³
CuCl₂ = 7 g, NaOAc = 6 g.
PdCl₂ = 0,8 mmole, $\underline{I}_{\pi}Cl$ = 0,8 mmole, Substrat = 3 g

IV - SYNTHÈSE DES BIS (π ALLYL NORCAMPHANE) DIHALOGENO OU DIACÉTATODIPALLADIUM

Le schéma suivant, montre que dans un tampon acétique, la meilleure voie d'accès au bis (π allylnorcamphane) dichlorodipalladium $\underline{I}_{\pi}Cl$ résulte de l'action de sels palladeux sur l'oléfine \underline{I} ou \underline{I}_a en milieu chlorure.

Dans ces conditions, à 80°C, la réaction est quasi totale en moins de 30 mn, le précipité obtenu n'étant souillé que par des traces d'acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptane, \underline{I}_3 .

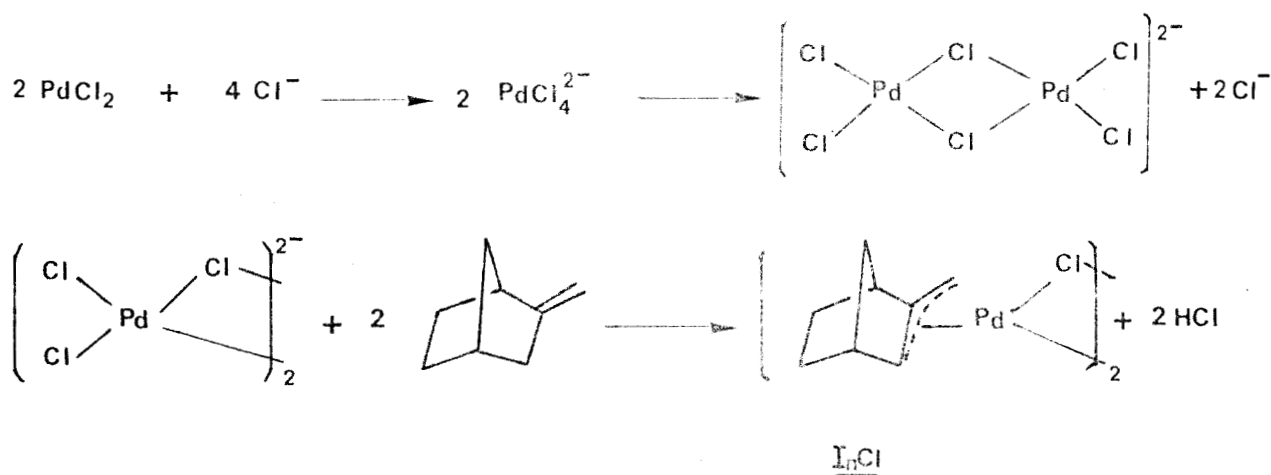


(St) Substrat I en milieu acétique tamponné (AcOH-NaOAc)

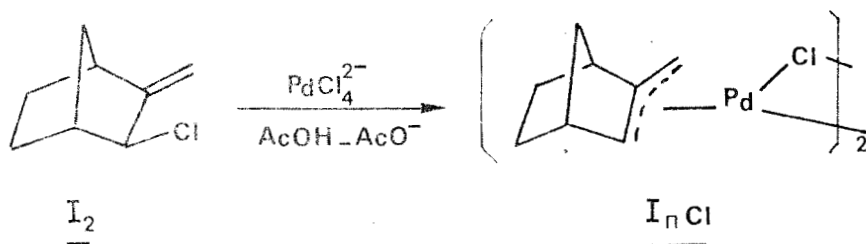
(S) Substrat I en milieu acétique (AcOH)

De plus, il ressort clairement :

- que la présence simultanée d'ions Cl^- et OAc^- est indispensable respectivement à la formation du précurseur $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$ et à la neutralisation de l'HCl ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre vers I_πCl .



- qu'il est préférable de fournir Cl^- par le biais de chlorures alcalins, comme le préconise H.C. Volger⁽³⁹⁾ plutôt que par celui de CuCl_2 ⁽⁴⁰⁾ dont l'emploi provoque ici une suite de réactions qui se prolonge au delà de l'étape initiale de formation du complexe I_πCl . Dans ce cas, on débouche en effet sur l'exoacétoxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, I_5 via l'homologue chloro-3 intermédiaire I_2 , à partir duquel il est d'ailleurs possible de préparer le complexe I_πCl ⁽⁴¹⁾.



En milieu acétique tamponné, il est également facile d'accéder au bis (π allylnorcamphane) diacétatodipalladium, par action de l'hydrocarbure éthylénique I sur $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en quantité stoechiométrique, quoique les rendements demeurent toujours faibles. Notons par ailleurs que l'action de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sur I , en présence de chlorures (alcalins ou cuivriques) ne conduit pas au complexe acétatopalladié I_πOAc , mais uniquement au complexe chloré I_πCl .⁽⁴²⁾

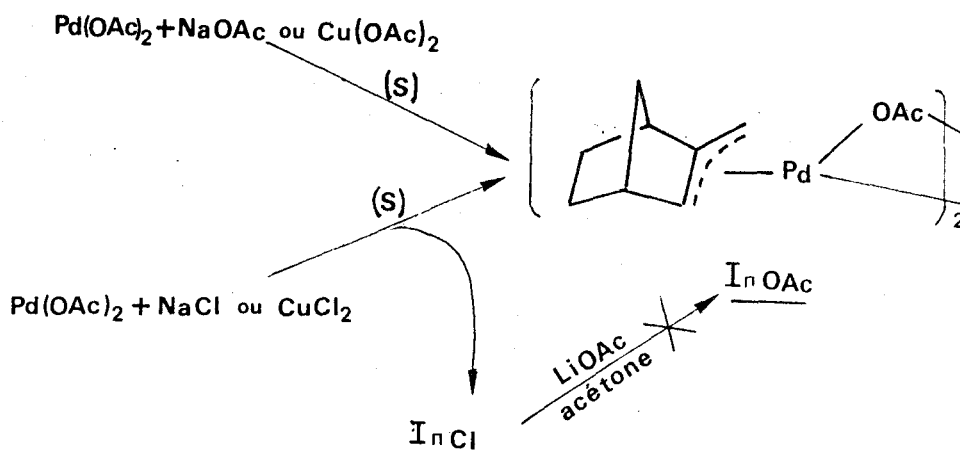
|

(39) H.C. Volger, *Recl. trav. chim. Pays-Bas*, 88, 225 (1969)

(40) B.M. Trost, P.E. Strege, L. Weber, T.J. Fullerton et T.J. Dietsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3407 (1978)

(41) R. Hüttel et J. Kratzer, *Angew. Chem.*, 71, 456 (1959)

R. Hüttel, J. Kratzer et M. Bechter, *Chem. Ber.*, 94, 766 (1961)



(S) Substrat I en milieu acétique

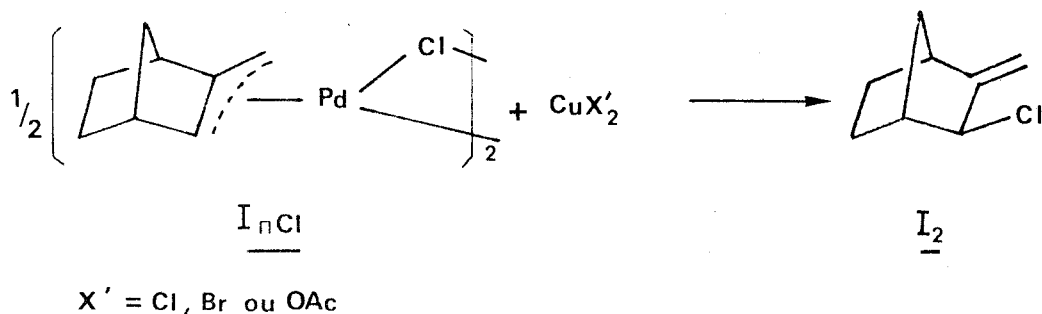
En définitif, il s'avère donc que dans un milieu réactionnel renfermant à la fois des chlorures et des acétates, seul se formera en quantité notable, le complexe I_πCl .

V - REACTIVITE DES BIS (π ALLYLNORCAMPHANE) DIHALOGENO OU DIACETATODIPALLADIUM DANS DIVERS MILIEUX ACETIQUES

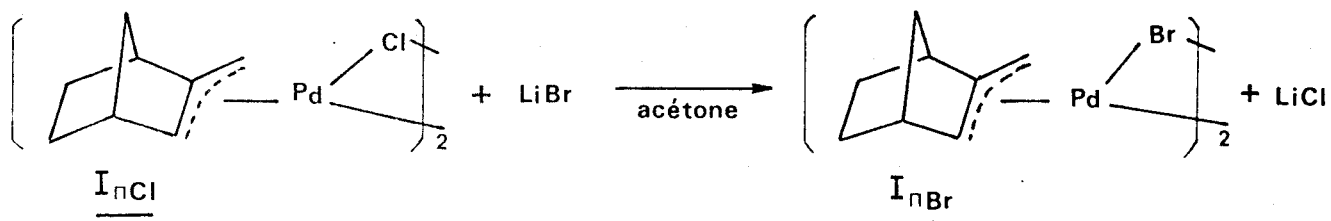
A chaud, dans l'acide acétique pur ou tamponné, les sels alcalins MX' ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{OAc}, \text{Br} \dots$) ou divers oxydants (Benzoquinone⁽⁴³⁾, FeCl_3 , $\text{HgCl}_2 \dots$) ne réagissent pas sur les complexes palladiés I_πCl ou I_πOAc alors que leurs homologues cuivriques les attaquent rapidement et les décomposent souvent totalement pour donner initialement I_2 qui évolue ensuite vers I_5 .

(43) J.E. Bäckvall et R.E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 4954 (1981)

Ainsi l'action de CuX'_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou OAc) sur le complexe chloré I_{π}Cl , donne lieu, dans les trois cas, à la formation du produit initial chloré I_2 et non à l'apparition du composé bromé correspondant ni à celle de l'acétate I_5 (cf tableau IV), ce qui laisserait à penser que le sel cuivrique induit par sa présence un réarrangement du complexe I_{π}Cl faisant intervenir les "chlores pontants".



Pour vérifier ceci les complexes I_{π}Cl , I_{π}OAc , ainsi que le complexe π allylique bromé correspondant I_{π}Br , préparé par simple réaction d'échange métathétique⁽⁴⁴⁾ dans l'acétone entre I_{π}Cl et LiBr^*



* Le complexe bromé I_{π}Br peut aussi être obtenu par action de PdBr_2 sur le norcamphène en présence de NaBr et de NaOAc , cependant le rendement demeure nettement plus faible que par échange métathétique.

(44) S.D. Robinson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 5002, (1964)

ont été traités par différents sels cuivriques CuX'_2 ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}$ ou OAc) dans deux milieux acétiques différents. Leur comportement est résumé dans les tableaux IV, V et VI qui indiquent l'évolution de la teneur des composés présents au cours du temps.

On constate que l'action de CuCl_2 sur I_{π}Br ou I_{π}OAc (cf tableaux IV et V) conduit au dérivé chloré I_2 qui se forme dans les mêmes proportions que lors de l'attaque de CuX'_2 ($\text{X}' = \text{Br}$ ou OAc) sur I_{π}Cl (cf tableau II). Ces derniers résultats suggèrent quant à eux, une bonne réactivité du nucléophile X' sur le carbone C-3 du π allyl des complexes I_{π}Br ou I_{π}OAc et s'opposent donc à ceux concernant I_{π}Cl (tableau IV) qui laissaient entrevoir la formation d'un dérivé insaturé bromé ou de l'acétate I_5 par réarrangement du complexe au cours de la décomposition.

1) Echange métathétique entre les complexes
 $(\pi\text{-allyl})\text{PdX}$ ₂ et CuX'_2 :

A partir des résultats apparemment contradictoires, précédemment mentionnés une possible harmonisation peut néanmoins se dégager si on envisage l'existence d'une réaction métathétique avant décomposition des complexes π allyliques palladiés.



$\text{X} = \text{Cl}$

$\text{X}' = \text{Br}$ ou OAc

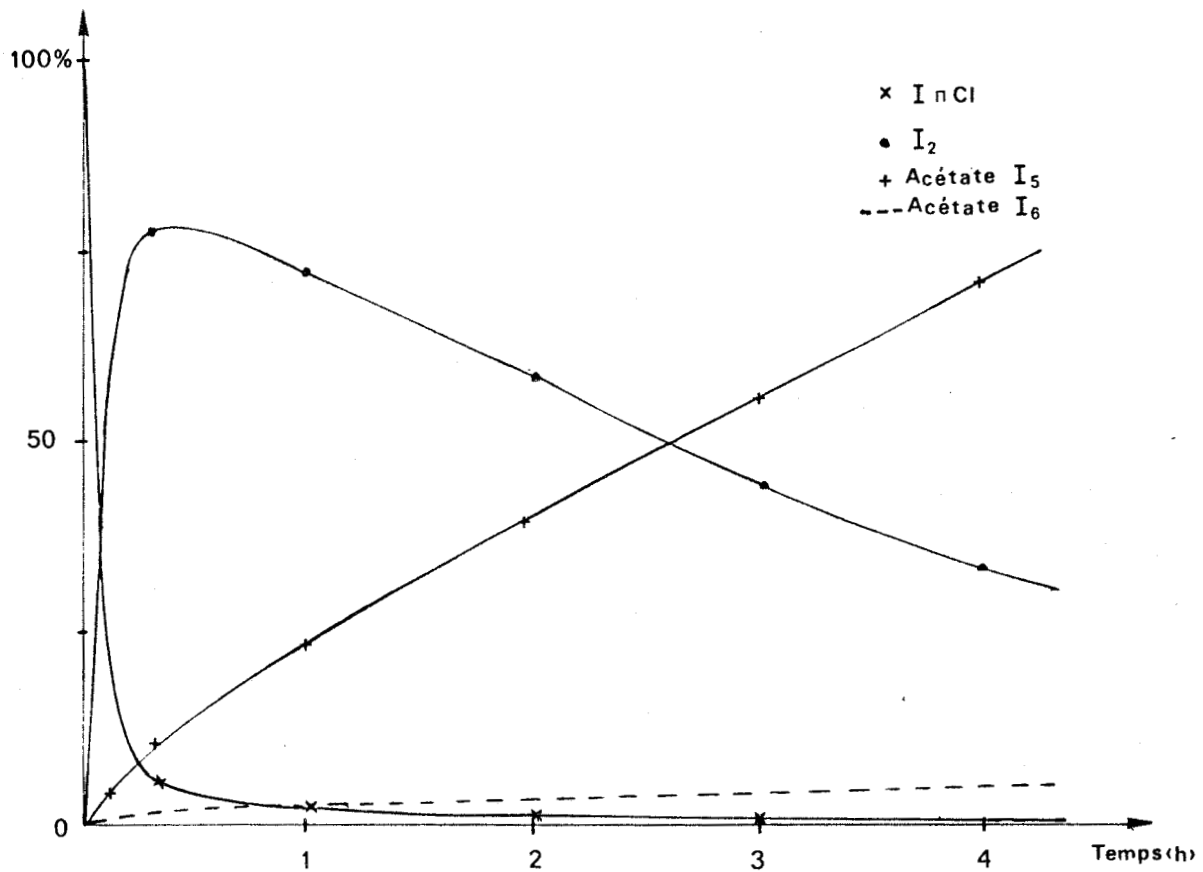


fig. 5 Action de CuCl_2 sur InCl

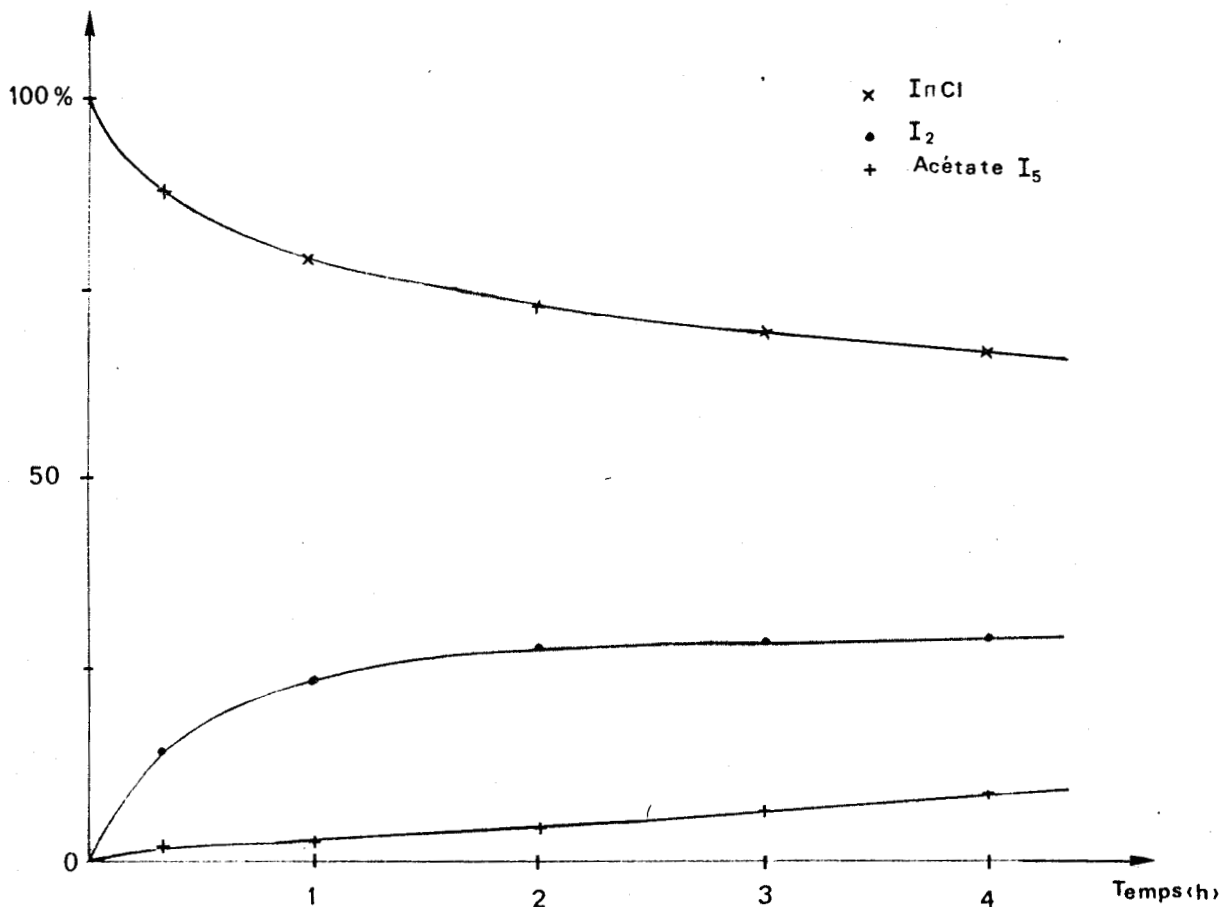


Fig. 6 Action de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ sur InCl

Tableau IV : Réactivité en milieu acétique du complexe dichloro palladié $I_{\pi}Cl$ vis à vis des sels cuivriques CuX'_2 .

X'	Temps de séjour (h)	Taux de conversion %		Produits formés (%)					
		AcOH	(AcOH-AcONa)	I_2		I_5		I_6	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Cl	0,12	60	(-)	92	(-)	6	(-)	2	(+)
	0,3	95	(32)	83	(92)	14	(8)	2	(-)
	1	98	(51)	74	(85)	23	(15)	3	(2)
	2	99	(64)	59	(76)	38	(22)	3	(4)
	4	100	(79)	34	(65)	60	(31)	6	(2)
	8	100	(91)	12	(46)	76	(42)	5	(1)
	24	100	(98)	4	(28)	96	(66)	0	(0)
Br	0,12	40	(-)	97	(-)	3	(-)	-	(0)
	0,3	90	(94)	95	(80,5)	5	(19,5)	0,5	(0)
	1	97	(100)	87	(61)	12,5	(39)	1,5	(0)
	2	98,5	(100)	78,5	(24)	18	(76)	2	(0)
	4	100	(100)	68	(8)	30	(92)	2	(0)
	8	100	(100)	52	(1)	46	(99)	1	(0)
	24	100	(100)	10	(0)	90	(100)	0	(0)
OAc	0,3	15	(0)*	98	(0)	2	(0)	-	(0)
	1	20	(0)	91	(0)	9	(0)	-	(0)
	2	26	(0)	87	(0)	13	(0)	-	(0)
	4	33	(0)	75	(0)	25	(0)	-	(0)
	8	45	(0)	61	(0)	38	(0)	1	(0)
	24	55	(0)	23	(0)	73	(0)	4	(0)

* probablement dû à ce que la présence de NaOAc diminue très fortement la solubilité de $Cu(OAc)_2$.

Conditions expérimentales : (a) $T = 80^{\circ}C$; $AcOH = 20 \text{ cm}^3$;

$CuX'_2 = 1 \text{ mmole}$; $\left[(\pi \text{ allyl})PdCl \right]_2 = 0,3 \text{ mmole}$.

(b) $a + NaOAc = 1 \text{ mmole}$



Tableau V : Réactivité du complexe dibromo palladié $I_{\pi}Br$ sur CuX'_2 .

X'	Temps de séjour (h)	Taux de conversion %		Produits formés (%)					
		AcOH	(AcOH-AcONa)	I_2		I_5		I_6	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Cl	0,12	60	(55)	98	(88)	1	(11,5)	0	(0)
	0,3	97	(70)	93	(81)	7	(11,8)	0	(0)
	1	99	(80)	79,5	(52)	26	(42)	0,5	(5)
	2	100	(95)	63	(26)	35	(67)	2	(6)
	4	100	(100)	40	(15)	47	(75)	13	(10)
	8	100	(100)	32	(7)	54	(86)	14	(6)
	24	100	(100)	0	(0)	98	(99)	1	(0)
Br	0,30	25	(60)	40*	(10)*	32	(75)	0	(15)
	1	40	(75)	31	(0)	45	(80)	0	(20)
	2	44	(85)	24	(0)	51	(89)	0	(8)
	4	50	(95)	15	(0)	61	(94)	0	(6)
	8	55	(100)	7	(0)	87	(98)	0	(6)
	24	70	(100)	2	(0)	88	(98)	0	(1)
OAc	8	3	(0)	0		80		X = 20*	
	24	10	(0)	0		95		X = 5	

* Le produit obtenu est le composé bromé I'_2 ; X produit non identifié

Conditions expérimentales : (a) T = 80°C ; AcOH = 20 cm³ ;
CuX'₂ = 1 mmole ; $[(\pi \text{ allyl}) PdBr]_2$ = 0,3 mmole

(b) a + NaOAc = 1 mmole



Tableau VI : Réactivité du complexe diacétato palladié $I_{\pi}OAc$
sur CuX'_2

X'	Temps de séjour (h)	Taux de conversion %		Produits formés (%)					
		AcOH	(AcOH-AcONa)	I_2		I_5		I_6	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Cl	0,12	65	(9)	95	(85)	4	(15)	-	-
	0,30	98	(15)	76	(78)	24	(22)	-	-
	1	100	(38)	51	(67)	48	(33)	-	-
	2	100	(50)	40	(50)	58	(50)	2	-
	4	100	(55)	28	(35)	68	(65)	4	-
	8	100	(70)	16	(8)	80	(92)	4	-
	24	100	(100)	0	(0)	99	(100)	1	-
Br	0,12	30	(20)	28	(50)	72	(50)	0	-
	0,30	70	(35)	27	(20)	73	(80)	-	-
	1	90	(55)	19	(10)	81	(90)	-	-
	2	93	(65)	12	(5)	88	(95)	-	-
	4	95	(75)	5	(3)	94	(97)	-	-
	8	96	(82)	0	(0)	99	(100)	-	-
	24	100	(100)	0	(0)	100	(100)	-	-
OAc	0,30	7	(0)	0		100		0	-
	1	20	(0)	0		100		-	-
	2	50	(0)	0		100		-	-
	4	78	(0)	0		100		-	-
	8	95	(0)	0		100		-	-

Conditions expérimentales : (a) $T = 80^{\circ}C$; $AcOH = 20 \text{ cm}^3$;
 $CuX'_2 = 1 \text{ mole}$; $\left[(\pi\text{-allyl})PdOAc \right]_2 = 0,3 \text{ mmole}$

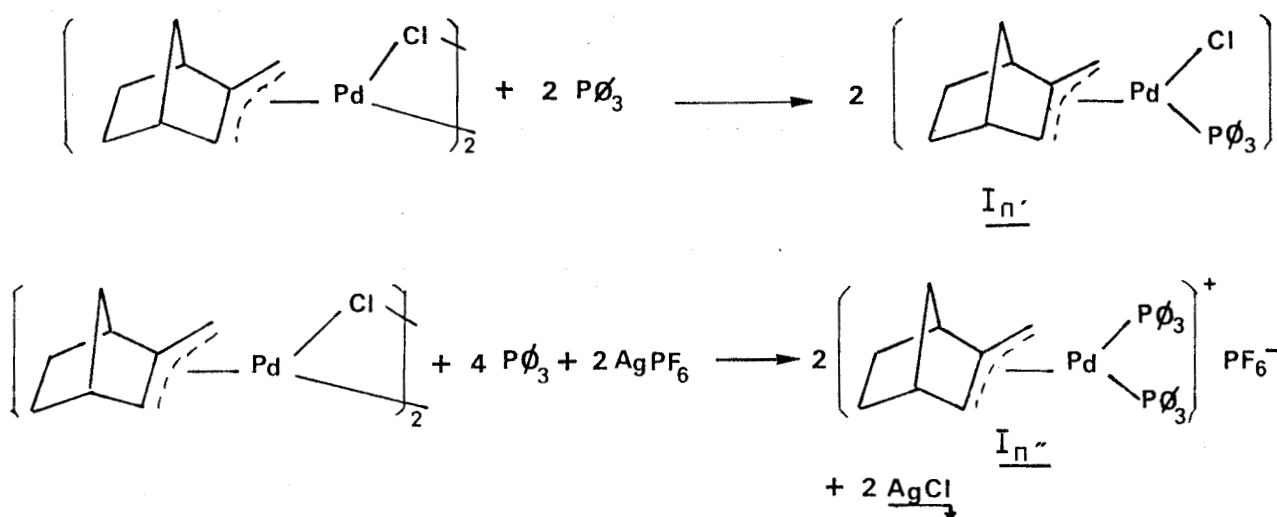
(b) $a + NaOAc = 1 \text{ mmole}$



Pour étayer cette hypothèse, on a fait réagir le complexe $I_{\pi} Cl$ avec $CuBr_2$ dans l'acide acétique. La réaction a été très rapidement arrêtée par addition d'eau, le milieu réactionnel étant ensuite soumis à une extraction au dichlorométhane. L'analyse CPV de la phase organique correspondante montre que moins de 10% du complexe initial s'est décomposé pour donner I_2 . En revanche, une chromatographie sur couche mince de gel de silice (éluant benzène 55% dichlorométhane 45%) révèle la transformation quasi totale de $I_{\pi} Cl$ ($R_f = 0,29$) en $I_{\pi} Br$ ($R_f = 0,64$). Le même traitement par $Cu(OAc)_2$ de $I_{\pi} Cl$ n'a, par contre, pas permis de mettre en évidence la formation de $I_{\pi} OAc$ même après un assez long temps de séjour (et donc une décomposition importante de $I_{\pi} Cl$). Finalement, il ressort donc que l'échange métathétique se fait tout aussi bien avec $CuBr_2$ dans l'acide acétique qu'avec une solution de $LiBr$ dans l'acétone.

2) Réactivité de complexes π allyliques phosphinés

Les complexes π allyliques phosphinés monomères I'_{π} , et I''_{π} ont été synthétisés par action de la triphénylphosphine⁽⁴⁵⁾ ou de $AgPF_6$ ⁽⁴⁶⁾ en présence de $P\phi_3$ sur $I_{\pi} Cl$ avant d'être isolés et identifiés d'après leurs spectres et microanalyses.



(45) J. Powell, S.D. Robinson et B.L. Shaw, *Chem. Commun.* 78, (1965)

(46) S.A. Godelski, K.B. Gundlach, H.Y. Ho, E. Keinan et F. Frolow, *Organometallics*, **3**, 21, (1984)

H. Kurosowa, T. Majima et N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6996, (1980)

Tableau VII : Action de CuCl_2 sur les complexes I'_{π} et I''_{π} en milieu acétique

SUBSTRAT	REACTIF	TEMPS	%	PRODUITS %		
				I_2	I_5	I_6
I'_{π}	CuCl_2	10 mn	65	85,6	14,3	-
		20 mn	75	80	19,5	-
		1 h	98	66,6	32,5	0,8
		2 h	99	58	39	1,5
		5 h	100	49	50	1
		8 h	100	42,9	57	-
		24 h	100	12	88	-
I''_{π}	CuCl_2	10 mn	90	90	10	-
		20 mn	98	88	12	
		1 h	99	85	15	
		4 h	100	84	16	
		24 h	100	55	45	

Conditions expérimentales : $T = 80^{\circ}\text{C}$; $\text{AcOH} = 20 \text{ cm}^3$;
 $\text{CuCl}_2 = 1 \text{ mmole}$; $\text{I}'_{\pi} = 0,2 \text{ mmole}$; $\text{I}''_{\pi} = 0,2 \text{ mmole}$.



Le fait qu'ils se décomposent initialement dans l'acide acétique en présence d'une quantité stoechiométrique de CuCl_2 de façon similaire à I_{π}Cl (comparer tableaux VII et IV), alors qu'ils ne possèdent pas d'atomes chlorés "pontant" constitue une autre preuve de la non participation de ceux-ci à la réaction de décomposition et plaide encore en faveur d'un échange métathétique.

La faible vitesse de formation de l'ester I_6 observée en particulier lors de la décomposition de I_{π}'' est due au fait que le Pd^{II} catalyse la réaction d'échange allylique chlorure-acétate (cf chapitre II paragraphe VI); or au cours de la décomposition de I_{π}' ou I_{π}'' se forme un composé insoluble identifié comme étant le bis triphényl phosphine tétrachlororodipalladium qui est inactif vis à vis de la réaction d'échange.

3) Interprétation des résultats concernant la réactivité des bis (π allylnorcamphane) dihalogéno ou diacétatodipalladium

La plupart des résultats expérimentaux figurants dans les tableaux IV, V et VI s'interprètent facilement en faisant appel à une réaction d'échange métathétique suivie d'une destabilisation du complexe π allylique par le chlorure cuivrique⁽⁴⁷⁾. La coupure de la liaison palladium-carbone, se produit ensuite avec formation d'un ion carbonium⁽⁴⁸⁾ qui fait l'objet de la part du chlorure d'une attaque exo connue pour être favorisée dans les systèmes bicyclo (2.2.1) heptane⁽³⁴⁾.

Cette attaque exo est d'ailleurs d'autant plus

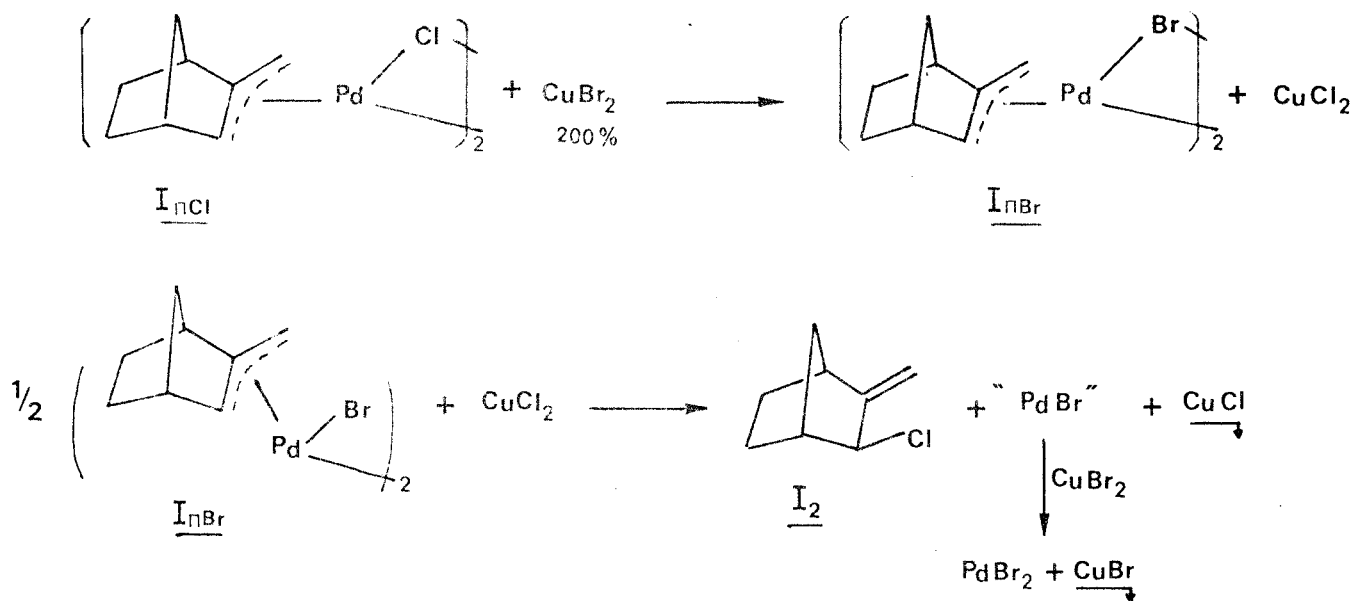
(47) R.A. Budnik et J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 116, C₃ (1976)

(48) J.E. Bäckvall et R.E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 393 (1980)

(34) *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, vol. II, 2ème ed.

Elsevier Publishing Company, 1969, P. 162

vraisemblable que l'on peut admettre que le palladium occupe une position endo dans le complexe π allylique intermédiaire et que par suite de la gêne stérique une attaque endo ne peut avoir lieu.



De plus, comme il se forme uniquement l'oléfine chlorée et non la bromée ceci indique que CuCl_2 est beaucoup plus réactif que CuBr_2 par ailleurs en grand excès. Une confirmation nous en est d'ailleurs donnée par le fait que la vitesse de décomposition du complexe $I_{\pi\text{Cl}}$ par CuCl_2 est nettement plus élevée que celle relative à l'attaque de CuBr_2 sur $I_{\pi\text{Br}}$ (cf tableaux IV et V).

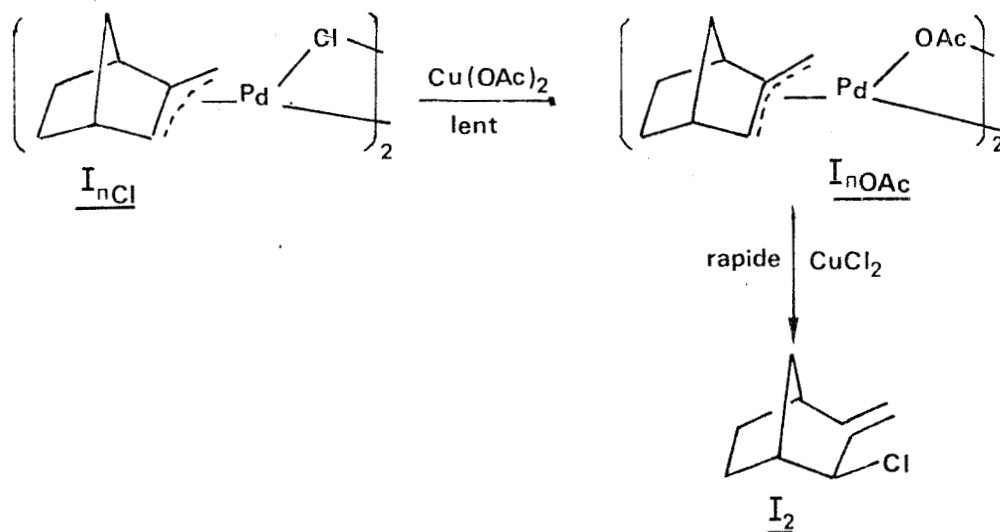
La faible réactivité de l'acétate cuivrique face au bis (π allylnorcamphane) dihalogénéodipalladium $I_{\pi\text{Cl}}$ ou $I_{\pi\text{Br}}$ et le non isolement chromatographique sur couche mince du com-

* La position endo du Pd dans $I_{\pi\text{Cl}}$ n'a pas été prouvée mais Trost⁽⁴⁰⁾ a montré qu'il occupait bien cette configuration dans divers complexes π allyliques obtenus à partir d'alcènes bicycliques voisins du norcamphène : α pinène, éthylidène norpinane, et nous avons pu confirmer ce fait dans le cas des fenchnes (chap.V, paragraphe II-1), cependant une publication très récente^(46a) semble contredire totalement cette allégation.

(40) B.M.Trost, P.E.Strege, L.Weber, T.J.Fullerton et T.J.Dietsche
J.Am.Chem.Soc., 100, 3407 (1978)

(46)a, S.A.Godleski, K.B.Gundlach, H.Y.Ho, E.Keinan et F.Frolow
Organometallics, 3, 21, (1984)

plexe diacétato $I_{\pi} OAc$ correspondant, peut s'expliquer par une lente réaction d'échange métathétique entre le groupe acétate et l'halogénure de $I_{\pi} Cl$ ou $I_{\pi} Br$ suivie d'une attaque beaucoup plus rapide de CuX'_{2} ($X' = Cl$ ou Br) sur le complexe $I_{\pi} OAc$ formé transitoirement.



Le fait que $Cu(OAc)_2$ ne réagisse que très lentement sur le complexe $I_{\pi} OAc$ et non directement sur $I_{\pi} Cl$ et $I_{\pi} Br$ signifie sans doute que l'exo-acétoxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane I_5 produit final de la décomposition des bis (π allyl-norcamphane) dihalogénodipalladium en présence de sel cuivrique en milieu acétique, ne peut provenir que d'un échange entre l'halogénure de I_2 et des groupements "acétates". On peut penser que cette réaction d'échange allylique est probablement catalysée par des sels de palladium^{II(49)} provenant de la réoxydation par les sels cuivriques de composés palladiés mono ou zérovalents engendrés lors de la décomposition des complexes initiaux précités.

(49) D.G. Brady, *Chem. Commun.*, 434 (1970)

VI - REACTION D'ECHANGE ALLYLIQUE CHLORURE ACETATE CATALYSEE PAR LE COUPLE Pd^{II}-Cu^{II} EN MILIEU ACETIQUE

La réaction d'échange allylique qui suit la décomposition des π allylpalladium, s'effectuant dans un milieu dont la composition ne peut être connue avec précision, nous avons étudié le comportement du dérivé chloré I_2 dans divers milieux standardisés dont la composition est proche de celle correspondant à la décomposition des complexes π allyliques palladiés précités.

1) Influence de la nature des réactifs

Le tableau VIII indique l'évolution de la teneur des différents composés au cours du temps lorsque I_2 est traité à 80°C dans l'acide acétique en présence de NaOAc, CuX_2 et PdX_2 (X = Cl ou OAc) susceptibles de se trouver dans le milieu résultant de la décomposition de $I_{\pi}Cl$.

Il montre en outre que :

- le Pd^{II} catalyse effectivement la réaction d'échange, à condition de lui associer obligatoirement un sel cuivrique comme cocatalyseur, puisqu'en la seule présence de Pd^{II} ou Cu^{II} les vitesses de transformation restent toujours très faibles (cf tableau VIII n° 4, 6) alors qu'avec le couple Pd^{II} (cata) Cu^{II} leurs valeurs sont beaucoup plus élevées et tendent vers celles observées lors de la décomposition des complexes de type $I_{\pi}Cl$ (comparer tableaux II et VIII).

- lorsque le milieu réactionnel renferme des ions OAc⁻, seuls se forment les acétates insaturés I_5 et I_6 alors qu'en leur absence (couple PdCl₂-CuCl₂), on note outre la formation de I_5 et I_6 celle de l'ester saturé I_3 et de polymères non identifiés (cf tableau VIII n° 10). Ces produits probablement issus de réactions secondaires de transfert d'hydrogène, de polymérisation et d'acétoxylation, non observés lors de la décomposition des complexes π allyliques en présence

Tableau VIII : Réactivité du composé chloré I_2 dans différents milieux acétiques

N°	Réactif	Concentration	Temps	Produits %			
				I_2	I_3	I_5	I_6
1			8 h	98	-	1,9	
			24 h	95	-	5	
2	NaOAc	0,1 M	24 h	95	-	5	
3	$Cu(OAc)_2$	0,093 M	24 h	94	-	6	
4	$CuCl_2$	0,093 M	8 h	95	-	4,9	
			24 h	87	-	13	
5	$PdCl_2$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ M	24 h	80	-	20	
6	$PdCl_2$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ M	8 h	94	-	6	
	NaOAc	0,1 M	24 h	85	-	15	
7	$Pd(OAc)_2$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ M	8 h	92,5	-	7,5	
	NaOAc	0,1 M	24 h	82,5	-	17	
8	$Pd(OAc)_2$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ M	1 h	93,3	-	4,2	2,5
			2 h	82,3	-	15,3	2,4
			4 h	46,0	-	49,0	4,9
	$Cu(OAc)_2$	0,093 M	6 h	31,5	-	64,3	4,1
			8 h	14,0	-	82,0	3,9
			24 h	0,5	-	99,5	0

.../...

Tableau VIII : suite

N°	Réactif	Concentration	Temps	Produits %			
				I ₂	I ₃	I ₅	I ₆
9	PdCl ₂	5,6.10 ⁻³ M	1 h	93	-	6,5	0,3
			2 h	82,3	-	15,8	1
			4 h	56,3	-	40,6	3
	Cu(OAc) ₂	0,093 M	6 h	40	-	57,5	2,5
			8 h	28	-	70	1,9
			24 h	2	-	98	0
10	PdCl ₂	5,6.10 ⁻³ M	1 h	84,1			
			2 h	75,1	10,4	7	
			4 h	68	12,6	9,8	
	CuCl ₂	0,093 M	6 h	57	14,7	14,7	
			8 h	45	17,5	25	
			24 h	23	21	38,6	
11	PdCl ₂	5,6.10 ⁻³ M	1 h	85,7	0	14	0
			2 h	71,2	-	28	0,8
	CuCl ₂	0,093 M	4 h	43,3	-	55,4	1,3
			6 h	29	-	68	2,7
	NaOAc	0,120 M	8 h	22,8	-	74	3
			24 h	5	-	94,6	0
12	Pd(OAc) ₂	5,6.10 ⁻³ M	1 h	68,1	0	28,4	3,5
			2 h	44,7	-	50,7	4,6
	CuCl ₂	0,046 M	4 h	29,3	-	66	4,6
			6 h	21,6	-	73,8	4,6
	Cu(OAc) ₂	0,046 M	8 h	16,4	-	79,6	4
			24 h	4	-	95	0,6

.../...

Tableau VIII : suite

N°	Réactif	Concentration	Temps	Produits %			
				<u>I₂</u>	<u>I₃</u>	<u>I₅</u>	<u>I₆</u>
13	Pd(OAc) ₂	5,6.10 ⁻³ M	1 h	62,5	0	34,2	3,2
			2 h	38,2	-	57	4,7
	CuCl ₂	6 10 ⁻³ M	4 h	22,7	-	72,3	4,9
			8 h	12	-	84,1	3,9
	Cu(OAc) ₂	0,086 M	24 h	2,6	-	97	0,3

Conditions expérimentales : T = 80°C ; AcOH = 20 cm³ ; I₂ = 1,5 mmole.

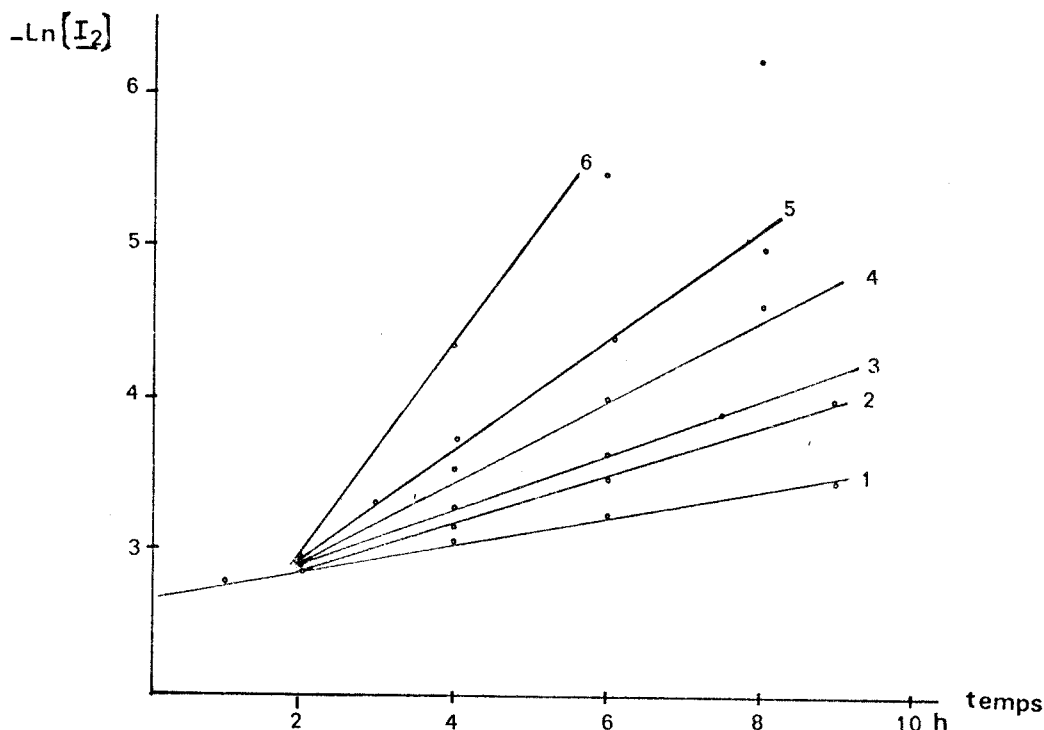


Figure 7 : Variation de $-\text{Log} [I_2]$ en fonction du temps

Conditions expérimentales : $\text{AcOH} = 20 \text{ cm}^3$; $I_2 = 1,5 \text{ mmole}$; $T = 80^\circ\text{C}$

- (1) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- (2) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,025 \text{ M}$
- (3) $\left\{ \text{PdCl}_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,046 \text{ M}$
- (4) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,093 \text{ M}$
- (5) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,093 \text{ M}$
- (6) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 16,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,093 \text{ M}$

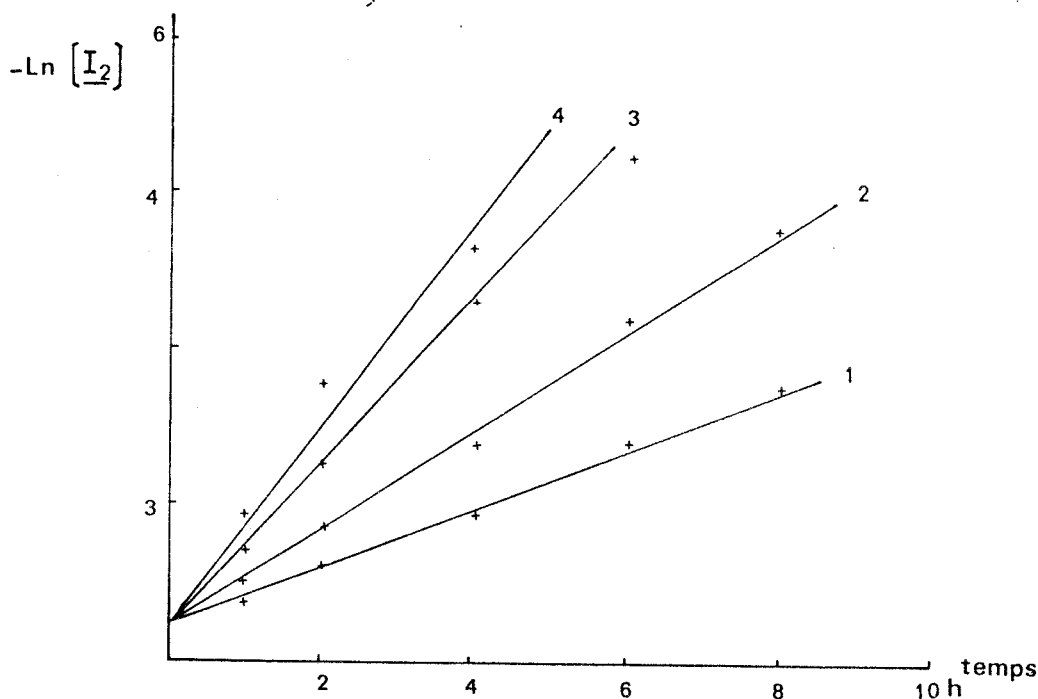


Figure 8 : Variation de $-\text{Log} [I_2]$ en fonction du temps

Conditions expérimentales : $\text{AcOH} = 20 \text{ cm}^3$, $I_2 = 1,5 \text{ mmole}$; $T = 80^\circ\text{C}$

- (1) $\left\{ \text{PdCl}_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{CuCl}_2 \right\} = 0,093 \text{ M}$
- (2) $\left\{ \text{PdCl}_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{CuCl}_2 \right\} = 0,093 \text{ M}$; $\left\{ \text{NaOAc} \right\} = 0,122 \text{ M}$
- (3) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{CuCl}_2 \right\} = 0,070 \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,023 \text{ M}$
- (4) $\left\{ \text{Pd}(\text{OAc})_2 \right\} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\left\{ \text{CuCl}_2 \right\} = 0,046 \text{ M}$; $\left\{ \text{Cu}(\text{OAc})_2 \right\} = 0,046 \text{ M}$



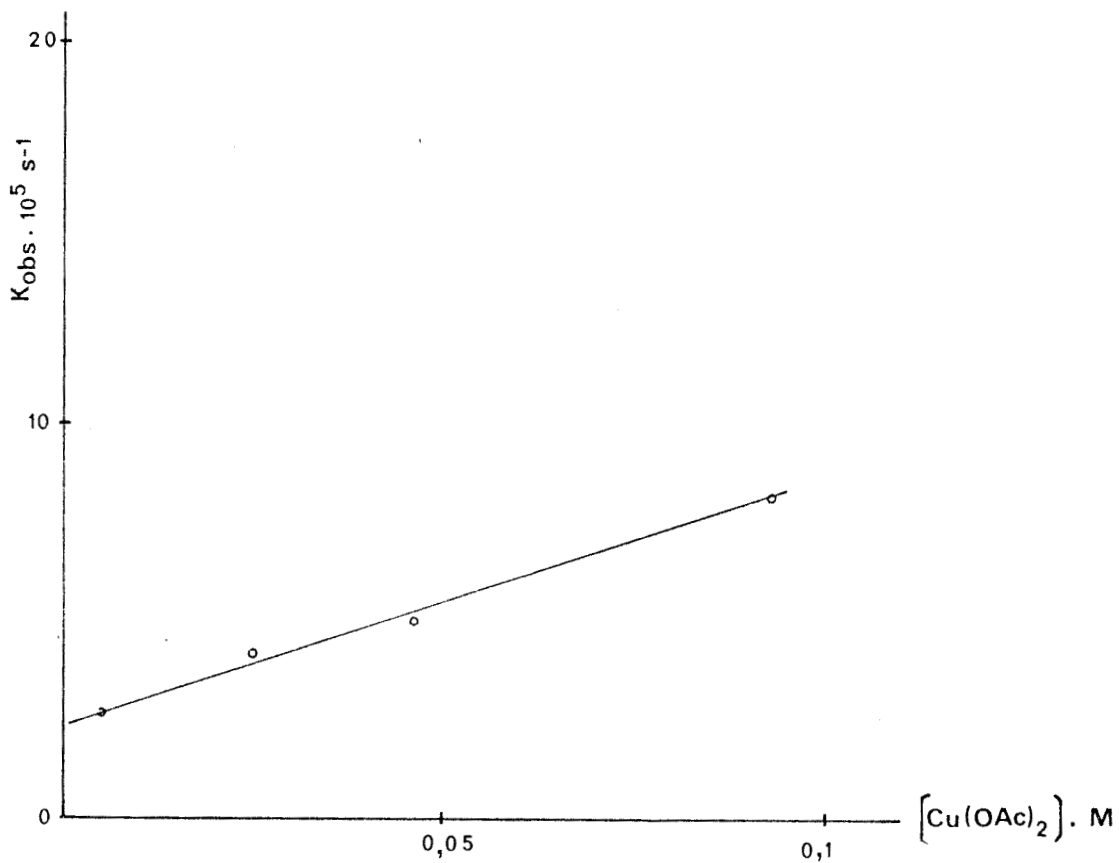


Figure 9 : Variation de k_{obs} en fonction de $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$;
 $[\text{Pd}^{\text{II}}] = \text{cte} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

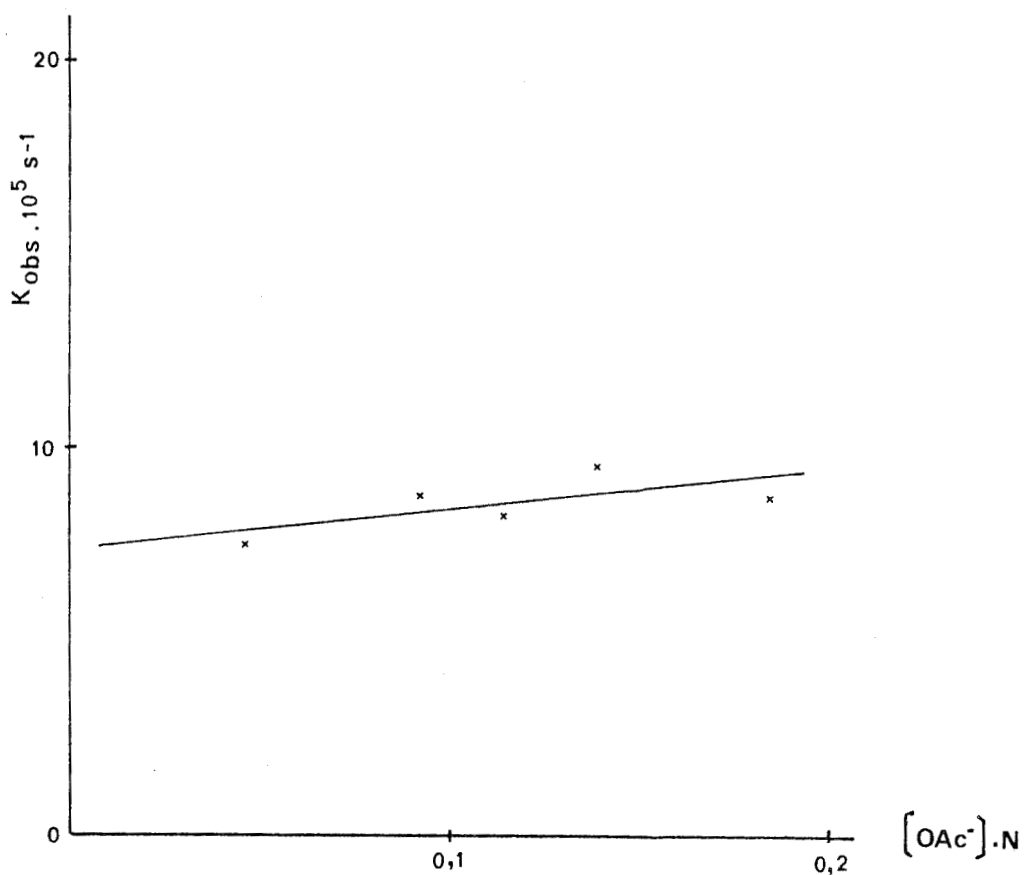


Figure 10 : Variation de k_{obs} en fonction de $[\text{OAc}^-]$:
 $[\text{Cu}^{\text{II}}] = \text{cte} = 0,093 \text{ M}$; $[\text{Pd}^{\text{II}}] = \text{cte} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



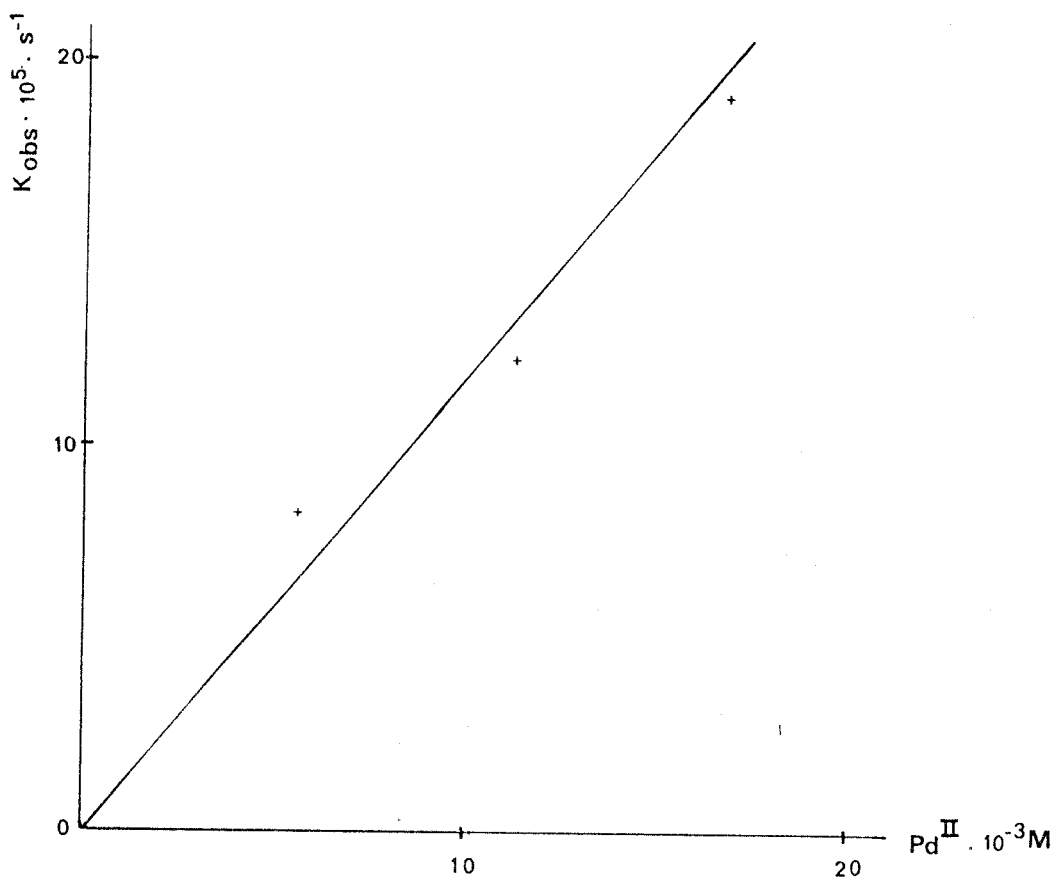


Figure 11 : Variation de k_{obs} en fonction de $[\text{Pd}^{\text{II}}]$;
 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] = \text{cte} = 0,093 \text{ M}$



Tableau IX : Valeur de la constante de vitesse k_{obs} à différentes concentrations en Pd^{II} et Cu^{II}

Concentration en réactifs Mole/l					Constante de vitesse
PdCl_2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	NaOAc	$k_{\text{obs}} \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,093	0	6,33
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,006	0	2,62
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,025	0	4,16
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,093	0	9,86
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,093	0	17,2
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,046	0,046	0	8,7
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,070	0	9,5
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,036	0,057	0	8,15
0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,070	0,023	0	7,5
$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0	0,046	0	5,2
$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,093	0	0,122	4,48
$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,1	0	0,122	3,40
$5,6 \cdot 10^{-3}$	0	0,093	0	0,122	6,85

Conditions expérimentales : $T = 80^\circ\text{C}$; $\text{AcOH} = 20 \text{ cm}^3$;

$$\underline{I_2} = 1,5 \text{ mmole}$$



de CuCl_2 , peuvent éventuellement s'expliquer par une augmentation de l'acidité du milieu réactionnel (50) (51)



En revanche, cette réaction d'acétoxylation est très limitée lors de l'attaque de I_2 par CuCl_2 puisque dans ces conditions, la concentration en Pd^{II} (stoechiométrique par rapport à I_2) est beaucoup plus importante que celle de CuCl_2 , la plus grande partie du chlorure cuivrique étant en effet consommée pour décomposer le complexe I_2 et réoxyder le Pd^0 .

2) Influence de la concentration en réactifs sur l'échange allylique "Cl-OAc"

En considérant l'évolution de la concentration en composé I_2 au cours du temps, nous pouvons définir une constante de vitesse expérimentale K_{obs} telle que :

$$v = - \frac{d \left[\text{I}_2 \right]}{dt} = K_{\text{obs}} \left[\text{I}_2 \right]^n$$

Sur les figures 7 et 8 sont ainsi tracées les courbes $-\ln \left[\text{I}_2 \right] = f(t)$ pour différentes concentrations en Pd^{II} et Cu^{II} , en présence ou non d'ions Cl^- .

En présence d'ions Cl^- ($\text{CuCl}_2 + \text{Cu}(\text{OAc})_2$ ou NaOAc) la réaction est d'ordre global un par rapport à I_2 (cf figure 8), puisque celles-ci sont initialement des droites. Alors qu'en leur absence ($\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2$) quelles que soient les concentrations en $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, la réaction présente une phase d'initiation d'une durée moyenne de 2 h à la suite de laquelle l'évolution est telle que le graphe $\ln \left[\text{I}_2 \right] = f(t)$ devient à nouveau linéaire (cf fig. 7).

(50) W.C. Baird Jr, J.H. Surridge et M. Buza, *J. Org. Chem.*, **36**, 3324 (1971)

(51) A. Heumann et B. Waegell, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 275 (1977)

A partir des valeurs de K_{obs} (cf tableau IX) calculées à l'aide des figures 7 et 8, on constate que cette constante globale de vitesse est directement proportionnelle à la concentration en Pd^{II} (cf fig 11) et qu'elle varie linéairement avec $Cu(OAc)_2$ (cf fig. 9) tout en n'étant que peu dépendante de la teneur en ions OAc^- et Cl^- quand on opère en présence d'une quantité de Cu^{II} ($CuCl_2 + Cu(OAc)_2$) constante (cf fig. 10).

3) Discussion des résultats concernant l'échange allylique "Cl-OAc"

Les réactions d'échange vinylique ou dans une moindre mesure allylique, catalysées par le Pd^{II} ont été abondamment étudiées (52) à (55) et il semble communément admis que ces réactions procèdent d'abord par acétoxy-palladation suivie d'une élimination du métal et du groupement échangé, sans faire appel au Cu^{II} ou à d'autres oxydants puisqu'il n'y a pas globalement réaction d'oxydation.

Ainsi dans le cas du propionate d'allyle un schéma réactionnel impliquant la migration de la double liaison le long de la chaîne carbonée a été proposé⁽⁵⁶⁾. Appliqué à notre système un mécanisme similaire pourrait facilement expliquer la formation de l'ester insaturé I_6 , qui évoluerait ensuite vers I_5 par le biais d'une réaction d'isomérisation de mécanisme identique.

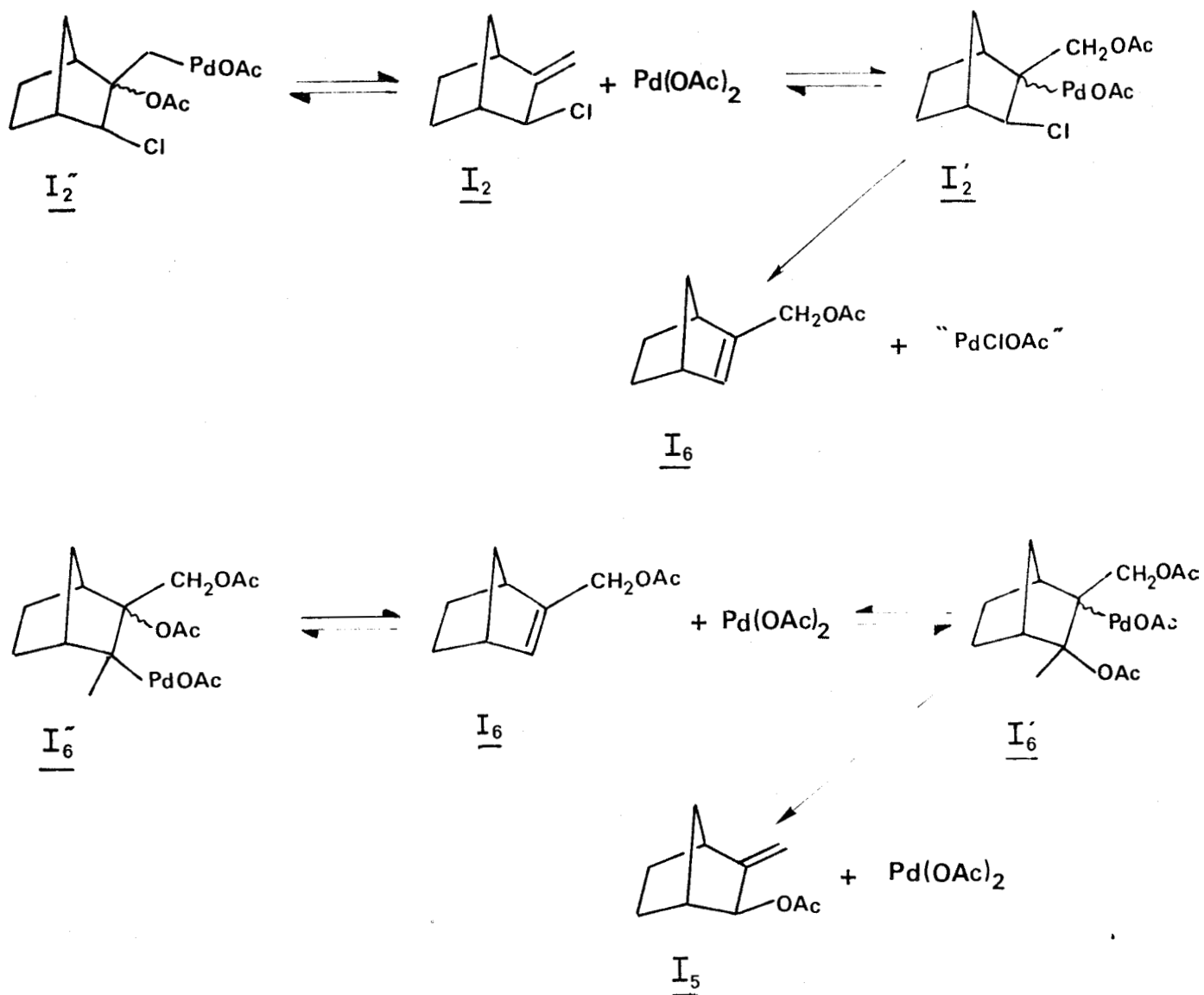
(52) E.W. Stern, M.L. Spector et H.P. Leftin, *J. Catal.* 6, 152, (1966)

(53) C.F. Kohll et R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 481 (1968)

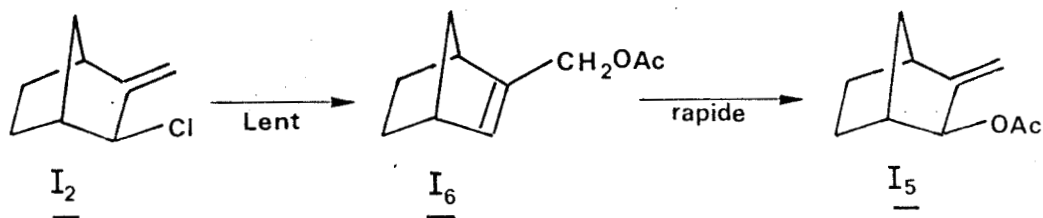
(54) P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 7911 (1972)

(55) P.M. Henry, *Acc. Chem. Res.* 6, 16 (1973)

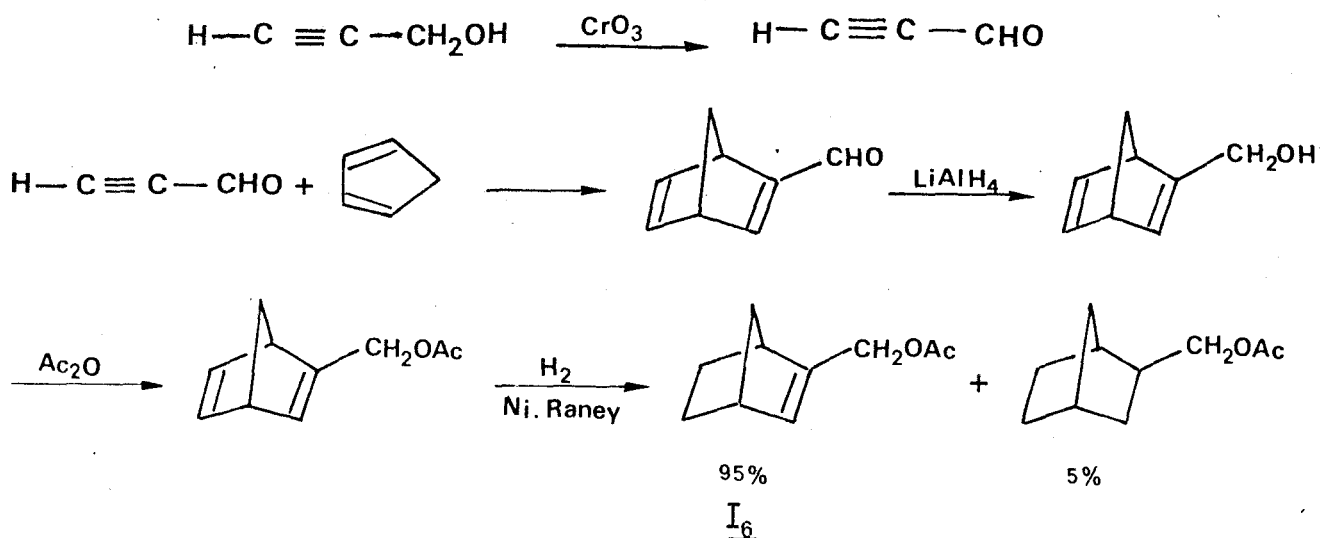
(56) P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1527 (1972)



Comme la teneur en ester $\underline{I_6}$ (conférer tableau VIII) est toujours très faible ($< 5\%$), celui-ci n'est donc un intermédiaire réactionnel que si la réaction d'échange est l'étape lente du processus, l'isomérisation étant au contraire rapide.



Pour confirmer ce fait, l'acétoxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-2, $\underline{I_6}$ a donc été synthétisé à partir de l'alcool propargylique et du cyclopentadiène suivant le cycle réactionnel schématisé ci-dessous.



Le composé I₆ ainsi obtenu est traité, après purification par CPV préparative, à 80°C dans l'acide acétique par la combinaison "Pd(OAc)₂-CuCl₂-Cu(OAc)₂" à des concentrations identiques à celles utilisées lors des réactions d'échange. On constate qu'il évolue effectivement vers le produit final I₅ mais à une vitesse nettement inférieure à celle de la réaction globale d'échange I₂ → I₅ (comparer tableau X et tableau VIII).

Tableau X : Réactivité de l'acétate I₆ en milieu acétique

Produits %	Temps				
	1h	2h	4h	6h	8h
<u>I₆</u>	92,9	82,5	62	49	42
<u>I₅</u>	3,9	12	27	31	42
<u>I₂</u>	3	5,5	10	20	16

Conditions expérimentales : T=80°C; AcOH=20 cm³; I₆=1,5 mmole
 PdCl₂ = 5,6.10⁻³ M; CuCl₂ = 0,046 M; Cu(OAc)₂ = 0,046 M

Le mécanisme faisant appel aux réactions "d'acétoxy-palladation-dépalladation" pour le passage "I₂ → I₅" est donc probablement à écarter, d'autant qu'il devrait théoriquement conduire à un mélange à l'équilibre des produits I₅ et I₆

et qu'il supposerait en plus que ce dernier composé pourtant stériquement plus encombré que I_2 réagirait plus vite que lui. Enfin l'acétoxy-palladation de I_2 devrait se faire plutôt selon une orientation de type Markovnikov⁽²¹⁾ qui conduirait au composé I''_2 et ne permettrait donc pas l'obtention de I_6 .

Compte tenu de ces constatations, on pourrait envisager l'intervention d'un complexe π allylique palladié de type $I_{\pi}Cl$, puisque I_2 est susceptible de réagir avec le Pd^{II} pour donner le complexe $I_{\pi}Cl$ (cf page 36). Cependant en milieu oxydant (Cu^{II}) cette réaction doit être très limitée puisqu'elle est connue comme s'effectuant généralement en milieu réducteur⁽⁵⁷⁾. Et finalement, cette possibilité doit elle aussi être rejetée étant donné que le dimère chloropalladié, $I_{\pi}Cl$ se décompose très rapidement en milieu acétique en présence de CuX_2 ($X = Cl$ ou OAc) pour donner précisément I_2 , alors que son homologue acétatopalladié n'est que très lentement attaqué par $Cu(OAc)_2$ (cf tableau VI).

Ces deux possibilités étant éliminées, il n'est pas interdit d'avancer un mécanisme faisant intervenir un complexe π oléfinique palladié destabilisé par la présence de $CuCl_2$.

Cette hypothèse est étayée par le fait :

- que l'addition de trace de $CuCl_2$ à un milieu ne renfermant que $Cu(OAc)_2$ modifie totalement le cours de la réaction puisque la phase d'initiation disparaît (comparer fig. 7 et 8).

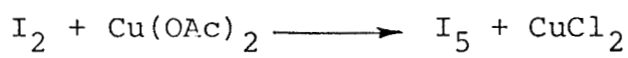
- qu'à concentration en Cu^{II} constante et en présence d'ions OAc^- l'influence de la teneur en ions Cl^- sur la vitesse initiale est mineure.

- que les valeurs de k_{obs} pour des concentrations identiques en Cu^{II} total sont voisines en présence ou non de Cl^- . Ceci mène à penser que $CuCl_2$ joue le rôle de cocatalyseur dans

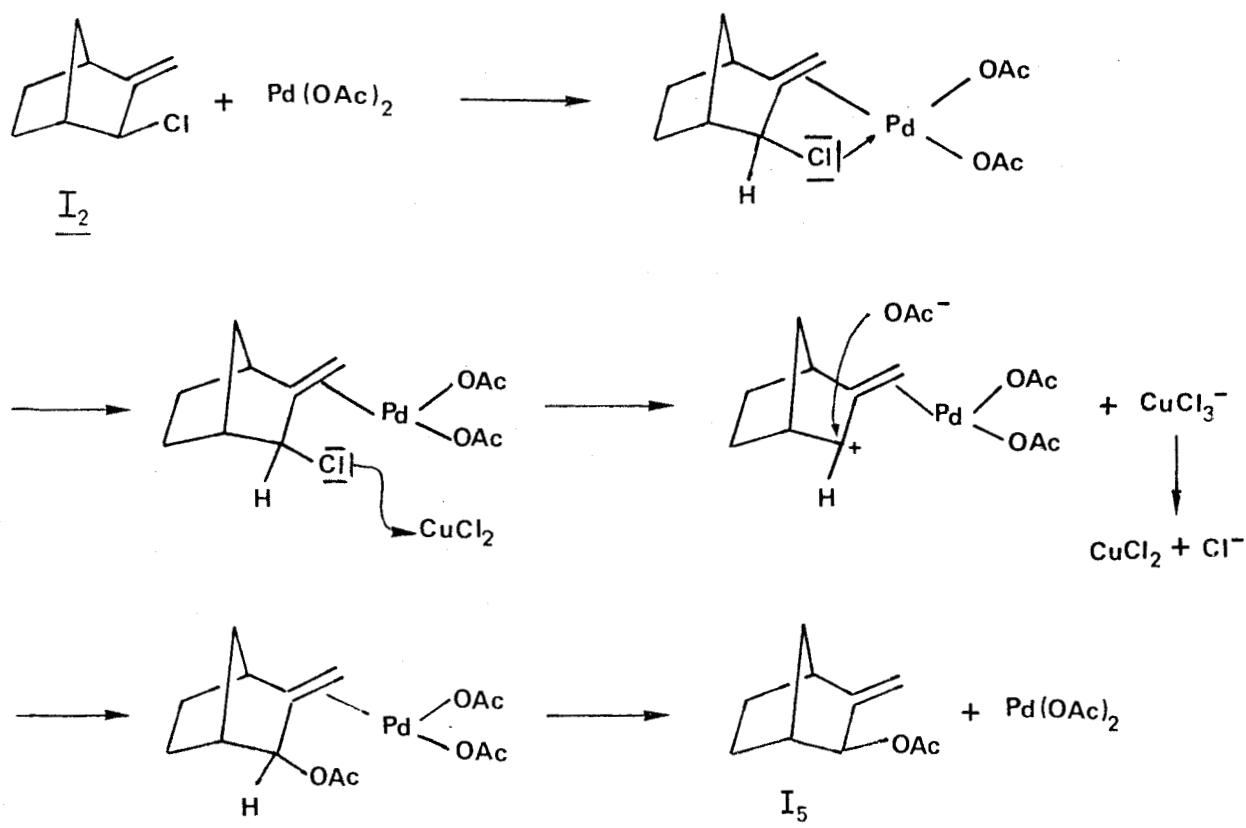
(21) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. C. Young. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2054 (1968)

(57) W. T. Dent, P. Long et A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* p. 1585 (1964)
M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai et Y. Ishii, *chem. Commun.* p. 396 (1969).

cette réaction d'échange, la phase d'initiation observée en son absence correspondant en fait à sa formation lente à partir du dérivé chloré I₂ et de l'acétate cuivrique



- que le chlorure cuivrique ainsi formé permet finalement l'initiation du cycle catalytique lui même générateur de CuCl_2 . Lorsque sa concentration atteint celle du Pd^{II} , la vitesse de disparition de l'oléfine chloré I₂ se stabilise.



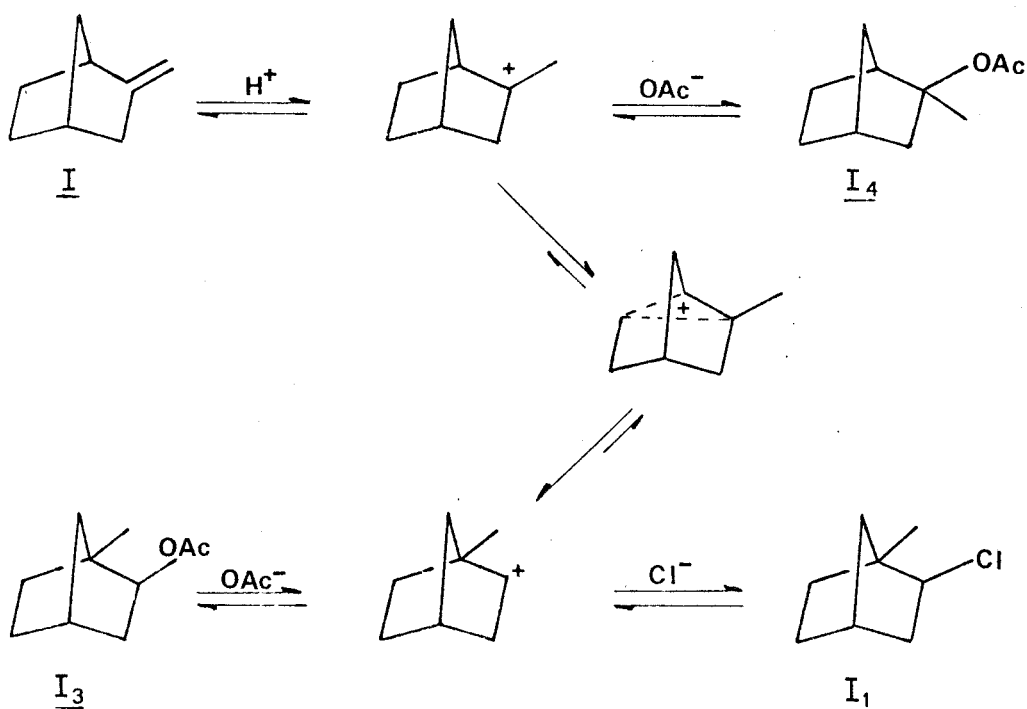
Le passage par un carbocation intermédiaire⁽⁴⁸⁾ permet en outre de rendre compte de la configuration exo de l'ester I₅, cependant qu'il pose le problème de son réarrangement très facile dans ces séries bicycliques; il s'avère toutefois qu'en milieu tamponné Cu(OAc)_2 ces réarrangements sont limités puisqu'on isole en quantité importante l'ester I₄ (cf p. 29)

(48) J.E. Bäckvall et R.E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.*,
102, 393 (1980)

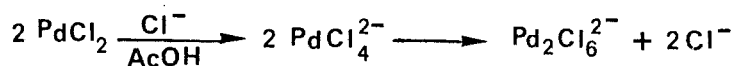
VII - INTERPRETATION DES RESULTATS CONCERNANT L'ACETOXYLATION DU NORCAMPHENE CATALYSEE PAR LE Pd^{II}

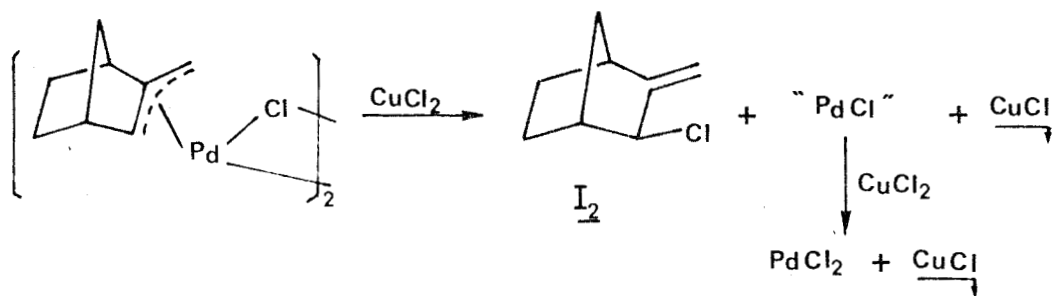
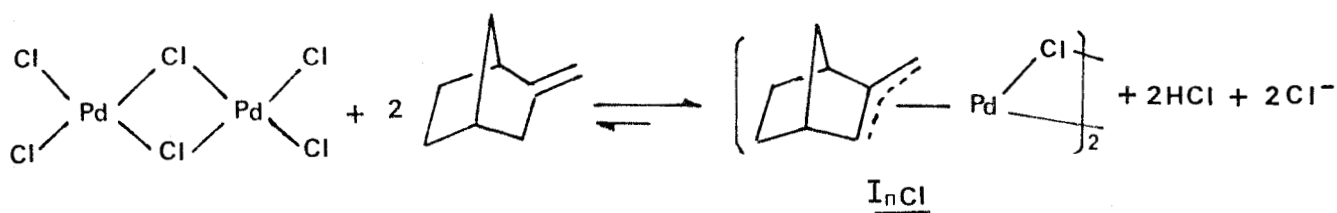
Dans l'acide acétique tamponné, en présence de "Pd^{II}(cata)-CuCl₂ (stoechiométrique)" le norcamphène s'acétoxyle selon deux voies parallèles :

- l'une minoritaire de type "Bertram Walbaum", qui pourrait être qualifiée de parasite et dans ce cas s'effectue lentement (milieu tamponné) pour donner les dérivés saturés.



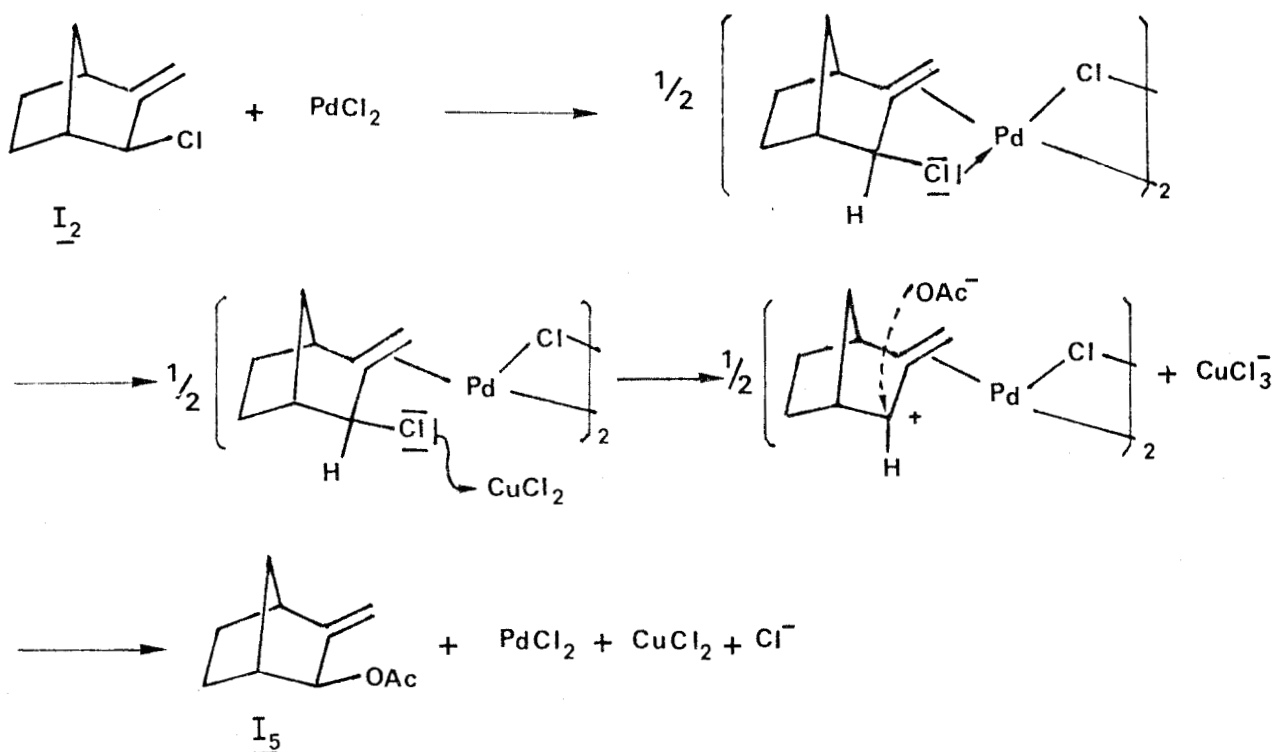
- l'autre de type "Wacker" donne d'abord l'exochloro-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, I₂ par le biais d'un intermédiaire π allylique chloré du Pd^{II} destabilisé par le chlorure cuivrique, puisqu'en milieu exempt d'ions Cl⁻ (Pd(OAc)₂-Cu(OAc)₂) la formation du bis (π allyl norcamphane) diacétatodipalladium s'effectue avec un mauvais rendement et que sa décomposition se révèle être très lente.

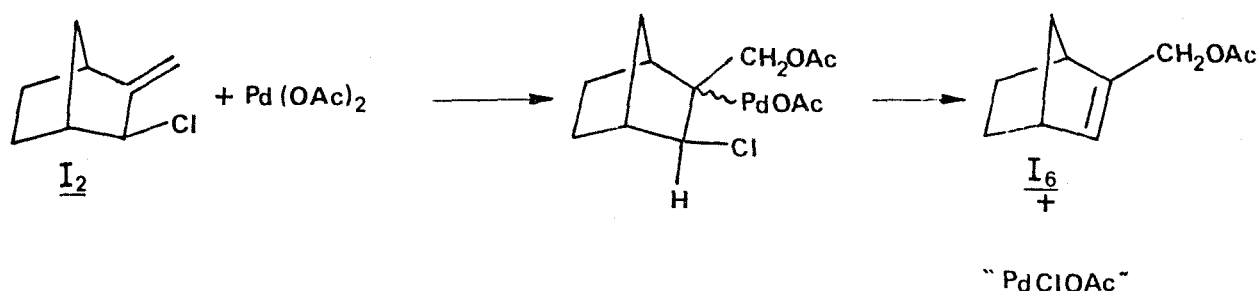




Les acétates insaturés I₅ et I₆ se forment ensuite quant à eux par simple réaction de substitution des groupes "Cl et OAc".

Cet échange dans le cas de l'ester I₅ s'effectue sans doute par formation d'un complexe π oléfinique et fait certainement intervenir un carbocation allylique dont la génération est facilitée par la présence de CuCl_2 . Par contre I₆ provient vraisemblablement d'une réaction d'acétoxy-palladation de I₂ suivie d'une dé-palladation, sa faible teneur est certainement due au fait que l'acétoxy-palladation de I₂ conduisant à I₆ est défavorisée : anti Markovnikov. L'intermédiaire I₆ s'isomérisse ensuite en I₅ par un processus identique.





Suivant l'importance relative des vitesses de ces deux voies réactionnelles les teneurs en composés finaux seront très différentes. Ainsi une faible modification des conditions expérimentales (cf tableau II n° 7 et 8) occasionne une variation de la sélectivité en ester insaturé I₅ de 44 % à 95 %.

Pour agir sur cette sélectivité on peut remarquer que la vitesse de l'acétoxylation classique est :

- limitée en milieu acétique tamponné, à telle enseigne que l'on peut isoler l'acétate I₄ en quantité importante, alors que sa formation est très fugace en milieu acide fort. Cet ester est d'ailleurs en équilibre avec l'oléfine I puisque son traitement par le couple "Pd^{II}-CuCl₂" conduit aussi aux dérivés insaturés I₂, I₅ et I₆ (cf tableau II n° 11).

- favorisée lorsque le chlorure cuivrique se trouve en quantité importante. La réaction se déroule alors en milieu fortement acide selon un mécanisme similaire à celui proposé par Heuman et Waegell pour le camphène⁽⁵¹⁾ ;

Quant à l'acétoxylation du type "Wacker" qui conduit essentiellement à la formation de l'exoacétoxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, I₅ elle prédomine lorsqu'on :

- facilite la formation du complexe π allylique intermédiaire I _{π} Cl

par la présence d'ions OAc⁻ (neutralisation d'HCl formé) et surtout celle de Cl⁻ (CuCl₂)

(51) A. Heumann et B. Waegell, *Nouv. J. Chim.*, 1, 275, (1977)

- favorise la décomposition de $I_{\pi}Cl$ qui est sensible à de fortes concentrations en $CuCl_2$ et à de faibles teneurs en OAc^- .

Etant donné l'influence contradictoire d'une augmentation des concentrations en $NaOAc$ et $CuCl_2$ sur les vitesses des deux voies réactionnelles, on conçoit bien qu'une faible modification de composition du milieu réactionnel puisse avoir une forte influence sur les vitesses et donc sur la teneur en produits finaux.

VIII - CONCLUSION

En milieu acétique tamponné, l'acétoxylation du norcamphène catalysée par les sels palladeux conduit quasi sélectivement à un acétate allylique : l'exoacétoxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane à condition d'opérer en présence de $CuCl_2$ alors que dans les mêmes conditions opératoires les oléfines bicycliques à double liaison interne donnent généralement des diesters, chloroesters ou dérivés dichlorés.

Dans cette réaction, la présence de chlorure cuivrique est essentielle, son rôle ne se limitant pas à celui de simple réoxydant du palladium zérovalent, mais il intervient aussi initialement dans la formation du complexe π allylique palladié qu'il contribue ensuite à déstabiliser donnant un chlorure allylique. Il agit enfin comme cocatalyseur à côté du palladium divalent dans la réaction d'échange allylique chlorure-acétate. Avec d'autres réoxydants du palladium tels que benzoquinone, $FeCl_3$, $Cu(OAc)_2$, la réaction n'a pas lieu ceux-ci ne remplissant pas les différents rôles tenus par $CuCl_2$ en particulier vis à vis de la décomposition du complexe π allylique.

1) Identification des catalysats

a) Obtention

Les catalysats ont été préparés par acétoxylation du norcamphène (15 g norcamphène, 0,5 g PdCl₂, 30 g CuCl₂, 20 g NaOAc dans 300 cm³ d'acide acétique à 80°) arrêtée au bout de 2 h (intermédiaires) ou 24 h (produits finaux). Après filtration, addition d'eau, extraction à l'éther, neutralisation, les produits bruts subissent un premier fractionnement par distillation sous vide sur colonne à bande tournante. Les diverses fractions sont ensuite purifiées par chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne de DEGS.

b) Identification de I₅

RMN⁽³²⁾ : (H¹, CDCl₃, SiMe₄, δ ppm)

4,85 (3H, massif, 2H méthyléniques, 1H en α du groupement acétate); 2,6 et 2,25 (2H, s, H en tête de pont), 1,9 (3H, s, CH₃ groupement acétate).

Saponification de I₅ :

3 g d'acétate I₅ sont traités par de la potasse méthanolique (2g de KOH dans $\frac{20}{20}$ cm³ de CH₃OH) à reflux pendant 1 h. Après addition d'eau et extraction à l'éther la phase organique lavée et séchée conduit à 2,6 g d'hydroxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane après évaporation du solvant.

RMN :

4,9 (2H, s, 2H méthyléniques) ; 3,75 (1H, s, H en α de l'hydroxy) ; 2,65 et 2,25 (2H, s, H en tête de pont).

Réduction de la méthylène-3 norbornanone par LiAlH₄.

A une suspension de 2 g de LiAlH₄ dans 50 cm³ d'éther

(32) W.F. Erman, *J. Org. Chem.*, 38, 765 (1978).

éthylrique anhydre, on additionne lentement 3,5 g de méthylène-3 norbornanone en solution dans 20 cm³ d'éther puis on porte à reflux pendant 2 h. Après hydrolyse par de l'eau glacée et dissolution des hydroxydes à l'acide chlorhydrique dilué la phase organique est séchée (MgSO₄) et l'éther évaporé. On obtient ainsi 3,1 g d'alcool (4% isomère exo, 96 % endo).

c) Identification de I₆

RMN⁽³²⁾ :

5,8 (1H, d, H vinylique double liaison endocyclique) ;
4,5 (2H, s, protons en α du groupement acétate) ; 2,8 (2H, b, H en tête de pont) ; 1,95 (3H, s, CH₃ groupement acétate).

Ces caractéristiques spectrales sont identiques à celles de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptène-2 préparé par synthèse (cf paragraphe IX-6).

d) Identification de I₂

2 g d'exohydroxy-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane obtenus précédemment par saponification de I₅ sont mis 1 h à reflux dans 15 cm³ d'hexane avec 2 g de ZnCl₂ dans 2 cm³ d'HCl. Après séparation de la phase organique, le traitement habituel de celle-ci (neutralisation, lavage à l'eau, séchage et évaporation du solvant) permet d'obtenir 1,2 g d'exo chloro-3 méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane fortement coloré qui est purifié par CPV préparative. Le dérivé chloré ainsi obtenu présente les mêmes caractéristiques que le produit I₂ provenant de l'acétylation du norcamphène.

RMN :

5,15 (2H, s, protons méthyléniques) ; 4,25 (1H, s, proton en α du Cl) ; 2,82 et 2,52 (2H, s, H en tête de pont).

(32) W.F. Erman, *J. Org. Chem.*, 38, 765 (1978)

e) Identification de I₁

On applique une procédure identique à celle utilisée pour I₂ partant de l'alcool résultant de la saponification de I₁

RMN :

3,65 (1H, t, H en α du Cl) ; 2,2 (1H, s, H en tête de pont) ; 1,2 (3H, s, méthyle en tête de pont).

2) Acétoxylation des oléfines

A une solution de PdCl₂ (150 mg, 0,804 mmole), CuCl₂ (7g) et NaOAc (6g) dans 60 cm³ d'acide acétique renfermant 0,5g de décane (étalon interne) placée à 80°C pendant 2 h, on ajoute 3 g (28 mmoles) de norcamphène. Des prélèvements périodiques de 1 cm³ sont extraits 2 fois par 1 cm³ de pentane, l'extrait après neutralisation (Na₂CO₃), lavage à l'eau et séchage (MgSO₄) est chromatographié (CPV) ce qui permet de déterminer l'évolution de la teneur des différents catalysats au cours du temps.

Un mode opératoire similaire est appliqué aux divers essais rapportés en tableau II.

3) Synthèse des complexes π allyliques palladiés

a) Synthèse de I _{π} Cl

A une solution homogène rouge foncé de Na₂PdCl₄ (PdCl₂ : 1,2 g, 6,8 mmoles - NaCl : 0,8 g, 13,6 mmoles) et NaOAc (1g, 12 mmoles) dans 60 cm³ d'acide acétique glacial portée à 85°C, est ajouté sous agitation 0,75 g (6,9 mmoles) de norcamphène dissous dans 10 cm³ d'acide acétique. Le mélange vire lentement au jaune pâle et un solide jaunâtre précipite. Au bout de 2h, on évapore l'acide acétique sous vide et le résidu est repris par du dichlorométhane. Après lavage à l'eau, puis séchage l'évaporation de ce solvant conduit à 1,6 g (Rdt 94%) de I _{π} Cl solide jaune.

Analyse : $(C_8H_{11}PdCl)_2$

Calc % : C 38,57 ; H 4,42 ; Cl 14,26 ; Pd 42,76

Tr. : 38,65 4,45 14,05

RMN :

3,9 - 3,65 et 3,05 (3H, s, protons allyliques) ; 2,75 (2H, b, H en tête de pont).

b) Synthèse de $I_{\pi}OAc$

Même mode opératoire en remplaçant $PdCl_2-NaCl$ par $Pd(OAc)_2 - NaOAc$

Analyse $(C_{10}H_{14}O_2Pd)_2$

Calc. % : C 44,12 ; H 5,15 ; O 11,76 ; Pd 38,97

Tr : 44,08 5,11

RMN :

3,6 - 3,2 et 2,9 (s, 3H allyliques) ; 2,75 (s, 2H en tête de pont) ; 1,9 (s, méthyle groupement acétate)

c) Synthèse de $I_{\pi}Br$

Echange métathétique : à une solution de 0,375 g de LiBr dans 60 cm³ d'acétone, on ajoute 0,5 g de complexe $I_{\pi}Cl$ et on porte le tout, sous agitation à 60°C pendant 1/2 h. Après addition d'eau et extraction au dichlorométhane le traitement habituel de l'extrait conduit à $I_{\pi}Br$ solide jaune foncé.

Analyse $(C_8H_{11}PdBr)_2$

Calc. % : C 32,73 ; H 3,75 ; Br 27,24 ; Pd 36,27

Tr. : 32,70 3,77 27,05

RMN :

3,99-3,76-3,09 (s, 3H allyliques) ; 2,78 (s, 2H en tête de pont)

d) Echange métathétique $\underline{I_{\pi}Cl}$ -CuBr₂

On additionne à 0,15 g de CuBr₂ dans 20 cm³ d'acide acétique, 0,1 g de complexe $\underline{I_{\pi}Cl}$ et on porte à 80°C. Au bout de 5 mn, la réaction est arrêtée par addition d'eau et le mélange réactionnel est extrait au dichlorométhane. Après traitement habituel de l'extrait et évaporation du solvant, on récupère un solide jaune. La chromatographie de celui-ci dissous dans du chlorure de méthylène, sur plaque de gel de silice (Merck 60 F₂₅₄, épaisseur 1 mm) élué par un mélange benzène-dichlorométhane (55%-45%) révèle que le complexe de départ $\underline{I_{\pi}Cl}$ a été quasi totalement transformé en $\underline{I_{\pi}Br}$; les complexes $\underline{I_{\pi}Cl}$ (Rf = 0,29) et $\underline{I_{\pi}Br}$ (Rf = 0,64) s'avérant très nettement séparés.

4) Attaque des complexes π allyliques par CuX₂

Une suspension de chlorure cuivrique sec (0,135 g - 1 mmole) dans 20 cm³ d'acide acétique glacial renfermant 0,1 g de décane (étalon interne) est placée sous agitation pendant 2 h dans une enceinte thermostatée à 80°C. On additionne ensuite rapidement le complexe $\underline{I_{\pi}Cl}$ solide (0,15 g - 0,3 mmole). Des prélèvements périodiques de 1 cm³ extraits 2 fois par 1 cm³ de pentane sont après neutralisation, lavage à l'eau et séchage analysés par CPV.

5) Synthèse des complexes $\underline{I'_{\pi}}$ et $\underline{I''_{\pi}}$

- $\underline{I'_{\pi}}$: 500 mg de $\underline{I_{\pi}Cl}$ et 520 mg de triphénylphosphine sont additionnés à 30 cm³ de chlorure de méthylène. Le tout se dissout très rapidement puis un précipité commence à apparaître au bout de 30 mn environ. Celui-ci est filtré après évaporation de la majeure partie de CH₂Cl₂. Il est ensuite recristallisé plusieurs fois par dissolution dans le benzène et reprécipitation par de l'hexane :

Analyse :

Calc. % : C 61,07 ; H 5,09 ; P 6,07 ; Cl 6,95

Tr. 61,18 5,13

RMN : 7,39 (15H, massif, H aromatique) ; 4,7-4,4-3,9-3,2-3 (3H, protons π allyliques ; 2,7-2,6 (2H, H en tête de pont).

- I_π" : A une solution du complexe I_πCl (500 mg-1 mmole) dans 30 ml de chlorure de méthylène on additionne 1030mg (4,02 mmoles) de triphénylphosphine et 520 mg (2,02 mmoles) d'hexafluorure d'argent, puis on agite le tout à la température ambiante pendant 12 h. Le précipité blanc de AgCl est filtré, on réduit ensuite par évaporation du solvant le volume du filtrat à environ 10 ml auquel on ajoute 20 ml d'hexane. On évaporte à nouveau une moitié du solvant. On filtre le précipité qui est ensuite lavé au benzène puis à l'éther.

Analyse :

Calc.% : C 59,84 ; H 4,65 ; F 12,92 ; P 10,54

Tr. 59,58 4,59

RMN : 7,26 (3OH, massif, H aromatiques) ; 4,15-3,96-3,3 (3H, m, H π allyliques) ; 2,7 (2H, m, H en tête de pont).

6) Préparation de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo(2.2.1) heptène

a) Synthèse de l'aldéhyde propiolique⁽⁵⁸⁾

Dans un tricol de 4 l pourvu d'un thermomètre, d'une ampoule à brome équipée d'un capillaire relié à une arrivée d'azote et d'un tube à dégagement relié à 2 pièges montés en série, 140 ml d'alcool propargylique (130,8 g - 2,33 mmoles), 520 ml d'eau et 160 ml d'acide sulfurique concentré sont placés sous agitation. Le tricol est ensuite refroidi par un mélange glace-sel, le premier piège par un mélange acétone-glace (-15°C) et les deux autres par un mélange acétone-carboglace (-78°C). On réduit la pression à 40-60 mm de mercure, tout en maintenant un flux d'azote à l'aide du capillaire. Au mélange vigoureusement agité, on additionne ensuite goutte à goutte, en 4 h environ, une solution refroidie constituée de 245 g de CrO₃, 470 ml d'eau et 160 ml d'acide sulfurique en maintenant la température réactionnelle inférieure à 10°C. Lorsque l'addition du mélange sulfochromique est terminée, le bain de glace est enlevé et on laisse le tricol revenir à la température ambiante tandis que la pression est réduite à 15 mm de Hg pour entraîner les dernières tra-

(58) *Organic Syntheses, Collective Vol. IV, J. Wiley and Sons,*

ces d'aldéhyde. Au contenu du premier piège riche en eau on ajoute du NaCl de façon à relarguer la phase organique que l'on joint aux contenus des deux autres pièges. L'ensemble est finalement séché sur $MgSO_4$ puis distillé sur une petite colonne. On recueille ainsi 42 g (Rdt 33 %) de la fraction "54-57°C".

b) Synthèse du formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5

A 20 g (0,36 mole) d'aldéhyde propiolique (fraction 54-57°C) en solution dans 40 cm³ d'éther éthylique on additionne goutte à goutte, sous agitation, 25 g de cyclopentadiène (0,38 mole) fraîchement distillé. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 1h30 et après refroidissement est immédiatement utilisé ; ceci afin d'éviter toute polymérisation.

c) Réduction du formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5

La solution étherée de formyl-2 bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5 est ajoutée à une suspension de 15 g de $LiAlH_4$ dans 100 cm³ d'éther éthylique anhydre, puis le mélange est porté 3 h à reflux. Après hydrolyse par de l'eau glacée et dissolution des hydroxydes par addition d'acide chlorhydrique dilué, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée ($MgSO_4$). Après élimination du solvant, on obtient ainsi 35 g d'alcool brut qui par distillation (76-78°C sous 8 mm d'Hg) donne 28 g d'hydroxyméthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5 (Rdt 63 %).

IR : 3310-1010 (alcool primaire), 3030-1620-1295-970 cm⁻¹ (oléfines di et trisubstituées)

RMN :

6,62 (2H, q, H vinyliques C₅-C₆) ; 6,22 (1H, d, H vinylique C₃) ; 4,12 (2H, d, H en α du groupement hydroxy) ; 3,46-3,35 (2H, massif mal résolu, H en tête de pont) ; 1,96 (2H, s, H C₇)

d) Synthèse de l'acétoxyméthyl-2 bicyclo(2.2.1) heptadiène-2,5

15 g d'alcool précédent sont portés 1 h à reflux avec 20 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, neutralisation à la soude 10 % on extrait à l'éther. Après lavage à l'eau, séchage (MgSO₄) et évaporation du solvant 18 g d'acétate sont récupérés par distillation (Rdt 89%).

e) Préparation de I₆

Le contenu d'une petite spatule de nickel de Raney est mis en suspension dans 20 cm³ de cyclohexane puis agité sous atmosphère d'hydrogène pendant 15 mn à la température ambiante. On ajoute alors 5 g d'acétate à hydrogéner. Des prélèvements périodiques analysés par CPV permettent d'évaluer l'avancement de la réaction. Celle-ci est arrêtée lorsque 98% de l'acétate de départ ont été hydrogénés. A ce moment là le mélange renferme seulement 5 % d'acétoxyméthyl-2 bicyclo(2.2.1) heptane et 92 % de I₆. Après évaporation du solvant, ce dernier est purifié par chromatographie préparative en phase gazeuse.

- ACETOXYLATION EN SERIE DU CAMPHENE -

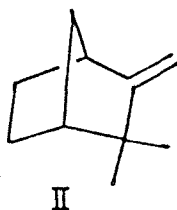
CHAPITRE III

ACETOXYLATION EN SERIE DU CAMPHENE

I - PREPARATION DES HYDROCARBURES

1. Préparation du camphène, II

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

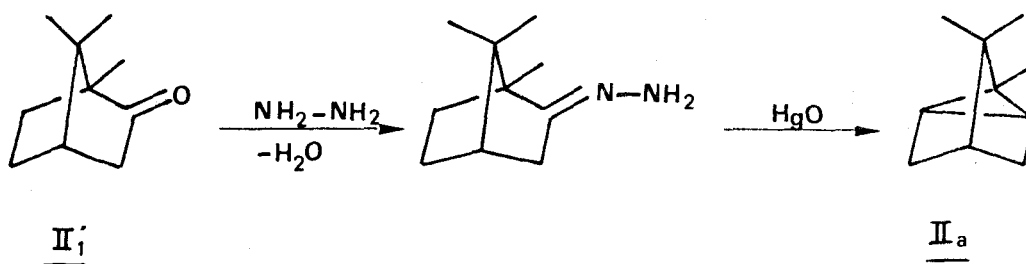


2. Préparation du tricyclène, II_a

La synthèse du tricyclène II_a s'effectue à partir de celle du camphène, II₁ (30).

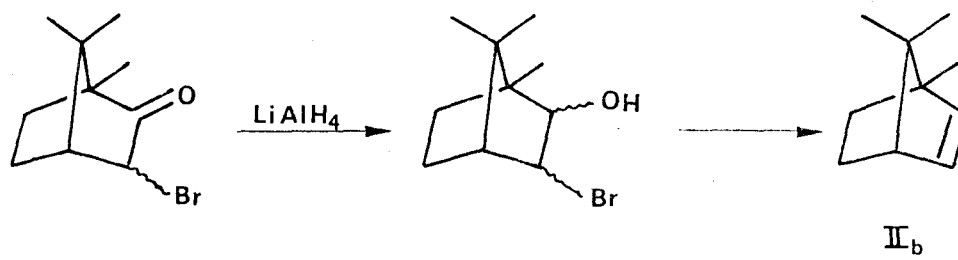
Cette cétone traitée par l'hydrazine conduit à une hydrazone que l'on oxyde ensuite par l'oxyde de mercure. L'hydrocarbure saturé est obtenu avec une pureté supérieure à 99%.

(30) W. Reusch, M.W. Di Carlo et L. Taylor, *J. Org. Chem.*, 26, 1711, (1961).



3. Préparation du bornylène, II_b

Le bornylène, II_b est préparé à partir du bromure de camphre. L'action de LiAlH₄ sur ce dernier le réduit en un mélange de bromhydrines épimères qui donne l'oléfine II_b (59) par action du couple Zn-Cu de GLADSTONE et TRIBE (60) en solution alcoolique.



II - IDENTIFICATION DES PRODUITS D'ACETOXYLATION CATALYSEE PAR LES ACIDES FORTS

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

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

(59) G. Clément, M. Wilkas, G. Dupont et R. Dulou, *C.R. Acad. Sci.* 242, 1184 (1956)

(60) J.H. Gladstone et Tribe, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 552, (1875)

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

1. Identification des hydrocarbures

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

2. Identification des acétates

Les proportions respectives des trois acétates II₁, II₂ et II₃ obtenus dans la seconde fraction du distillat sont égales à 53, 11 et 36%.

a) Acétate II₁

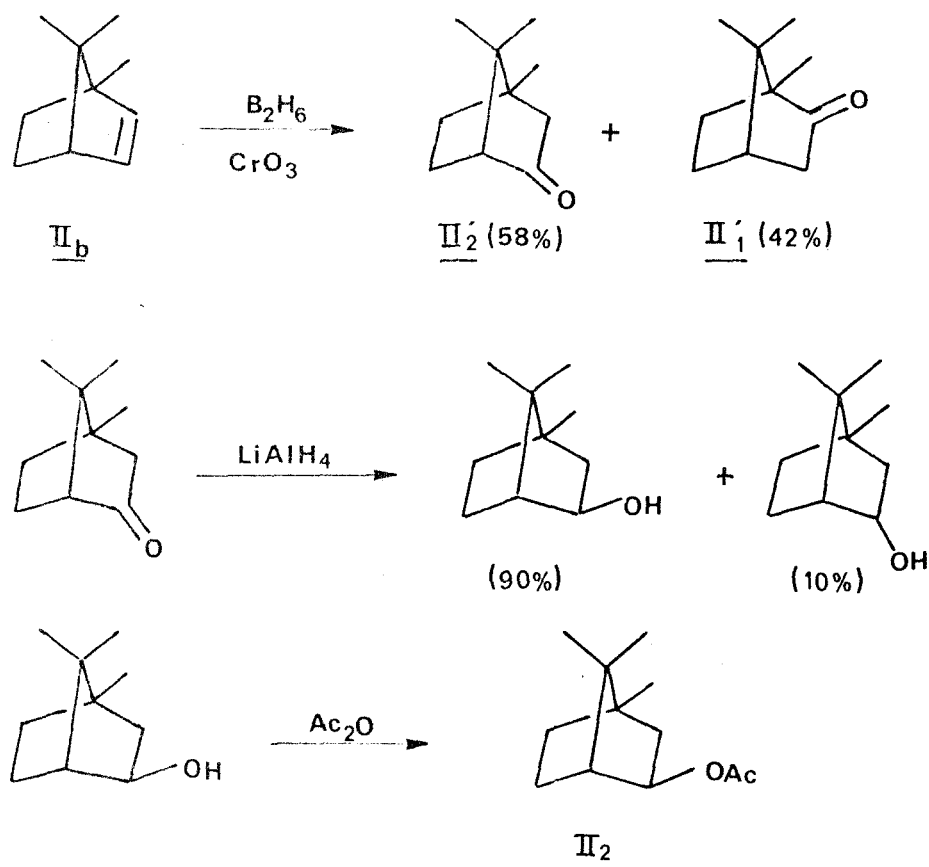
L'ester II₁, a même temps de rétention chromatographique sur plusieurs colonnes capillaires que l'acétate d'isobornyle II₁. Il est facilement isolable du mélange d'acétates par CPV préparative sur colonne de succinate de diéthylène-glycol portée à 170°C, et ses caractéristiques spectrales sont identiques à celles de l'acétate d'isobornyle.

b) Acétates II₂ et II₃

L'analyse du mélange restant d'acétates par CPV sur plusieurs colonnes capillaires indique la présence de 2 esters, II₂ et II₃. Ceux-ci n'ont cependant pu être séparés par CPV préparative sur les diverses colonnes essayées.

L'acétate II₂, a même temps de rétention que l'exoacétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane synthétisé à partir du bornylène II_b.

Une hydroboration oxydante effectuée sur le bornylène, II_b conduit en effet à un mélange de cétones isomères II'_1 et II'_2 , (camphre et épïcarnphre) que l'on peut fractionner par chromatographie en phase liquide sur une silice éluée par un mélange : éther de pétrole - éther éthylique 75/25. L'isomère II'_2 , peut ainsi être obtenu avec une excellente pureté. La réduction de cette cétone par LiAlH_4 donne l'épiisobornéol⁽⁶¹⁾ que l'on transforme aisément en exoacétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane par action de l'anhydride acétique.

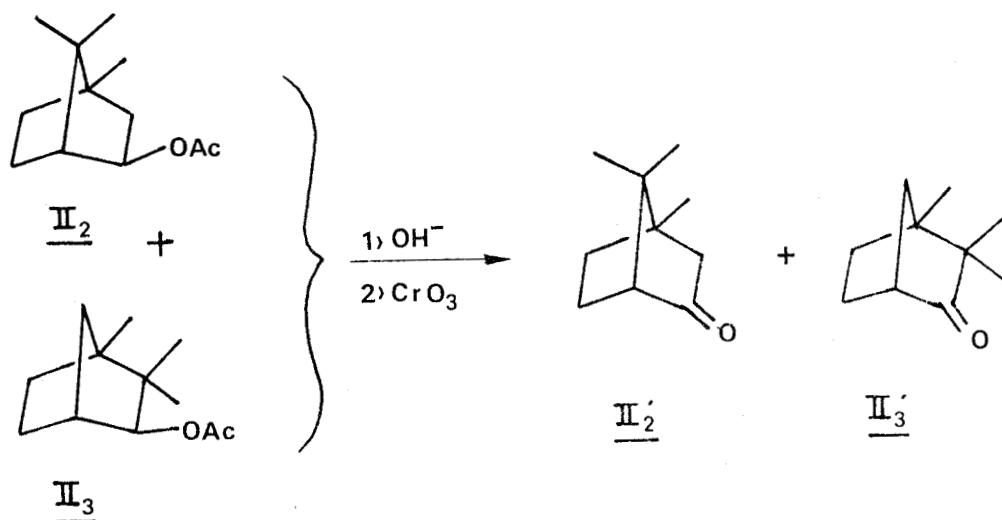


Un bon fractionnement des acétates II_2 et II_3 s'étant avéré impossible par CPV préparative, une identification par voie chimique de ces esters a donc été entreprise.

La saponification du mélange II_2 (24%) et II_3 (76%) par la potasse en milieu alcoolique, suivie d'une oxydation chromique donne deux cétones II'_2 et II'_3 . La cétone II'_2 , a même temps de rétention chromatographique sur colonne capillaire garnie de squalane qu'un échantillon d'épicarnphre⁽⁶²⁾.

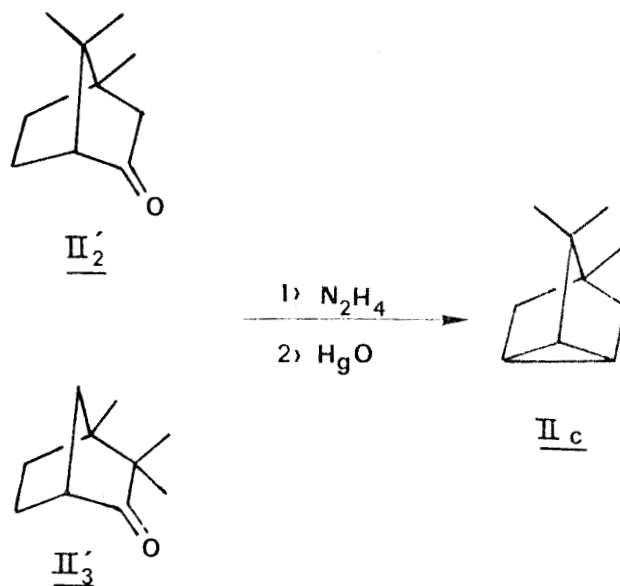
(61) S. Beckman et R. Mezger, *Ber.* 89, 2738, (1956)

(62) F. Salomon - Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 807, (1932)

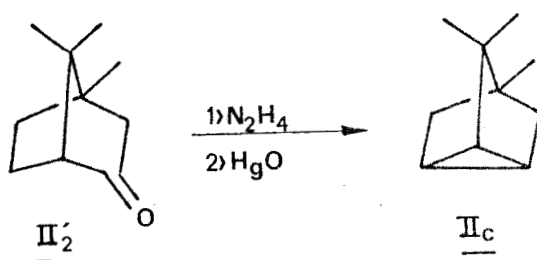


Le spectre de RMN du mélange des cétones II'_2 et II'_3 , indique en outre la présence d'un groupement gem-diméthyle et celle d'un groupe méthyle en tête de pont.

Après action de N_2H_4 et de HgO , le mélange cétonique II'_2 et II'_3 donne un seul hydrocarbure saturé II_c



Les spectres de celui-ci sont identiques à ceux d'un échantillon d'isotricyclène, II_c préparé à partir de l'épicamphre II'_2 .

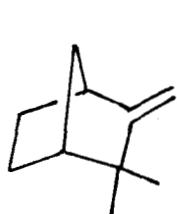


Par suite, la cétone II'_2 , a été identifiée comme étant l'épicamphre, la cétone II'_3 , comme étant la méthyl-4 camphénilone. Ces cétones étant les seules cétones bicycliques (2.2.1) heptaniques qui, possédant un groupement gem-diméthyle et un groupe méthyle en tête de pont, peuvent donner l'isotricyclène II_c .

L'acétate II_2 est donc l'exoacétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane et l'acétate II_3 , l'acétoxy-3 triméthyl-1,2,2 bicyclo (2.2.1) heptane. La stéréochimie de l'ester II_3 n'a pas été déterminée mais on peut penser par analogie à celle des acétates II_1 et II_2 que le produit II_3 correspond à l'isomère exo.

3. Conclusion

Les produits finalement identifiés sont donc :



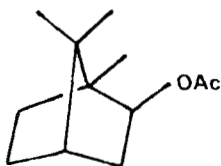
Camphène II



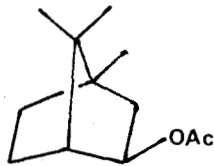
Tricyclène II_a



Bornylène II_b



II_1



II_2



II_3

III - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ACETOXYLATION CATALY- SEE PAR LES ACIDES FORTS

L'étude à différentes températures de l'acétoxylation de chaque hydrocarbure et de l'acétolyse des acétates est faite dans une solution acide de Bertram et Walbaum.

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

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

1. Acétoxylation des hydrocarbures

L'acétoxylation du camphène II, du tricyclène, II_a et du bornylène II_b, a été réalisée, à différentes températures dans les conditions expérimentales suivantes : 6 g d'hydrocarbure dissous dans 6 g de décane (étalon interne) sont traités par 15 g d'acide acétique additionné de 0,175 g d'une solution d'acide sulfurique à 50 %.

Nous avons représenté sur les figures n° 12, 13, 14 la courbe d'évolution des produits en fonction du temps pour chaque hydrocarbure à la température de 100°C.

2. Solvololyse de l'acétate d'isobornyle

La solvololyse de l'acétate d'isobornyle a été effectuée dans des conditions expérimentales analogues à celles de l'acétoxylation des hydrocarbures.

La figure 15 illustre les résultats obtenus à la température de 100°C.

Le tableau n°XI regroupe les compositions finales des mélanges obtenus lorsque l'un des hydrocarbures ou acétates

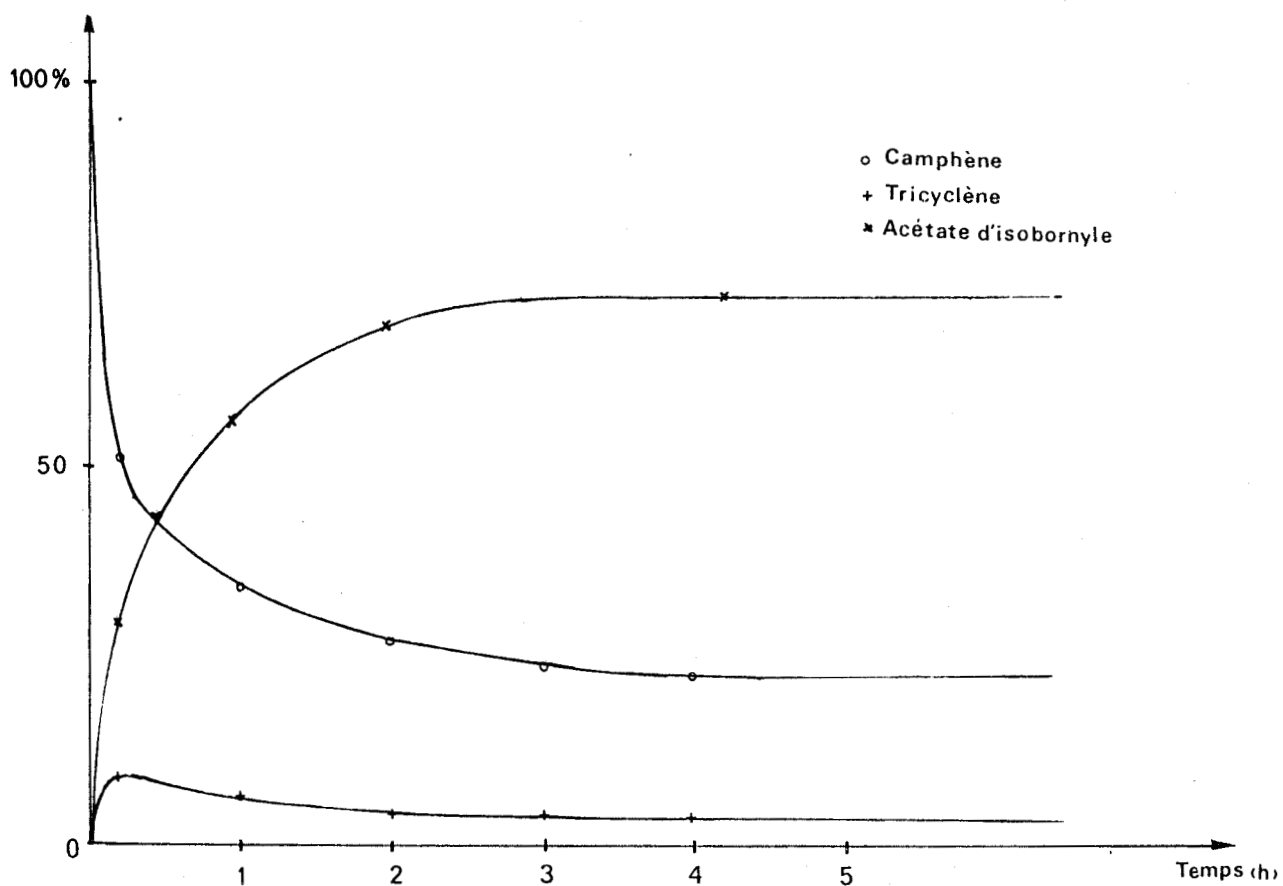


Fig. 12 ACETOXYLATION DU CAMPHÈNE à 100°C

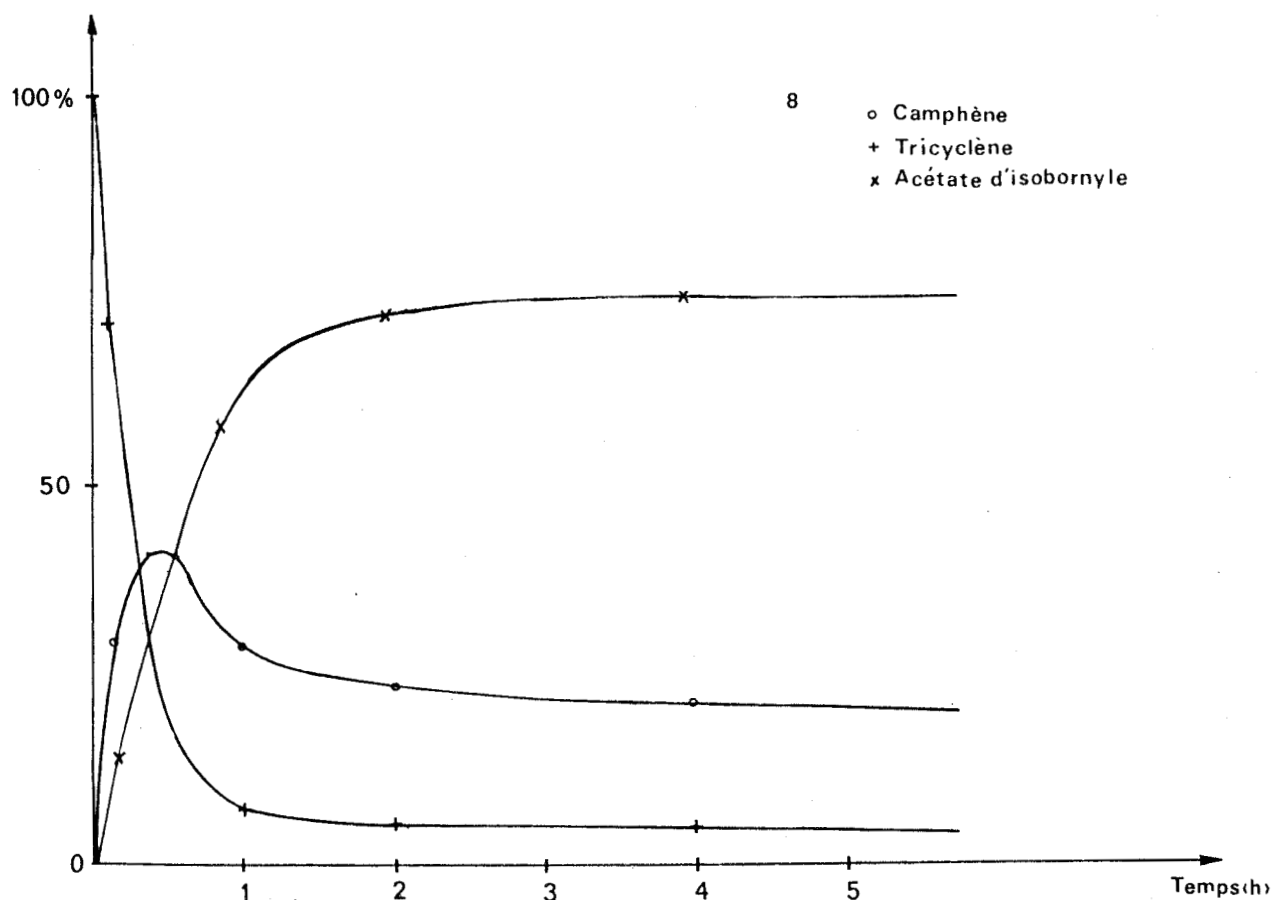


Fig. 13 ACETOXYLATION DU TRICYCLÈNE à 100°C



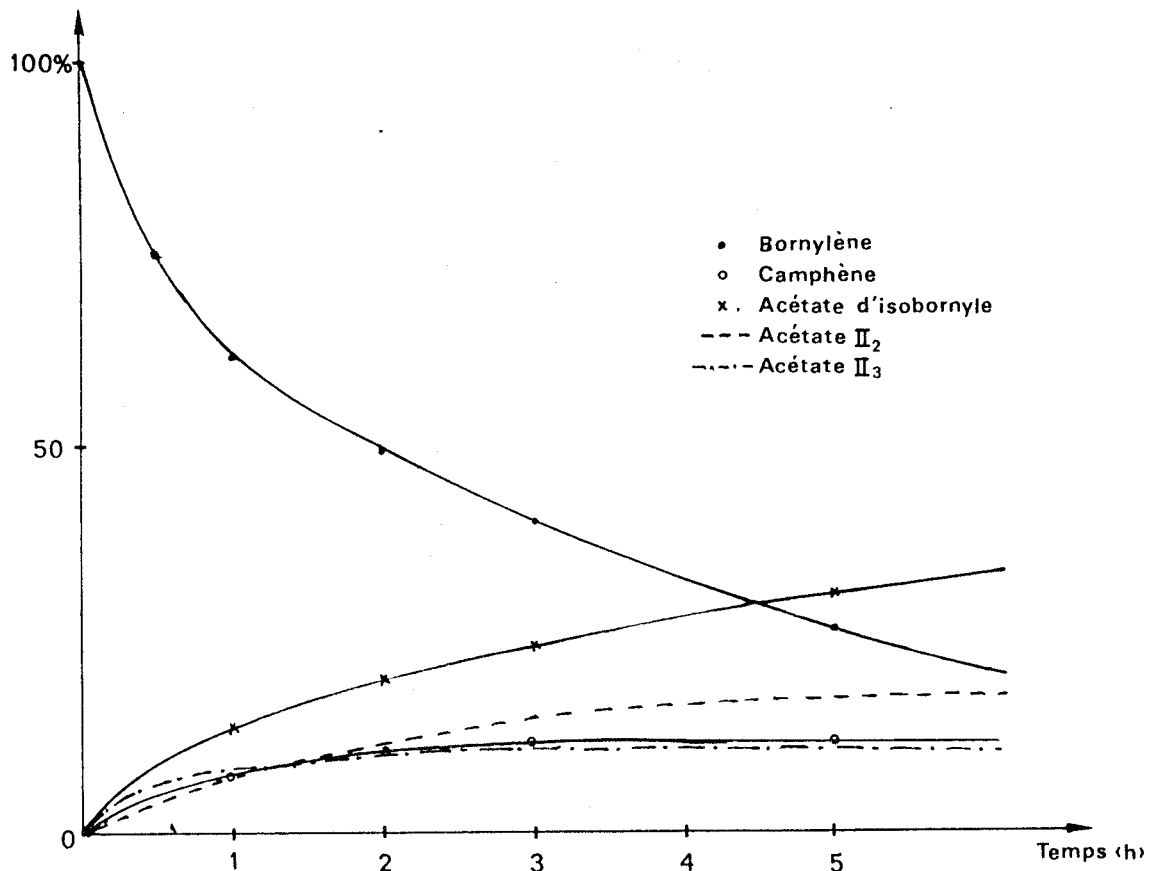


Fig. 14 ACETOXYLATION DU BORNYLENE à 100°C

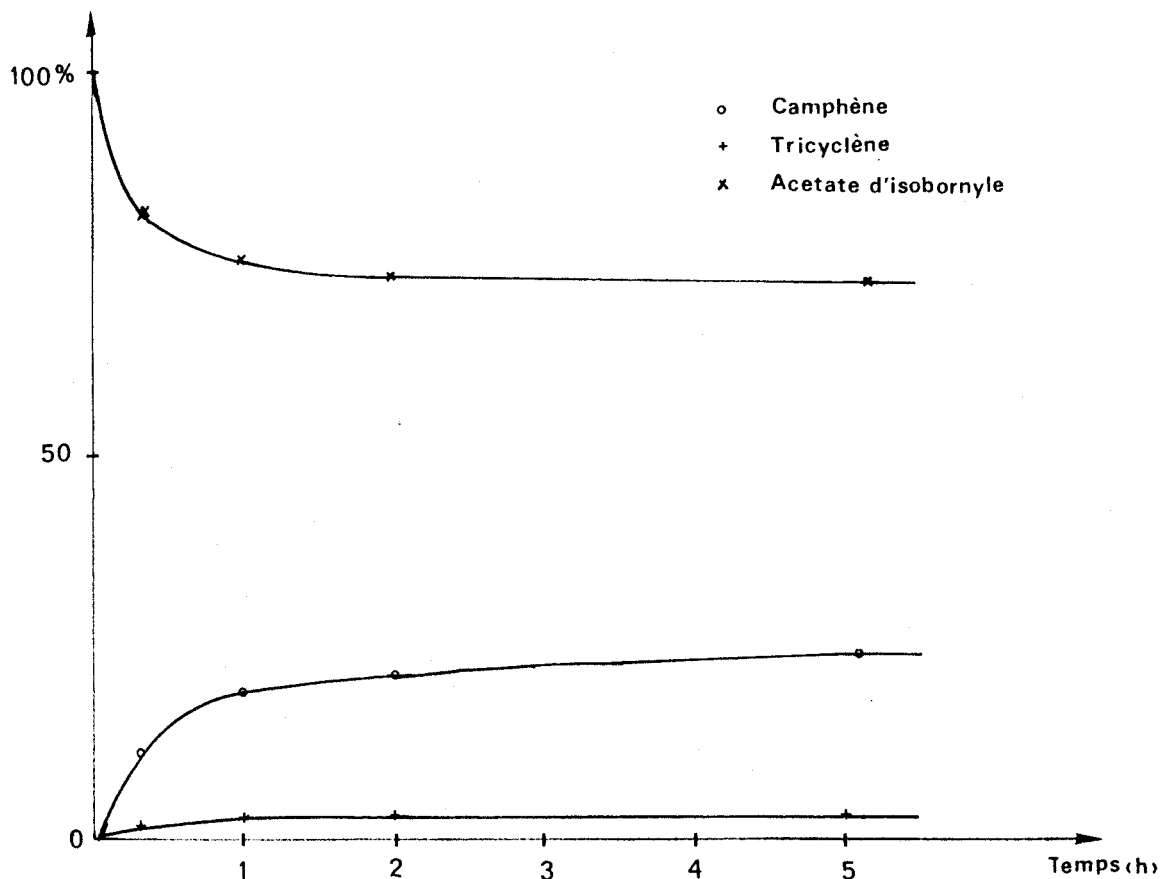


Fig. 15 ACETOLYSE DE L'ACETATE D'ISOBORNYLE à 100°C



Tableau XI : Composition à l'équilibre en fonction de la température lors de l'acétoxylation ou de la solvolysé des hydrocarbures de la série du camphène

SUBSTRAT	TEMPERATURE °C	PRODUITS					
		<u>II</u>	<u>II_a</u>	<u>II_b</u>	<u>II₁</u>	<u>II₂</u>	<u>II₃</u>
<u>II</u>	50	6,9	1,1	ε	92	-	-
	60	9,4	1,6	-	89	-	-
	80	14,5	2,5	-	83	-	-
	90	17,0	3,0	-	79,9	-	-
	100	21,7	3,8	-	74,5	-	-
	120	32,1	5,9	-	62	-	-
<u>II_a</u>	80	8,2	1,6	-	47,4	10,6	32,2
	100	12,4	2,2	-	45,3	9,6	30,4
<u>II_b</u>	80	14,3	2,5	-	83,1	-	-
	100	21,4	3,7	-	74,8	-	-
<u>II₁</u>	80	14,5	2,4	-	83	-	-
	100	21,5	3,8	-	74,6	-	-

Conditions opératoires : substrat = 44 mmoles ; AcOH = 15 g
 H_2SO_4 = 0,175 g, décane 6 g



Tableau XII : Variation de la constante d'équilibre camphène \rightleftharpoons tricyclène avec la température

Acétoxylation ou T(°C) acétolyse de	<u>II</u>	<u>II_a</u>	<u>II_b</u>	<u>II₁</u>
120	0,185	0,185	0,184	0,185
100	0,177	0,178	0,177	0,178
90	0,173	0,173	0,174	0,173
80	0,168	0,168	0,168	0,169
60	0,163	0,163	0,163	0,164
50	0,159	0,158	0,158	0,159
40	0,155	0,156	0,154	0,155
30	0,151	0,152	0,151	0,150
20	0,147	0,146	0,146	0,146

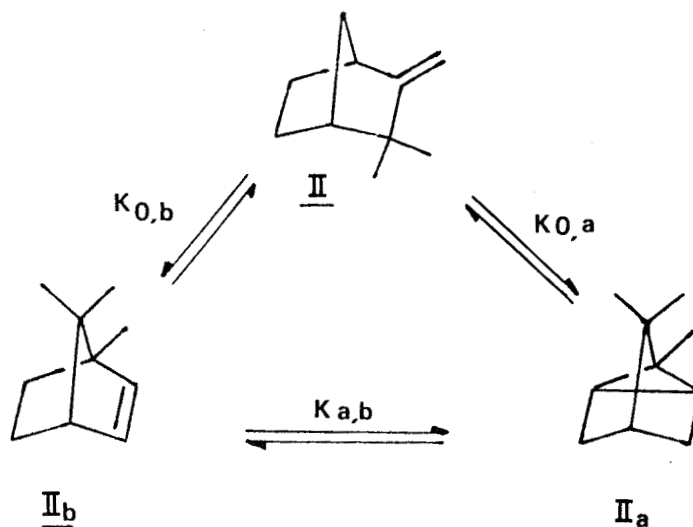
Conditions expérimentales : AcOH = 15 g, décane 6 g,
 H_2SO_4 = 0,175 g ; Substrat = 44 mmoles



est traité à diverses températures par une solution de Bertram et Walbaum, dans les conditions de concentration déjà indiquées.

3. Détermination des constantes d'équilibre

La précision des dosages chromatographiques (1 %) étant du même ordre de grandeur que la proportion relative du bornylène, II_b par rapport au camphène, II à l'équilibre, il a par suite été impossible d'évaluer les constantes $K_{0,b}$ et $K_{a,b}$ relatives aux couples $\text{II} \rightleftharpoons \text{II}_b$ et $\text{II}_a \rightleftharpoons \text{II}_b$. En revanche, $K_{0,a}$ a pu être calculée avec précision.



Au vu du tableau n° XII on constate que cette constante d'équilibre est invariante quelque soit l'hydrocarbure ou l'acétate de départ.

Cet ensemble de valeurs conduit à un graphe d'Arrhénius $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ qui est une droite (fig. 16). Sa pente permet de calculer la variation d'enthalpie standard de l'isomérisation camphène $\text{II} \rightleftharpoons$ tricyclène II_a . Dans l'intervalle de température étudiée, il s'avère que la réaction d'isomérisation est donc athermique :

$$\Delta H^\circ = 500 \text{ cal/mole}$$

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

$$\begin{aligned} \text{à } T = 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K} \quad K_{0,a} &= 0,149 \quad \Delta H^\circ = 500 \text{ cal/mole}^{-1} \\ \Delta S^\circ &= -2,1 \text{ cal/mole}^\circ \text{K} \end{aligned}$$

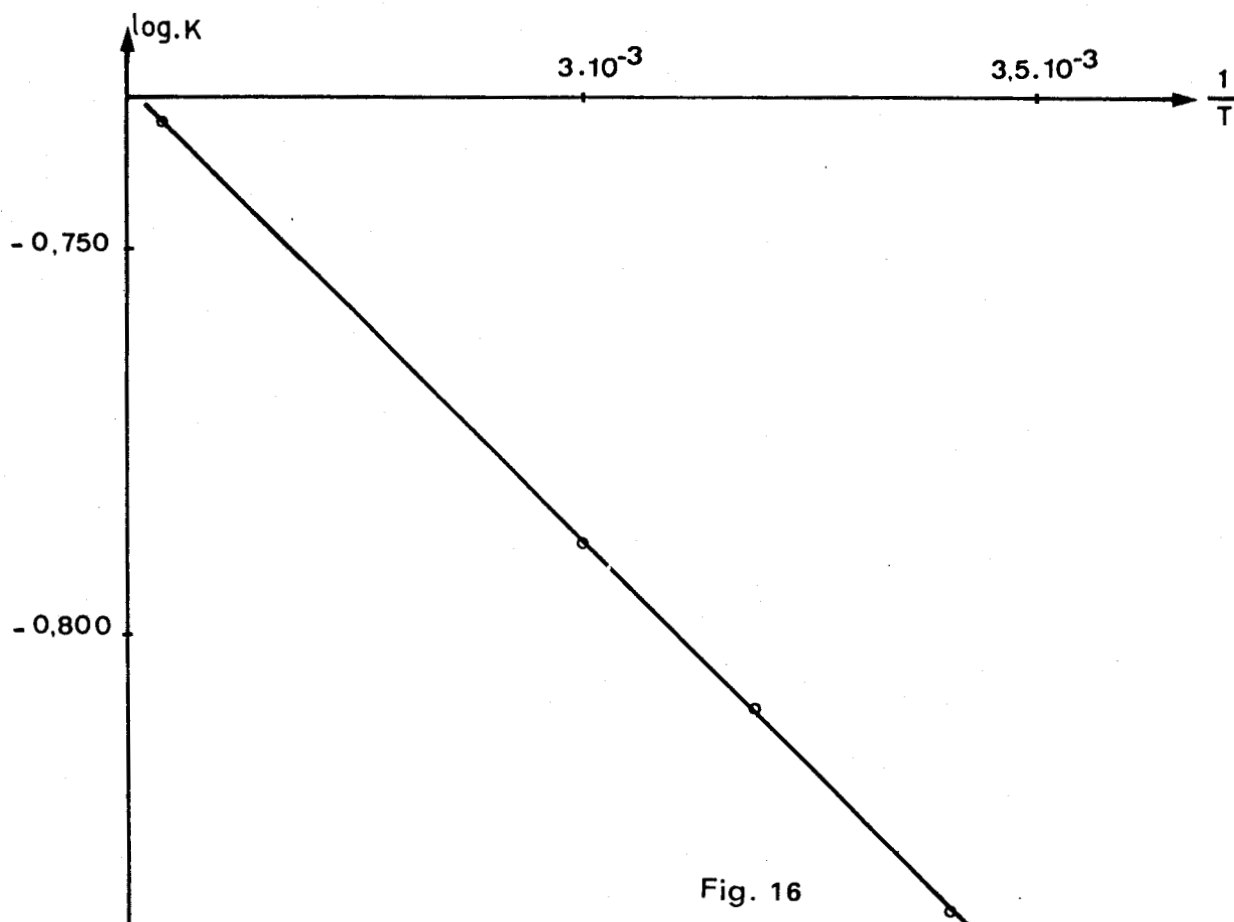


Fig. 16

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

IV - ETUDE CINÉTIQUE EN CATALYSE ACIDE

1. Energie d'activation apparente

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

Le tableau XIII montre l'évolution des vitesses initiales de disparition V_0 des différents hydrocarbures II , II_a et II_b et de l'acétate d'isobornyle, II_1 en fonction de la tempéra-

ture pour des concentrations en acide identiques.

Tableau XIII : Vitesses initiales de disparition V_0 des différents produits

$T(^{\circ}C)$ \ V_0	<u>II</u>	<u>II_a</u>	<u>II_b</u>	<u>II₁</u>
80	6,21	7,18	0,33	8,8 10^{-2}
70	2,56	4,35	0,218	2,84 10^{-2}
60	0,89	2,54	0,129	7,3 10^{-3}
50	0,78	1,44	0,074	2 10^{-3}

V_0 exprimée en moles/l.h.

Les graphes d'Arrhénus correspondants conduisent pour ces vitesses initiales de disparition à des énergies d'activation apparentes E_A dont les valeurs sont reportées dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Energie d'activation apparente E_A

Produits	<u>II</u>	<u>II_a</u>	<u>II_b</u>	<u>II₁</u>
E_A	22,8	12,2	11,2	28,7

E_A exprimée en Kcal/mole.

2. Influence de la concentration en catalyseur sur V_0

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

Les figures 17 et 18 illustrent bien ce phénomène pour le camphène, II et l'acétate d'isobornyle, II₁ à 100°C.

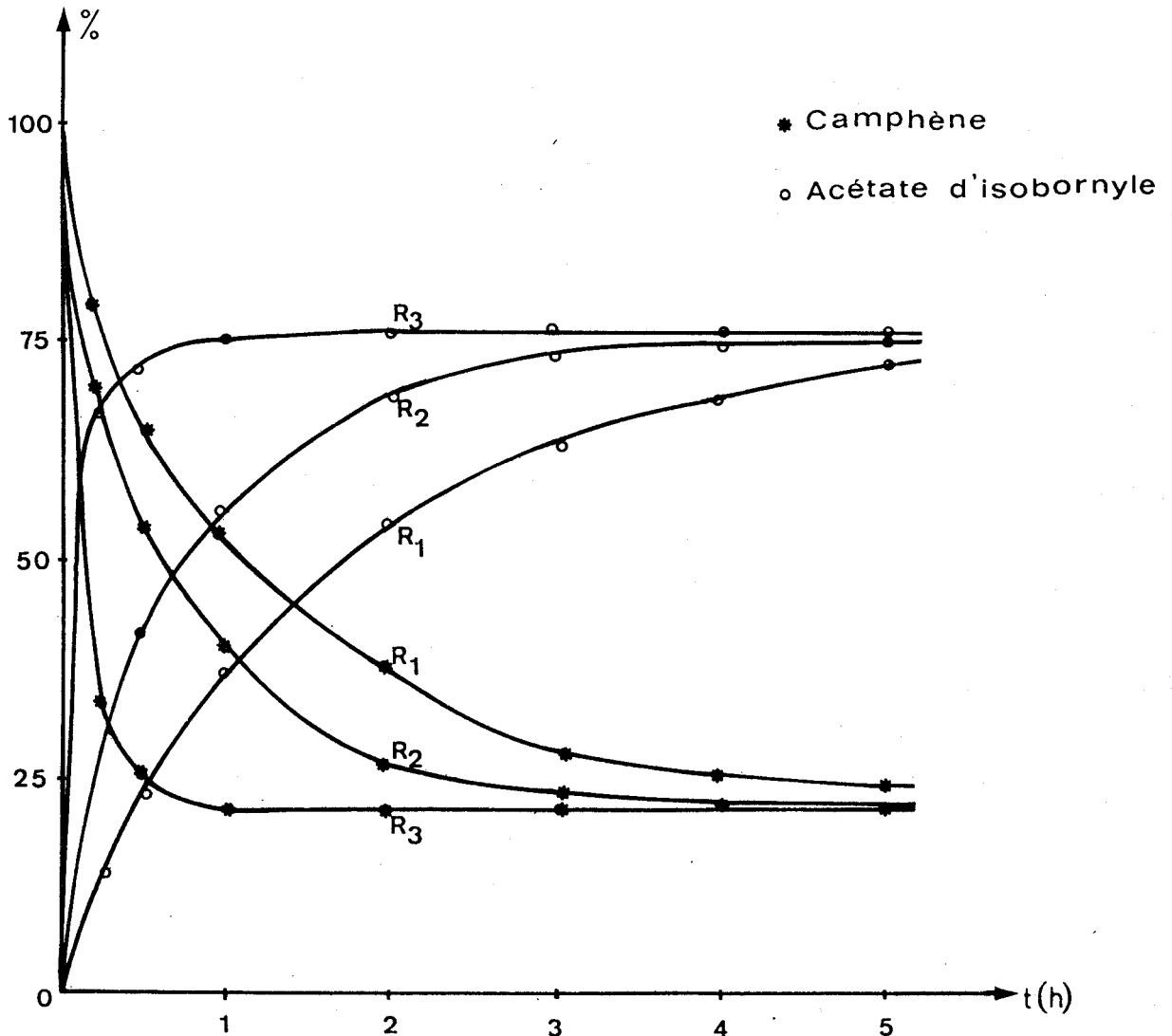


Fig.17. Acétoxylation du camphène à 100°C

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

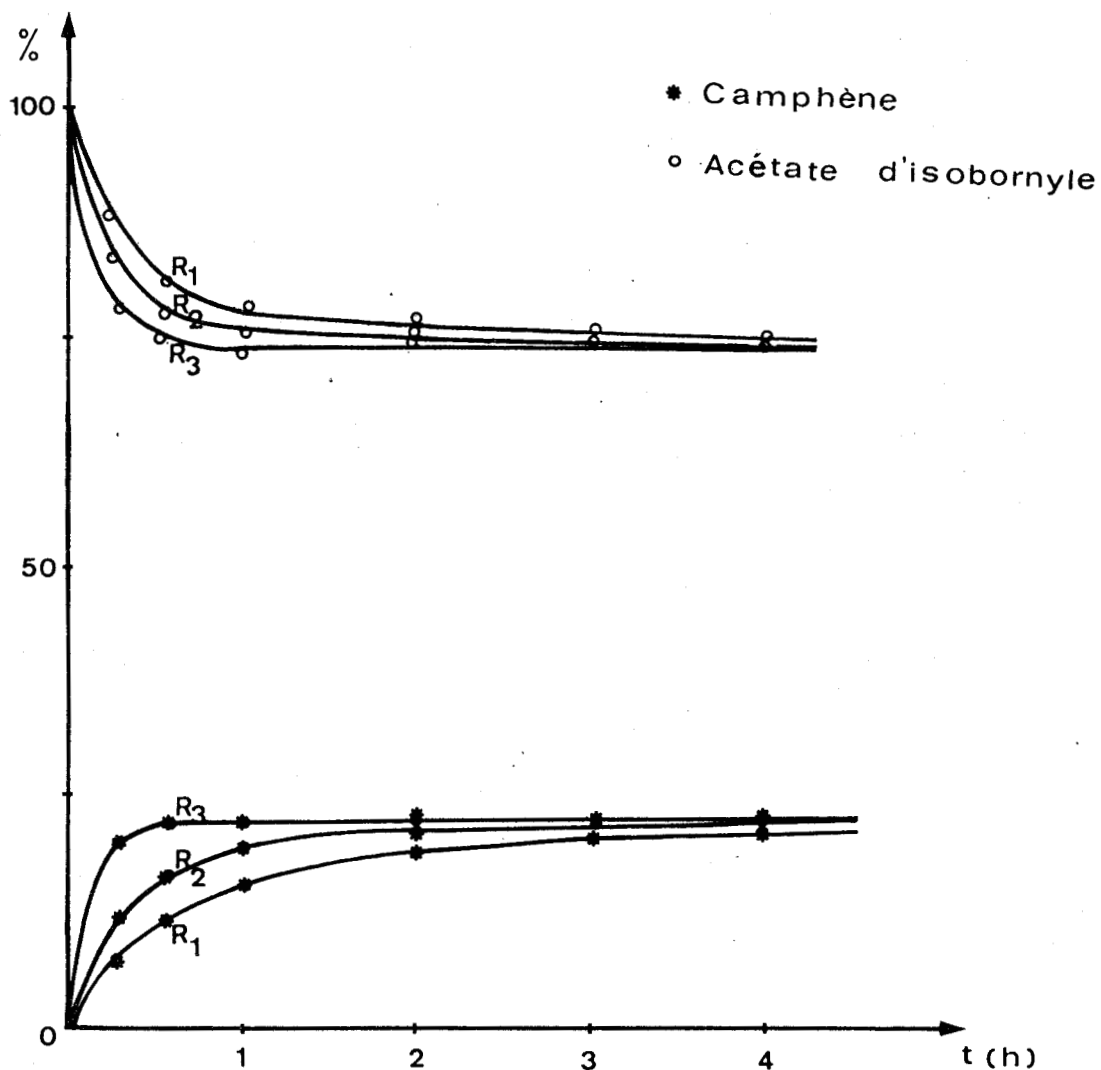


Fig. 18. Acétolyse de l'acétate d'isobornyle à 100°C

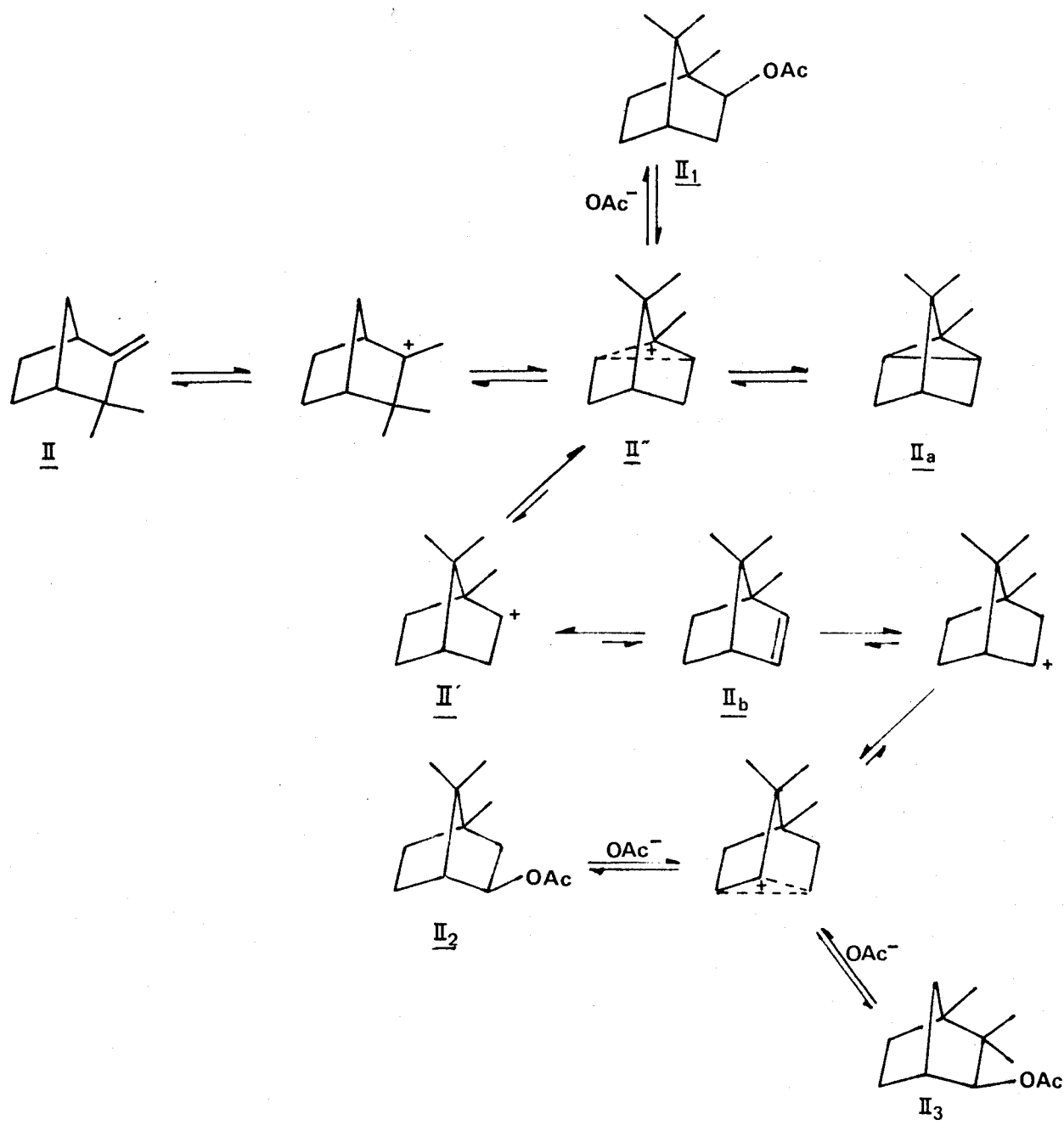
$$R = \frac{\text{Masse H}_2\text{SO}_4}{\text{Masse AcOH}}, \quad R_1 = 5 \cdot 10^{-3}, \quad R_2 = 1,17 \cdot 10^{-2}, \quad R_3 = 2,34 \cdot 10^{-2}$$

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

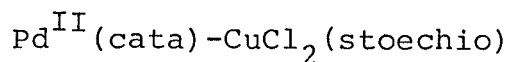
3. Mécanisme réactionnel

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

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



V - ACETOXYLATION DU CAMPHÈNE CATALYSÉE PAR LE COUPLE



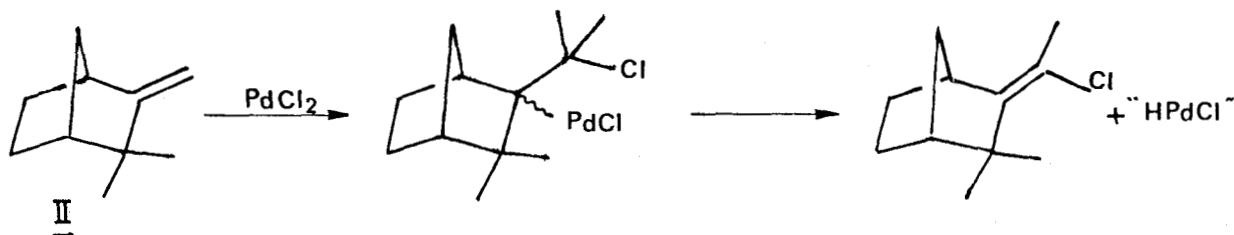
Contrairement au norcamphène le traitement du camphène II par la combinaison Pd^{II} (cata) - CuCl_2 (stoechio), en milieu acétique tamponné ne conduit pas à des produits différents de ceux obtenus lors de l'acétoxylation effectuée en la seule présence de CuCl_2 ou de solution de Bertram et Walbaum (cf tableau n°XV). Seul est en effet obtenu l'acétate d'isobornyle II₁

Tableau n°XV: Action du couple PdCl_2 - CuCl_2 et de CuCl_2 seul sur le camphène

N°	REACTIFS	TEMPS	PRODUITS %		
			<u>II</u>	<u>II_a</u>	<u>II₁</u>
1	AcOH	24 h	99,5	-	0,3
	NaOAc	4 j	94,5	-	5,4
2	AcOH	24 h	84	1,5	14,4
	NaOAc CuCl_2	4 j	40,2	6,5	50,1
3	AcOH	4 h	87,3	-	12,7
	CuCl_2	7 h	78,2	1,0	20,8
		24 h	43,4	7,2	49,2
4	AcOH NaOAc CuCl_2 PdCl_2	24 h	82,4	1,2	16,4

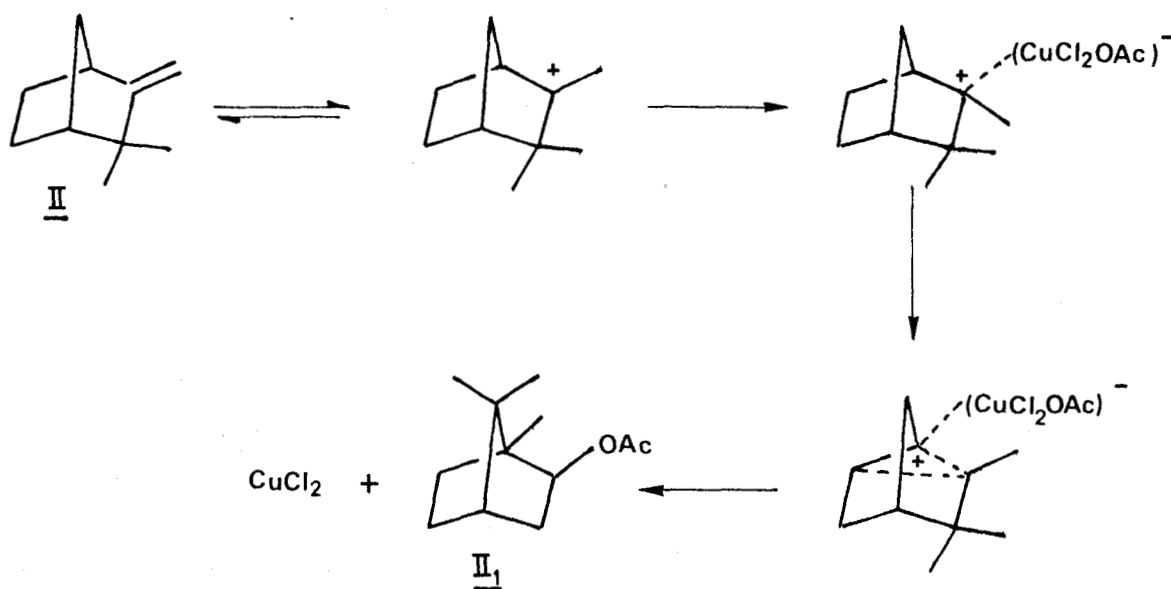
Conditions expérimentales : T = 80°C, AcOH = 15 g - décane = 6g
II = 6 g

Ces résultats déjà rapportés par B.Waegell et Coll. (51) ne sont pas surprenants puisqu'ils sont en parfait accord avec le schéma réactionnel proposé pour le norcamphène. En effet, la présence d'un groupement gem-diméthyle en α de la double liaison dans la molécule de camphène ne permet pas la formation d'un complexe π allylique palladié. Il s'ensuit que seules peuvent avoir lieu une acétoxylation de type acide ou faisant intervenir des espèces σ palladiées. Dans ce dernier cas on devrait obtenir des dérivés vinyliques.



Leur absence semble confirmer la faible part de ce mécanisme dans l'acétoxylation catalysée par le Pd^{II} d'oléfines bicycliques à double liaison exocyclique.

Quant à l'acétoxylation de type acide, elle est catalysée par la présence de CuCl_2 selon un mécanisme proposé par B.Waegell (51).



(51) A.Heumann et B.Waegell, *Nouv. J.Chim.* 1, 275 (1977)

Cependant, à la différence de ce qui est observé avec le norcamphène, lorsqu'elle a lieu dans un milieu tamponné elle ne conduit pas à des proportions notables d'acétoxy-2 triméthyl-2, 3,3 bicyclo (2.2.1) heptane.

VI - CONCLUSION

L'acétoxylation du camphène et de ses isomères catalysée par les acides forts, à la différence de celle du norcamphène qui est quasi totale, est une réaction équilibrée. Comme elle s'effectue quelque soit l'isomère de départ par l'intermédiaire d'un même carbocation, cela peut être mis à profit pour déterminer simplement et avec précision la valeur de la constante d'équilibre entre le camphène et ses isomères dans des conditions de température relativement douces.

VII - PARTIE EXPERIMENTALE

1) Acétoxylation des hydrocarbures et acétolyse des acétates

6 g d'hydrocarbure ou 8,5 g d'acétate, dissous dans 6 g de décane sont mélangés à une solution de Bertram et Walbaum (15 g CH_3COOH + 0,175 g d' H_2SO_4 à 50%) dans un ballon de 100 cm^3 immergé dans un bain thermostaté dont la température est réglée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Des prises d'essai de 1,5 cm^3 effectuées à des intervalles de temps réguliers sont extraites au pentane. Après décantation, la phase organique est lavée avec une solution de soude 1 N puis à l'eau et finalement séchée sur Na_2SO_4 avant analyse par chromatographie en phase gazeuse.

2) Séparation des produits d'acétoxylation et de solvolysé

Les produits obtenus lors de différentes réactions sont rassemblés puis distillés après traitement habituel. La fraction obtenue sous pression normale se compose de trois hydrocarbures séparables par chromatographie préparative en phase vapeur (colonne Réoplex, $T = 140^\circ\text{C}$, débit $\text{H}_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{mn}$). Les trois isomères : camphène, II , tricyclène, II_a et bornylène, II_b ainsi obtenus s'identifient à l'aide de leurs spectres. La seconde fraction obtenue par distillation sous pression réduite ne se compose que d'esters. L'acétate d'isobornyle, II_1 se sépare des deux autres II_2 et II_3 par chromatographie en phase gaz (colonne de succinate de diéthylèneglycol, $T = 170^\circ\text{C}$, débit $\text{H}_2 = 150 \text{ cm}^3/\text{mn}$).

3) Identification des acétates II_2 et II_3

a) Transformation du mélange II_2 , II_3 en isotricyclène

On traite 18 g d'acétates II_2 , II_3 par de la potasse méthanolique à reflux (11 g KOH + 95 cm^3 CH_3OH). Après distillation du solvant, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. Après lavage à l'eau acidulée, la phase étherée est séchée sur MgSO_4 puis finalement distillée, 13,7 g d'alcools sont ainsi

obtenus. Rdt = 94%.

12 g d'alcools dissous dans 30 cm³ d'éther sont oxydés à 25°C par addition lente d'un mélange sulfochromique (7,8 g Na₂Cr₂O₇, 2 H₂O + 5,8 cm³ H₂SO₄ + 40 cm³ H₂O). Après 2 h d'agitation, on décante et extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther. Les phases étherées rassemblées sont ensuite neutralisées, lavées à l'eau et séchées sur MgSO₄. Une distillation sous pression réduite donne 10 g de cétones II'₂ et II'₃. (Rdt = 35 %). Une chromatographie en phase liquide (silice G éluée par un mélange éther de pétrole - éther) permet d'éliminer les traces de camphre.

2,4 g du mélange de cétones II'₂, II'₃ dissous dans 20 cm³ d'éthanol sont portés à reflux en présence de 5 cm³ d'hydrazine à 95% et de 1 g d'acide acétique. L'éthanol est chassé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les produits résiduels dissous dans 20 cm³ d'éther sont ensuite lavés avec une solution de soude 10 % puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. 2,5 g d'hydrazones sont obtenus après évaporation du solvant.

A 2,5 g d'hydrazones dissous dans 10 cm³ d'éthanol on ajoute 5 g d'oxyde mercurique jaune et on porte 30 mn à reflux sous vive agitation. Après filtration, l'addition d'eau glacée au filtrat provoque la précipitation de l'isotricyclène, II_c. On le sèche sur MgSO₄ après extraction au pentane. Une chromatographie préparative en phase vapeur (colonne SE 30, T = 120°C, débit H₂ = 120 cm³/mn) donne 470 mg d'isotricyclène II_c ayant une pureté voisine de 100 % (Rdt = 20 % par rapport aux cétones).

b) Synthèse de l'acétoxy-3 triméthyl-1,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane, II₂

21 g de bornylène, II_b dissous dans 70 cm³ d'éther anhydre sont traités par du diborane formé par addition de 4,5 g de NaBH₄ dissous dans 120 cm³ de diglyme à 30 cm³ de BF₃ - éther dissous dans 45 cm³ de diglyme. L'organoborane est oxydé par une solution sulfochromique (34 g K₂Cr₂O₇ + 25 cm³ H₂SO₄ + 100 cm³ H₂O). Après traitement habituel on obtient 20 g de cétones (Rdt = 76%). Une analyse chromatographique effectuée sur une

colonne capillaire de polypropylèneglycol portée à 140°C révèle la présence de 42 % de camphre, II'₁ et de 58 % d'épicamphre, II'₂. Deux chromatographies en phase liquide (phase stationnaire : silice G, éluant : 75% éther de pétrole et 25 % d'éther) donnent 8,2 g d'épicamphre, II'₂ qui sont ainsi obtenus avec une pureté de 97 % (F = 181-182°C, Litt⁽⁶³⁾, F = 182°C, semicarbazone F = 237°C, Litt⁽⁶⁴⁾, F = 237-238°C).

A une suspension de 2,5 g de LiAlH₄ dans 80 cm³ d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte 5 g d'épicamphre, II'₂ dissous dans 50 cm³ d'éther de manière à entretenir un léger reflux qui est maintenu durant 6 h sous forte agitation. On décompose par de l'eau glacée, et les hydroxydes sont dissous par addition d'acide chlorhydrique dilué. On extrait à l'éther, sèche et concentre sous vide. On obtient 4 g d'alcools (90 % d'épiisobornéol, 10 % d'épibornéol (Rdt = 80%, F = 192-195°C, Litt⁽⁶⁴⁾, F = 196-196,5°C).

3 g d'alcools dissous dans 15 cm³ d'éthanol sont ajoutés lentement à 30 g d'anhydride acétique à reflux. Le mélange est ensuite laissé 6 h à reflux. Après refroidissement, on élimine l'anhydride en excès et le maximum d'acide acétique formé par distillation. On lave ensuite à la soude 10 %, à l'eau et on sèche. Les acétates sont ensuite distillés sous vide (Rdt = 91 %, Eb₁₁ = 101-102°C (3,5 g).

c) Synthèse de l'isotricyclène, II_c

L'isotricyclène, II_c est synthétisé à partir de 2,2 g d'épicamphre, II'₂ suivant le mode opératoire déjà décrit. (Rdt = 20 %, 400 mg, F = 116-117°C, Litt⁽⁶⁵⁾, F = 117°C)

RMN

1,15 (6H, gem-diméthyle) ; 0,90 (3H, méthyle en tête de pont) ; 0,78-0,75 (3H, protons cyclopropaniques).

(63) Y. Asahina et M. Ishidate, *Chem. Ber.*, 66, 1913, (1933)

(64) W. Hüchel et Rechtig, *Am. Chem.*, 652, 81, (1962)

(65) S. Nametkin et Brusova, *J. Soc. Phys. Chem. Russe*, 62, 833, (1930)

- ACETOXYLATION EN SERIE DES FENCHENES -

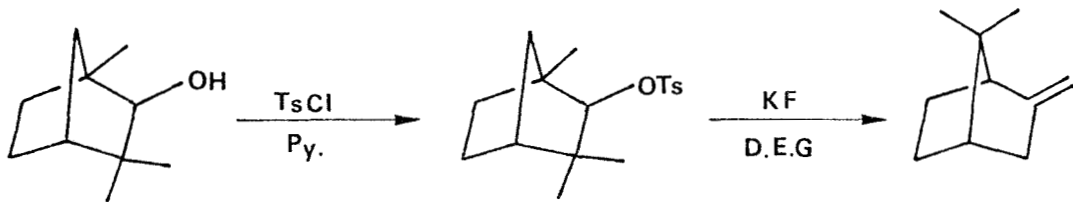
CHAPITRE IV

ACETOXYLATION EN SERIE FENCHENIQUE CATALYSEE PAR LES ACIDES FORTS

I - PREPARATION DES HYDROCARBURES

1. Préparation de l' α fenchène

L' α fenchène, III_α a été préparé par solvolyse du paratoluène sulfonate d' α fenchyle⁽⁶⁶⁾, synthétisé par action du chlorure de paratoluène sulfonyle sur l' α fenchol⁽⁶⁷⁾.



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

- le ξ fenchène, III_ξ : 15 %
- et le cyclofenchène, III_o : 5 %

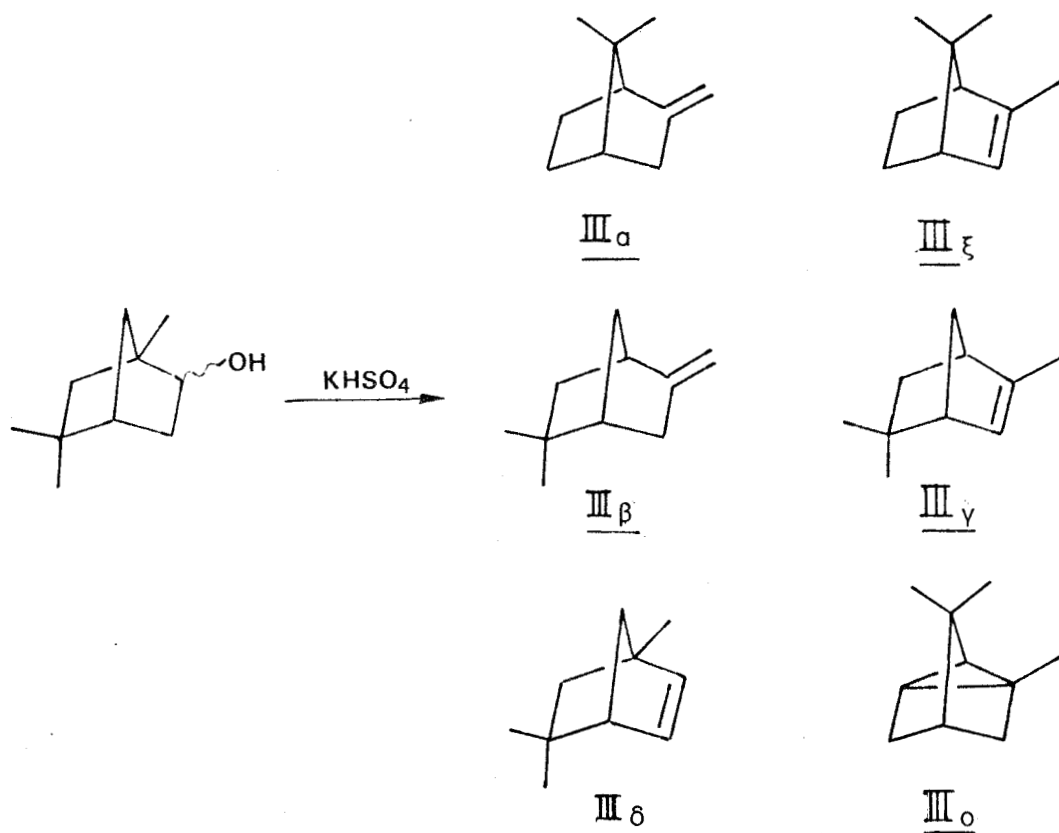
Une série de distillations soignées sur colonne Nestler Faust à bande tournante permet d'obtenir l' α fenchène pur.

(66) M. Hanack, *Chem. Ber.*, 94, 1082, (1961)

(67) W. Hüchel et D. Wolkmann, *Ann. Chem.*, 664, 31, (1963)

2. Préparation des β , γ et ξ fenchènes

La déshydratation catalytique en phase liquide de l'isofenol sur sulfate acide de potassium donne un mélange complexe de fenchènes⁽⁶⁸⁾.



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

α fenchène, <u>IIIα</u> : 13% β fenchène, <u>IIIβ</u> : 40%	γ fenchène <u>IIIγ</u> ξ fenchène <u>IIIξ</u>	} 28%
δ fenchène, <u>IIIδ</u> : 2% cyclofenchène, <u>III\omicron</u> : 16%		

(68) A. Coulombeau, Rapport CEA-R-3789



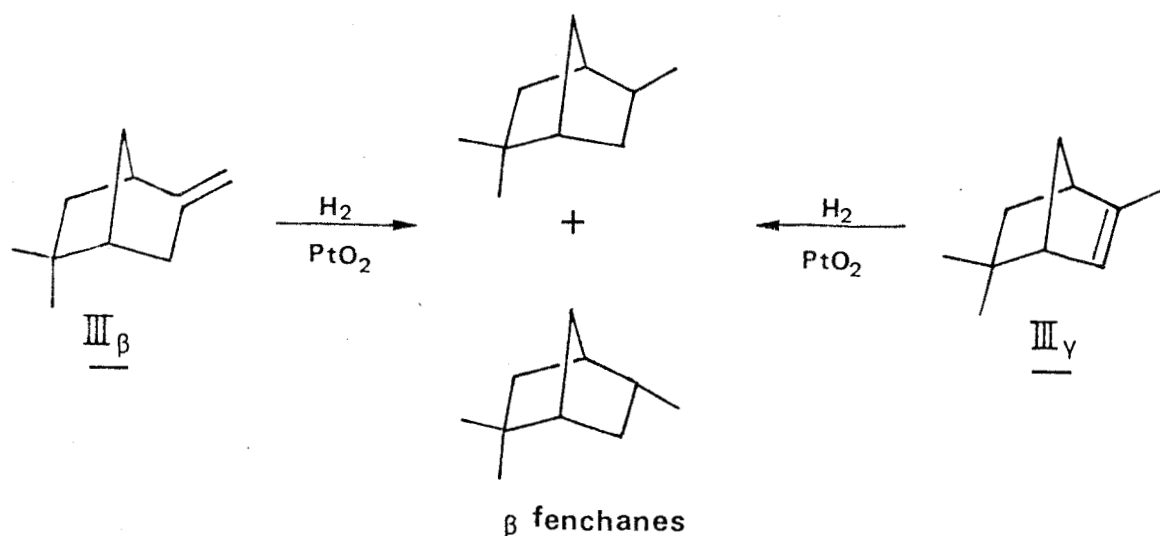
Une suite de chromatographies en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent à 20%, éluée par de l'éther de pétrole progressivement enrichi par de l'éther éthylique permet, la séparation de ces hydrocarbures, l'ordre d'élu-tion étant le suivant : cyclo, ξ , α , β et γ fenchène.

Le β fenchène, III_β ainsi obtenu, de pureté égale à 99% a été identifié par spectroscopie (IR, RMN) ⁽⁶⁹⁾.

Le ξ et le γ fenchène ont été identifiés de façon analogue ⁽⁶⁹⁾.

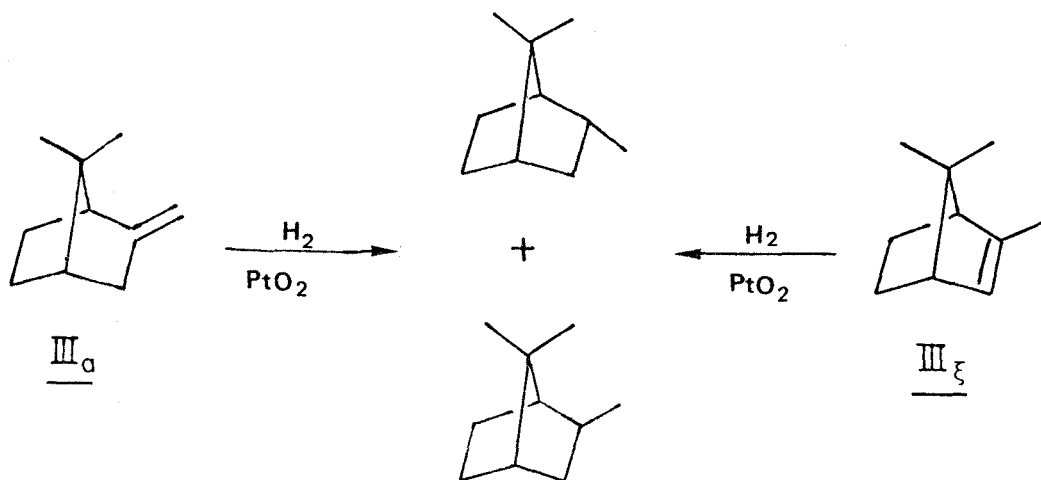
Leur pureté ne peut être déterminée directement par CPV car ils sont inséparables sur les différentes colonnes capillaires essayées (squalane, PPG, PPE, OV 17...).

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



De même les hydrocarbures saturés provenant du ξ fenchène, III_ξ sont identiques aux α fenchanes obtenus par hydrogénéation de l' α fenchène, III_α sur PtO_2 .

(69) A.Coulombeau et A.Rassat, Bull. Soc. Chim., 3338, (1965)



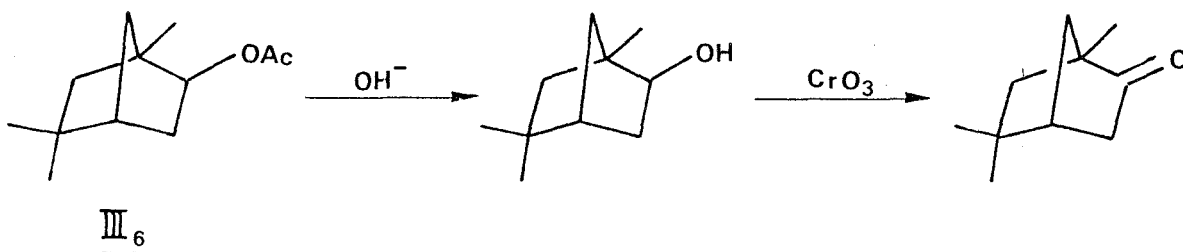
α fenchanes

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

Les γ et ξ fenchènes ont été obtenus avec une pureté supérieure à 99 %.

3. Préparation du δ fenchène

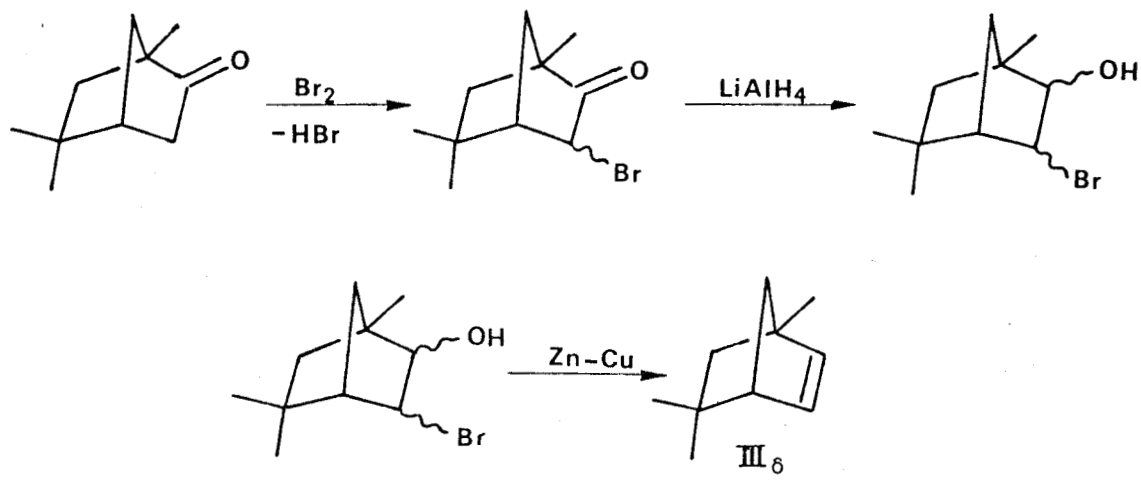
Une saponification effectuée sur l'acétate d'isofenchyle III_6 suivie d'une oxydation chromique conduit à l'isofenchone.



La réduction par LiAlH_4 des bromoisofenchones obtenues par bromation de l'isofenchone donne un mélange de bromhydrines épimères. La déshydrobromation de ces dernières par le couple Zn-Cu de GLADSTONE et TRIBE⁽⁶⁰⁾ en milieu méthanolique fournit le δ fenchène, III_δ avec une excellente pureté⁽⁵⁹⁾.

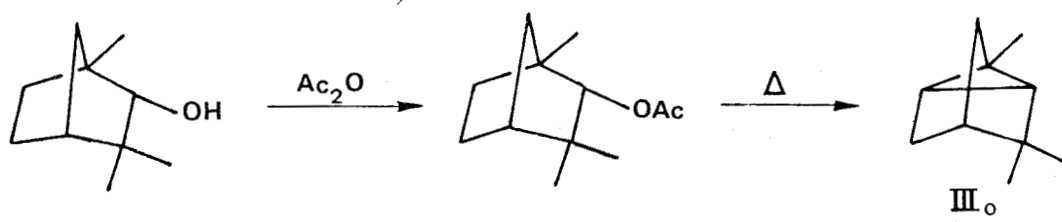
(60) J.H.Gladstone et Tribe, *Bull. Soc.Chim.*, 19, 552, (1873)

(59) G.Clément, M.Wilkas, G.Dupont et R.Dulou, *C.R. Acad. Sci.*, 242, 1184n (1956)



4. Préparation du cyclofenchène

Quant au cyclofenchène, III₀, il est obtenu par pyrolyse de l'acétate d' α fenchyle synthétisé à partir d' α fenchol commercial (69).



La pureté de l'hydrocarbure tricyclique ainsi obtenu varie entre 95 et 99% suivant les conditions de pyrolyse. Une distillation soignée sur colonne à bande tournante permet l'obtention du cyclofenchène pur, III₀.

II - IDENTIFICATION DES PRODUITS D'ACETOXYLATION

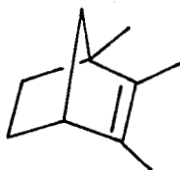
Les différents fenchènes sont traités, par les solutions de Bertram et Walbaum, selon le protocole déjà employé lors de l'acétoxylation du norcamphène ou du camphène. Une distillation des mélanges obtenus permet de séparer les hydrocarbures des acétates.

(69) A.Coulombeau et A.Rassat, *Bull. Soc. Chim.*, 3338, (1965)

1. Identification des hydrocarbures

L'analyse de la fraction légère par CPV sur colonne capillaire garnie de squalane indique la présence de six hydrocarbures. Ces derniers sont séparés par une série de chromatographies préparatives en phase liquide sur silice imprégnée de nitrate d'argent. Leurs spectres I.R et de RMN permettent de les identifier aux fenchènes III_α, III_β, III_γ, III_ξ, III_ο.

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



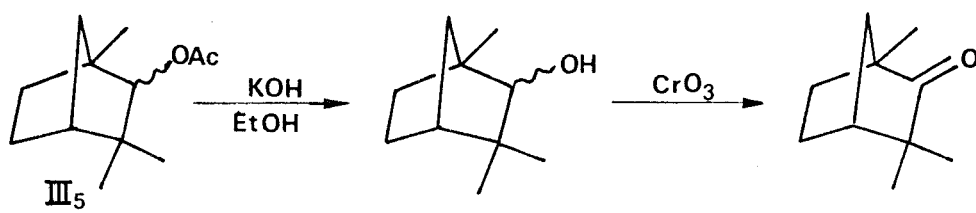
ε fenchène

2. Identification des acétates

La chromatographie en phase gazeuse sur plusieurs colonnes capillaires (PPG, Carbowax, OV 17), révèle la présence de quatre esters : III₅, III₆, III₉, III₁₂.

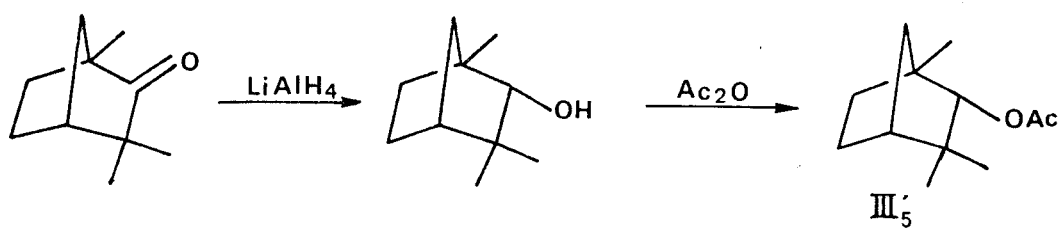
a) Acétate III₅

L'ester III₅ par saponification suivie d'une oxydation chromique conduit à une cétone qui a les mêmes caractéristiques chromatographiques et spectrales qu'un échantillon authentique de fenchone.



Le produit III₅ est donc un acétate de fenchyle.

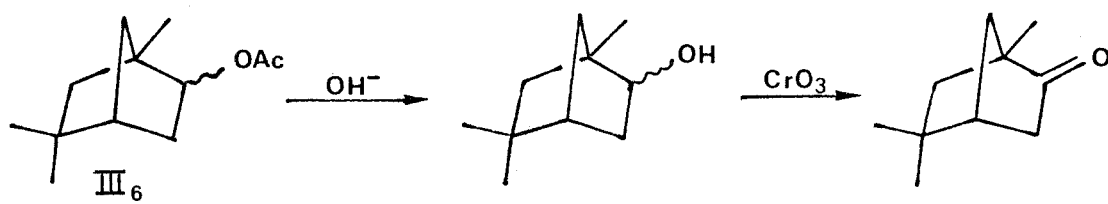
Il a des temps de rétention chromatographique sur colonne capillaire garnie de PPG différents de ceux d'un échantillon d'acétate d' α fenchyle III'₅ provenant de la réduction de la fenchone par LiAlH_4 ⁽⁶⁹⁾ et estérification de l'alcool.



Nous avons donc attribué la configuration *exo* à l'ester III₅ qui est donc l'acétate de β fenchyle.

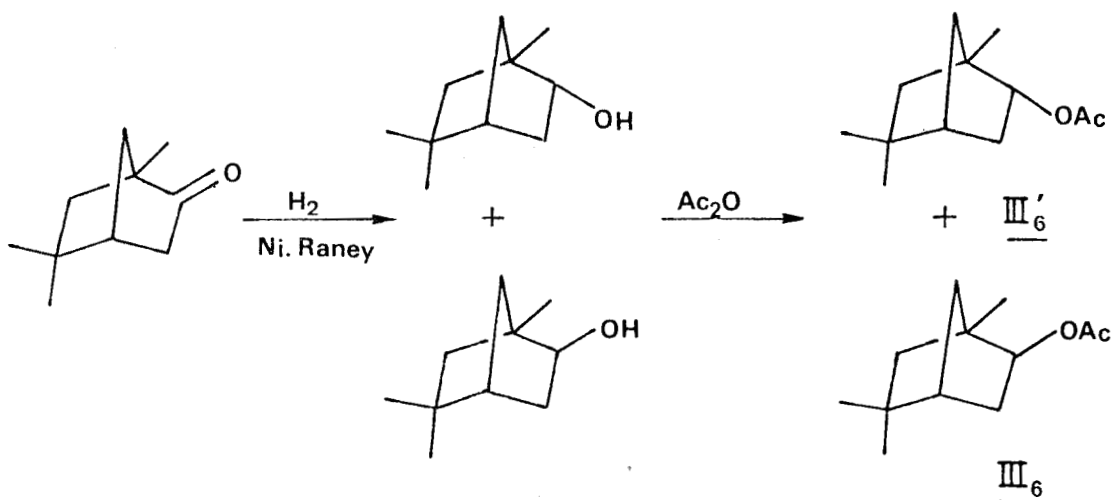
b) Acétate III₆

La saponification de III₆, suivie d'une oxydation chromique conduit quant à elle à l'isofenchone.



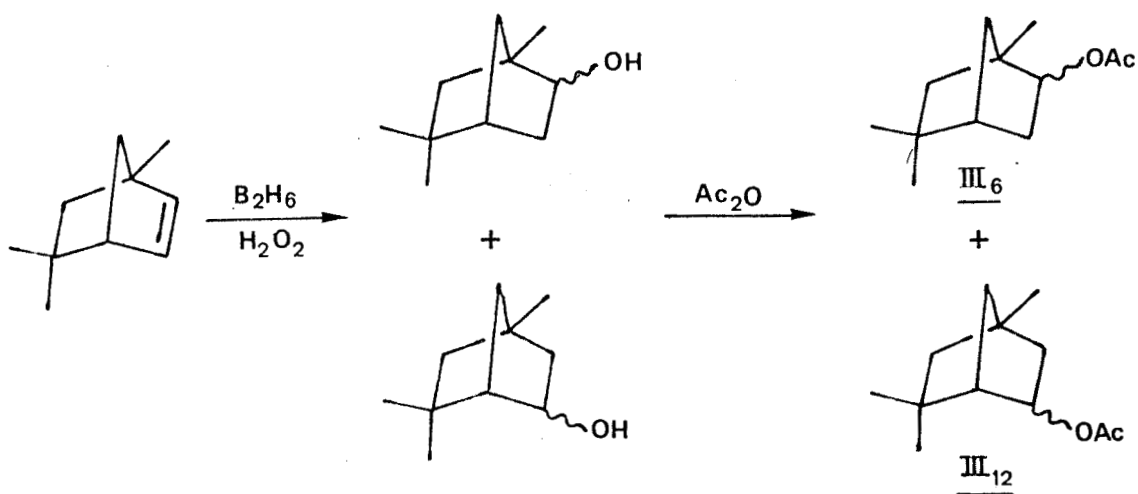
(69) A. Coulombeau et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim.*, 3338, (1965)

De plus, III₆ possède des caractéristiques analogues à celles de l'acétate d' α isofenchyle dont la synthèse a été réalisée à partir de l'isofenchone.



c) Acétate, III₁₂

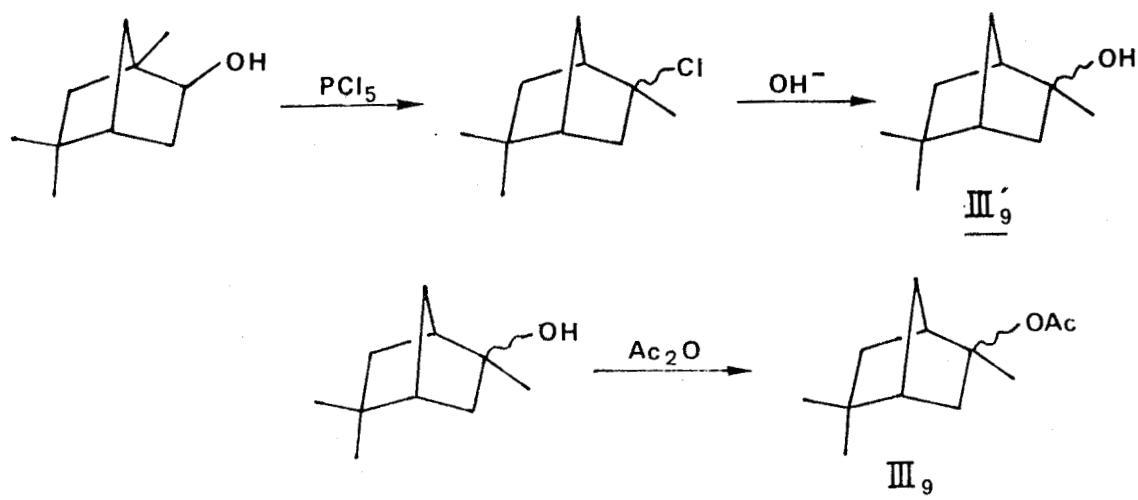
Ce produit a même temps de rétention en CPV sur plusieurs colonnes capillaires que l'acétoxy-3 triméthyl-1,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane préparé par hydroboration oxydante du δ fenchène suivie d'une estérification.



d) Acétate, III₉

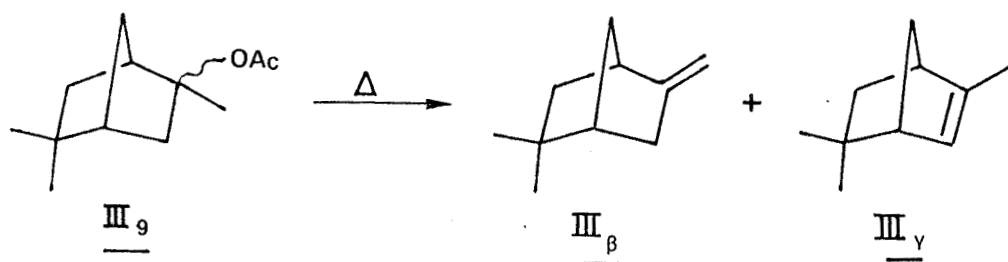
Ses temps de rétention chromatographiques sur différentes colonnes capillaires sont identiques à ceux de l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane dont la synthèse

se a été réalisé à partir de l'isofenchol ⁽⁷⁰⁾.



La structure de l'alcool intermédiaire III'₉ et celle de l'ester III₉ ont été confirmées par comparaison de leur spectre de RMN avec ceux d'échantillons d'exo hydroxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane I'₄ et exoacétoxy-2 méthyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane I₄ (cf chapitre I p. 23). Le méthyle en α du groupement fonctionnel de ces différents composés a même déplacement chimique ($\delta = 1,3$ p.p.m).

De plus, les produits de pyrolyse de l'acétate III₉ et de l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane précédemment synthétisé sont les mêmes : β et γ fenchènes.



Cet ensemble de constatations permet de penser que l'acétate, III₉ est l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane.

(70) W. Hüchel et H. J. Kern, *Ann. Chem.*, 687, 40, (1965)

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

Des prélèvements effectués au cours de l'acétoxylation de chaque hydrocarbure III_α , III_β , III_γ , III_ξ , III_θ ou de l'acétolyse des acétates III_5 et III_6 , à différentes températures sont analysés après traitement habituel par CPV sur colonnes capillaires garnies de PPG ou de squalane.

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

1. Acétoxylation des hydrocarbures

L'évolution des différents constituants, au cours de l'acétoxylation des hydrocarbures III_α , III_β , III_γ , III_ξ , III_θ , III_δ à la température de 100°C est représentée sur les figures 19 à 24.

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

L'hydrogénation "d'acétoxyllats" prélevés périodiquement conduit à un mélange d'acétates et d'hydrocarbures saturés composé de cyclofenchène, III_θ , d' α fenchanes, de β fenchanes et des acétates, III_5 et III_6 . Un bilan matière effectué sur les α et β fenchanes permet de déduire les pourcentages de ξ et de γ fenchènes connaissant ceux de III_α et III_β .

Dans le tableau n°XVII figurent les pourcentages relatifs des différents fenchènes à l'équilibre à différentes températures.

Tableau n° XVI : Teneur à l'équilibre des différents composés en fonction de la température

TEMPERATURE °C	80	90	100	110	120
% α fenchène, III_{α}	0,9	1,4	1,6	2,1	2,2
% β fenchène, III_{β}	1,2	1,9	2,1	2,9	3,2
% $\gamma + \xi$ fenchène III_{α} et III_{ξ}	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8
% cyclofenchène, III_0	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0
% acétate de β fenchyle III_5	13,4	13,0	11,9	10,4	10,0
% acétate d' α isofenchyle III_6	83,8	83,2	83,1	83,1	82,8

Conditions expérimentales : AcOH = 15g, décaline = 5,9 g ,
 H_2SO_4 = 0,17 g, Substrat = 6 g

Tableau n° XVII : Teneur relative des fenchènes à l'équilibre en fonction de la température

TEMPERATURE °C	80	90	100	110	120
% α fenchène, III_{α}	32,3	32,1	32,1	31	29,3
% β fenchène, III_{β}	42,3	42,3	42,6	42,7	43,0
% γ fenchène, III_{γ}	9,2	9,9	10,1	10,5	12,3
% δ fenchène, III_{δ}	1,4	1,4	1,5	1,6	2,0
% ξ fenchène, III_{ξ}	1%	1%	1%	1%	1%
% cyclofenchène, III_0	13,2	13,4	13,5	13,7	14,2

Conditions expérimentales : AcOH = 15 g, décaline = 0,59 g ,
 H_2SO_4 = 0,17 g, Substrat = 6 g



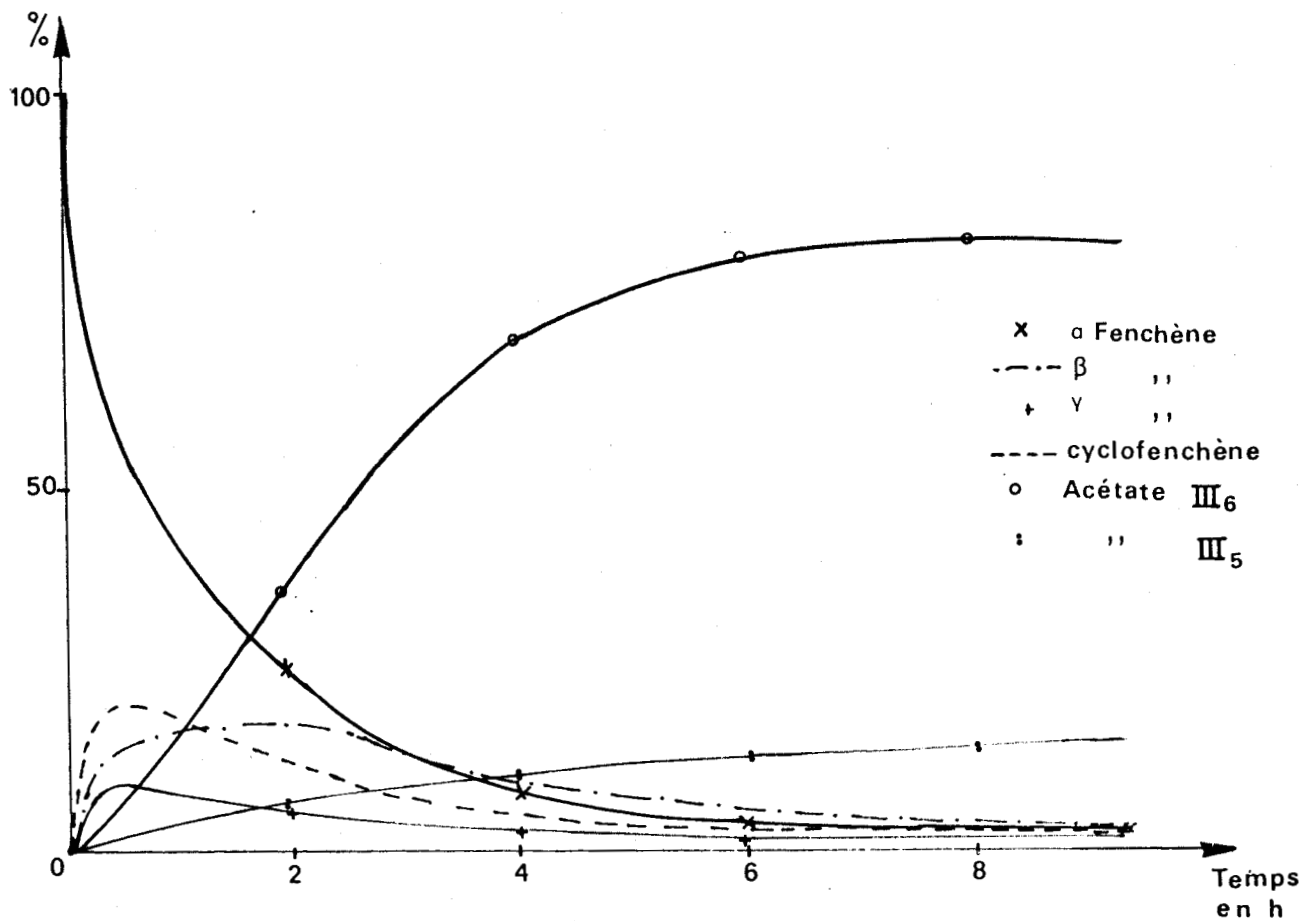


fig-19 Acétoxylation de l' α Fenchène à 100°C

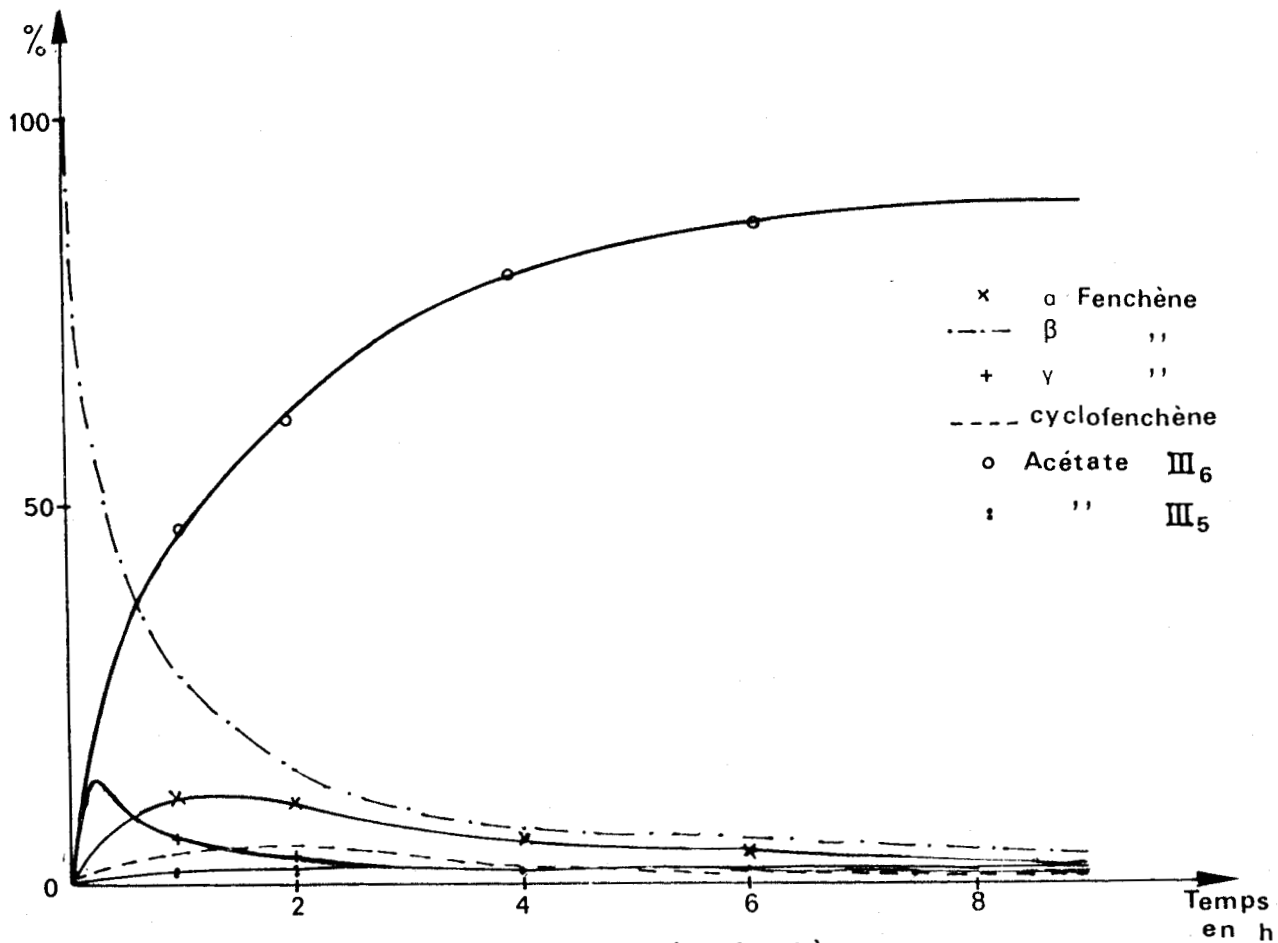
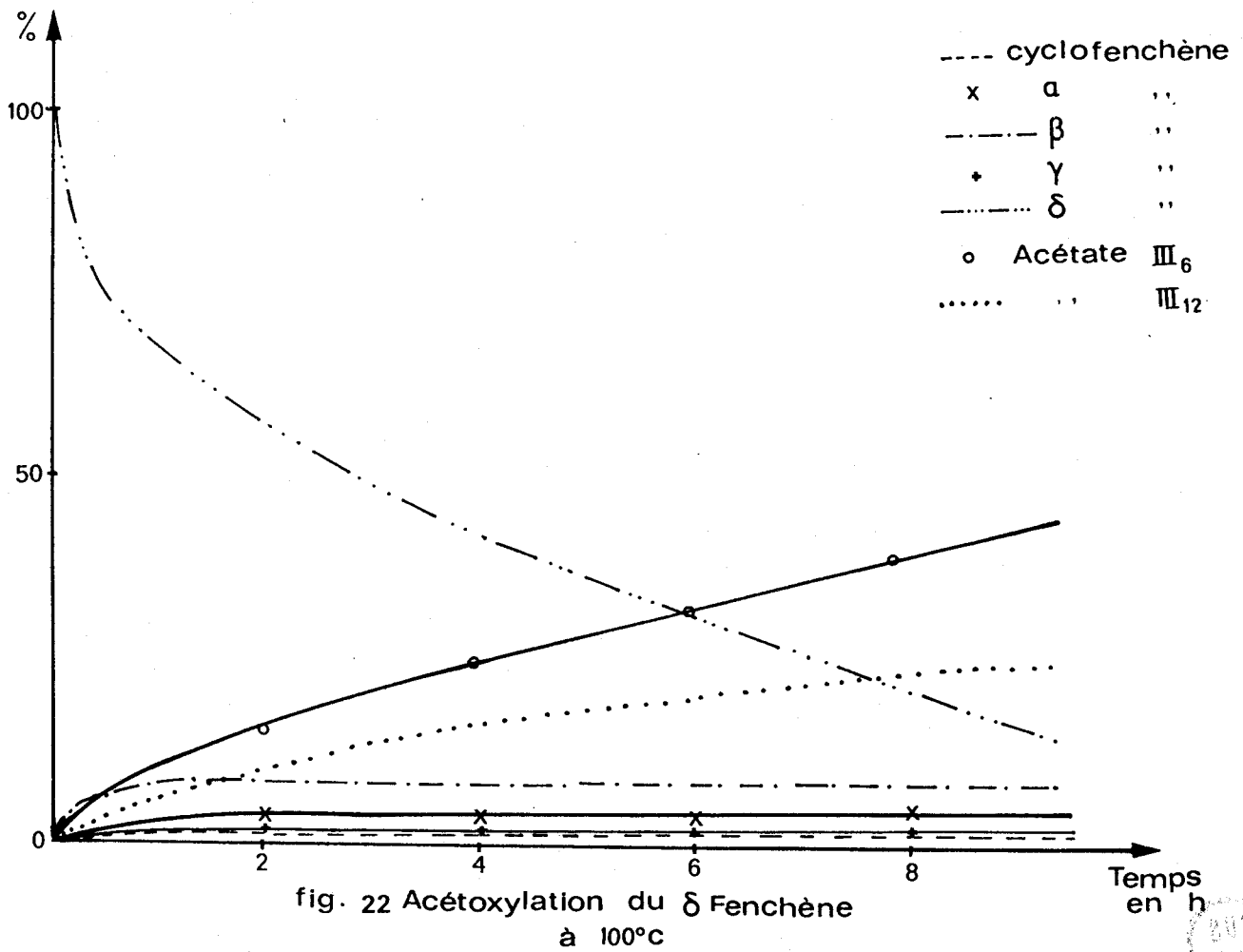
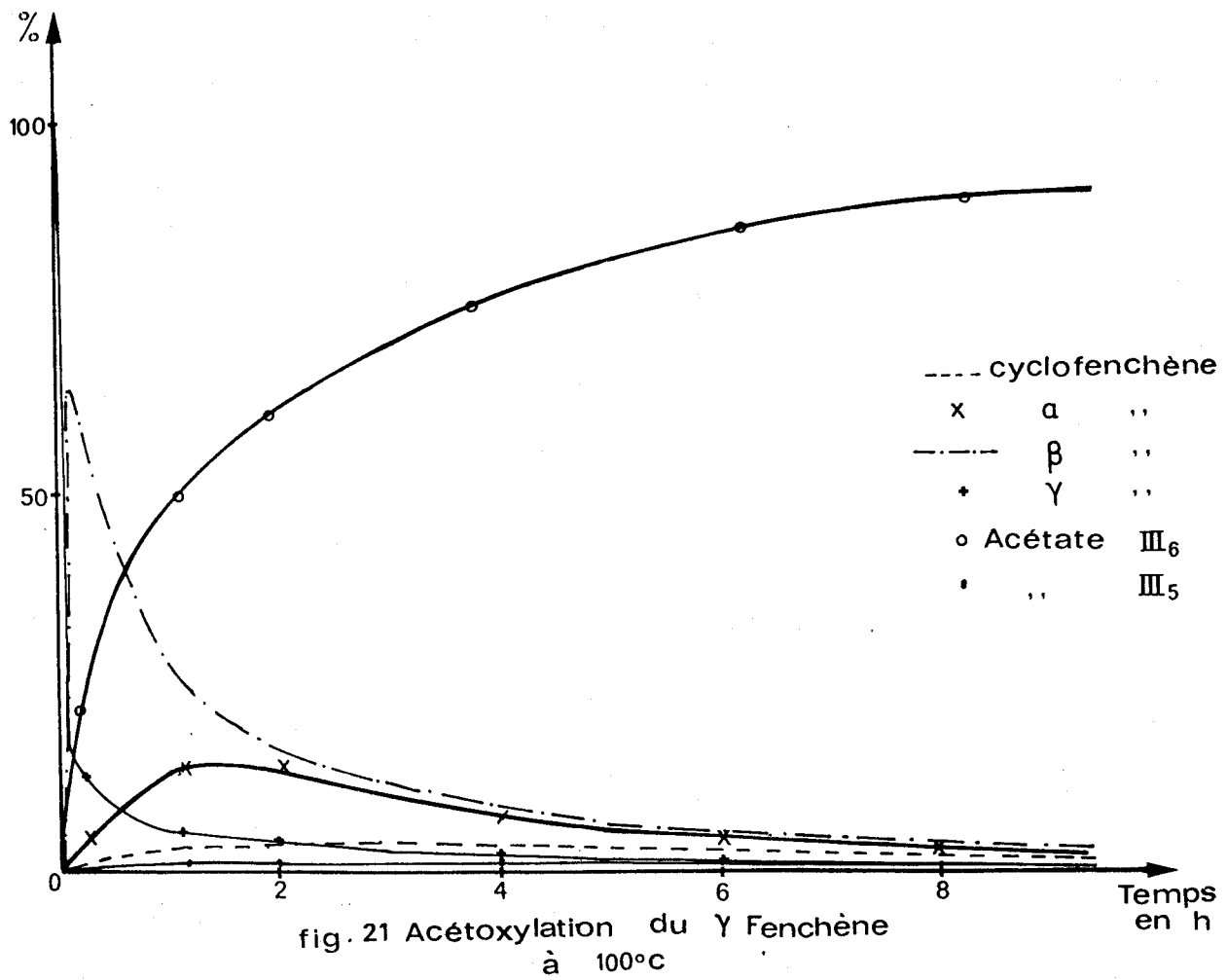
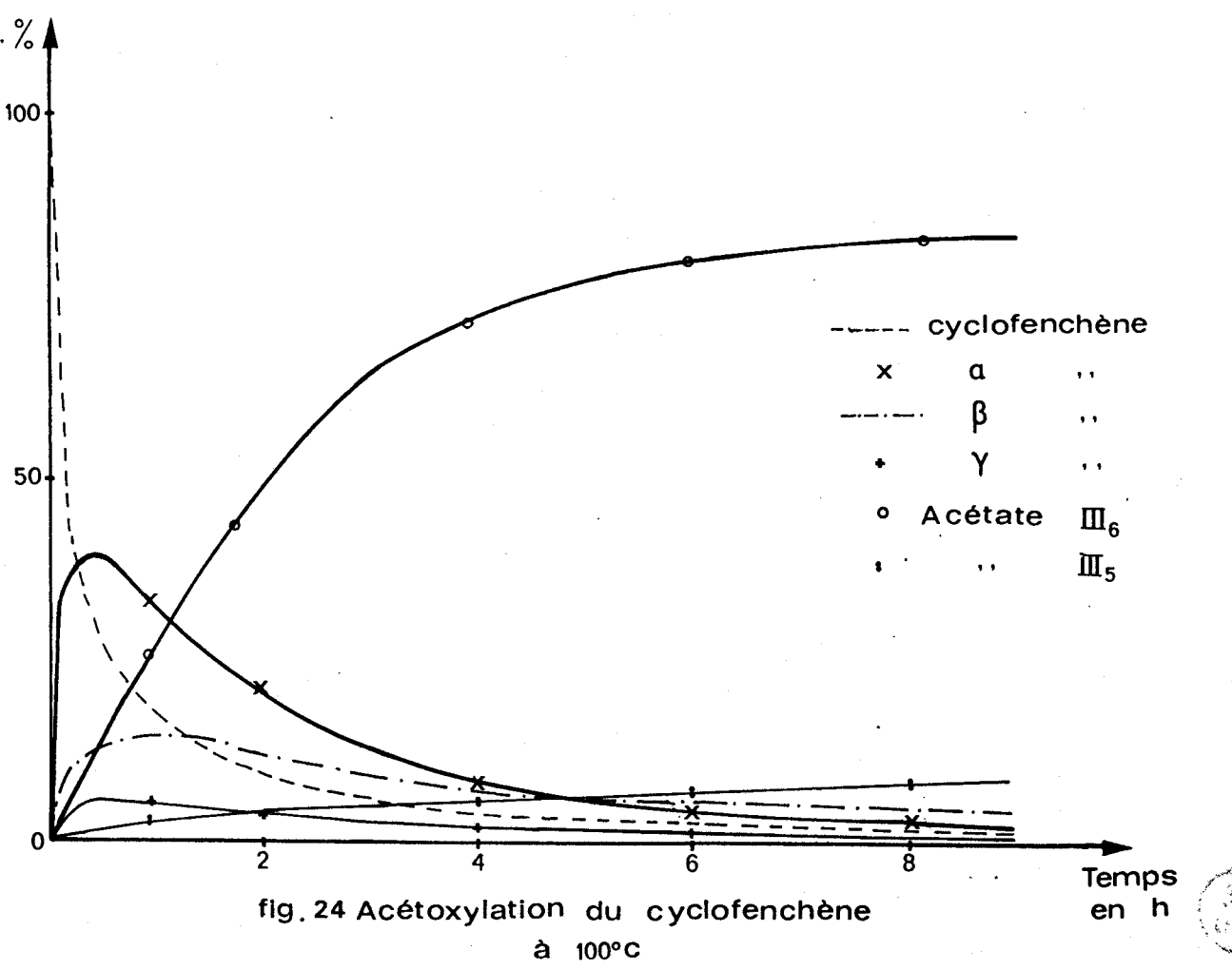
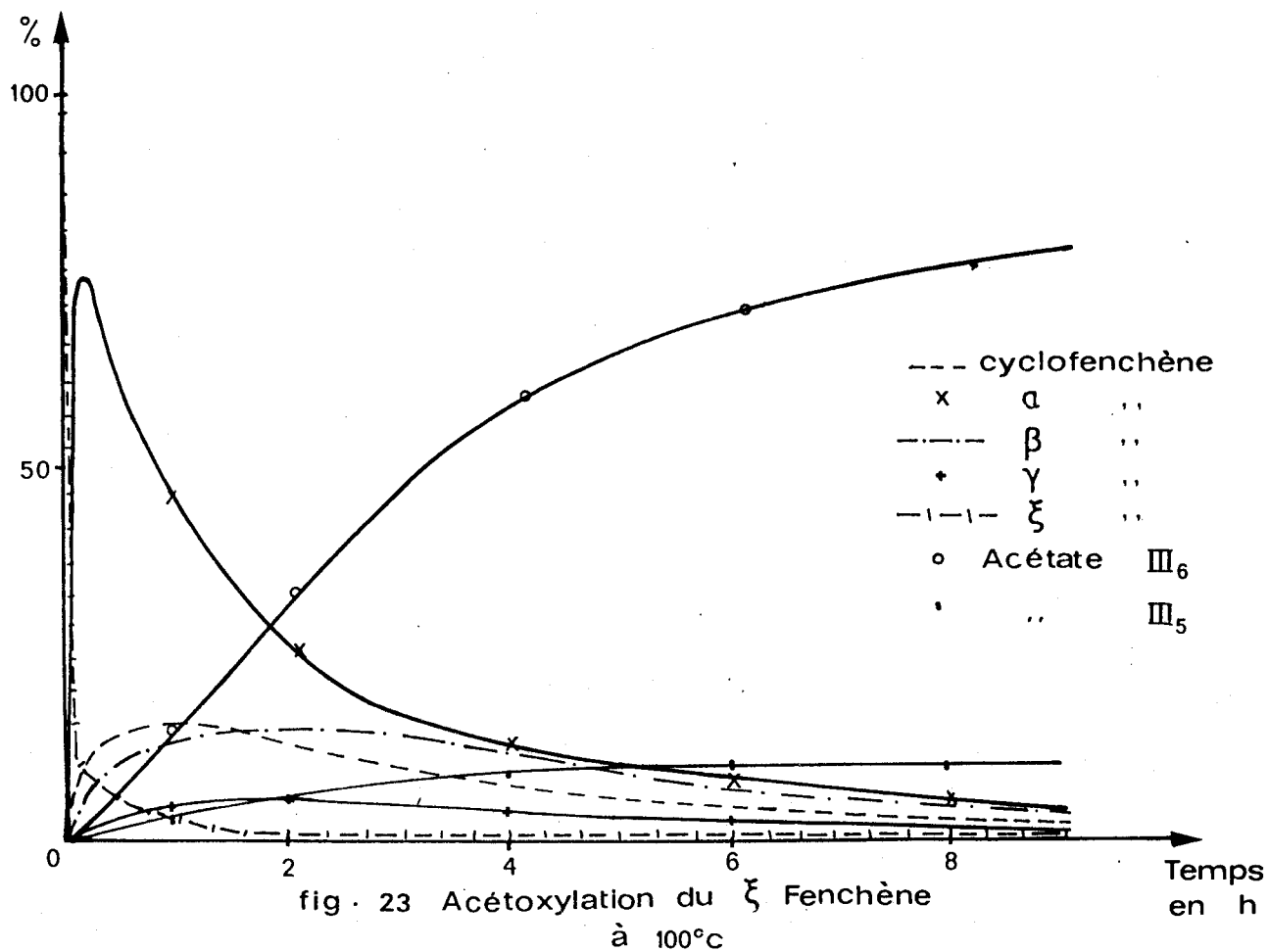


fig-20 Acétoxylation du β fenchène

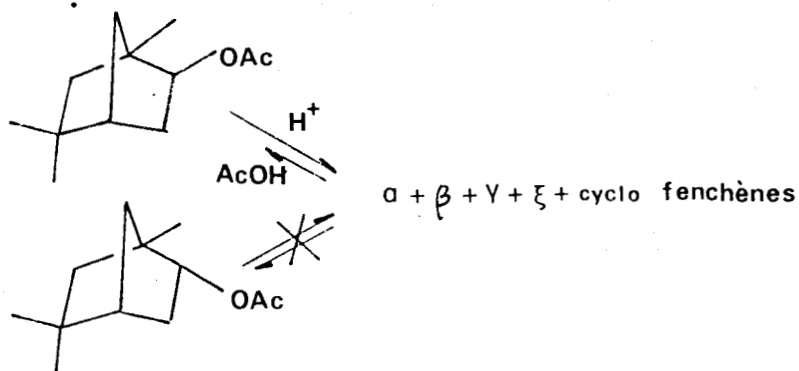




2. Solvolyse des acétates

L'acétate d' α isofenchyle, III_6 et l'acétate de β fenchyle, III_5 ont subi la solvololyse dans les conditions habituelles.

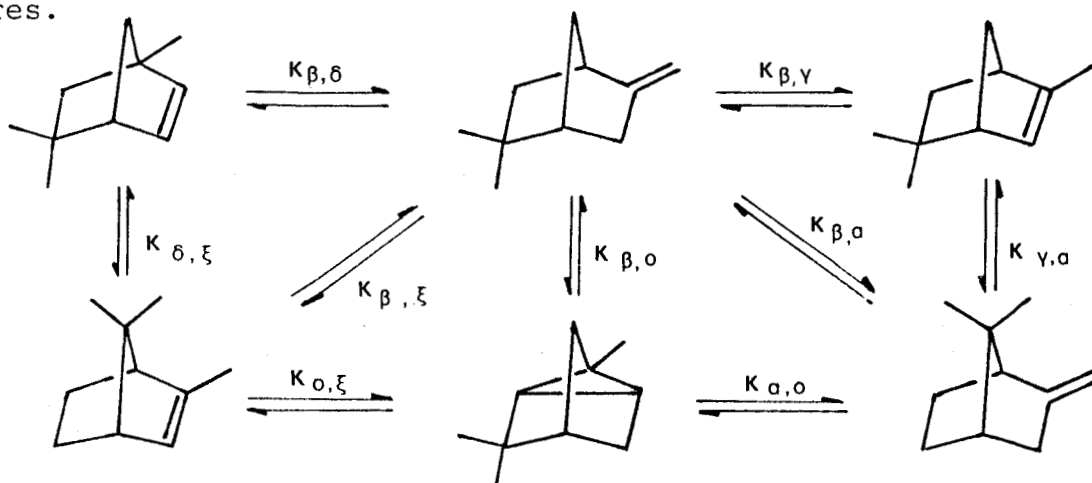
Les teneurs à l'équilibre des différents produits de ces solvolyses sont identiques à celles indiquées sur le tableau n° XVI. Notons que lors du traitement d'un mélange (endo-exo) d'acétate de fenchyle III_5 , ou d'isofenchyle III_6 , par des solutions de Bertram et Walbaum, seul l'épimère exo subit la solvololyse⁽⁷¹⁾.



3. Détermination des constantes d'équilibre

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

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



(71) N.J.Toivonen, Suomen Kimistil., B.24, 62, (1951)

Le tableau n° XVIII rassemble les constantes ainsi calculées :

$$K_{\beta,\alpha} = \frac{\left(\frac{\text{III}_\alpha}{\text{III}_\beta}\right)}{\left(\frac{\text{III}_\alpha}{\text{III}_\beta}\right)}, \quad K_{\beta,o} = \frac{\left(\frac{\text{III}_o}{\text{III}_\beta}\right)}{\left(\frac{\text{III}_o}{\text{III}_\beta}\right)}, \quad K_{\beta,\gamma} = \frac{\left(\frac{\text{III}_\gamma}{\text{III}_\beta}\right)}{\left(\frac{\text{III}_\gamma}{\text{III}_\beta}\right)},$$

$$K_{\beta,\delta} = \frac{\left(\frac{\text{III}_\delta}{\text{III}_\beta}\right)}{\left(\frac{\text{III}_\delta}{\text{III}_\beta}\right)}, \quad K_{\beta,\xi} = \frac{\left(\frac{\text{III}_\xi}{\text{III}_\beta}\right)}{\left(\frac{\text{III}_\xi}{\text{III}_\beta}\right)}$$

à différentes températures.

Tableau n° XVIII : Constantes d'équilibres des fenchènes à différentes températures.

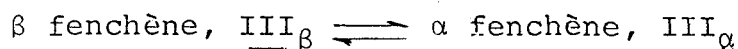
T°C	K	$K_{\beta,\alpha}$	$K_{\beta,o}$	$K_{\beta,\gamma}$	$K_{\beta,\delta}$	$K_{\beta,\xi}$
120		0,695	0,340	0,294	-	-
110		0,711	0,330	0,270	-	-
100		0,745	0,325	0,238	0,04	0,01
90		0,756	0,319	0,220	-	-
80		0,765	0,313	0,212	-	-

Les très faibles quantités de δ et ξ fenchène, à l'équilibre, ne permettent d'évaluer que l'ordre de grandeur des constantes $K_{\beta,\delta}$ et $K_{\beta,\xi}$.

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

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

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



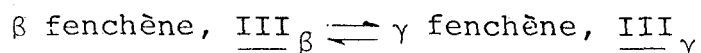
$$\Delta H^{\circ}_{\beta, \alpha} = - 700 \text{ cal/mole}$$

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



$$\Delta H^{\circ}_{\beta, \text{O}} = + 470 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\beta, \text{O}} = - 1,1 \text{ cal/mole}^{\circ} \text{K}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\beta, \gamma} = + 2200 \text{ cal/mole}$$

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

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

Tableau n° XIX : Enthalpie standard d'isomérisation des fenchènes.

$\Delta H^{\circ}_{i, j}$	$\Delta H^{\circ}_{i, \alpha}$	$\Delta H^{\circ}_{i, \beta}$	$\Delta H^{\circ}_{i, \gamma}$	$\Delta H^{\circ}_{i, \text{O}}$
$\Delta H^{\circ}_{\alpha, j}$	0	+ 700	+ 2900	+ 1170
$\Delta H^{\circ}_{\beta, j}$	- 700	0	+ 2200	+ 470
$\Delta H^{\circ}_{\gamma, j}$	- 2900	- 2200	0	- 1730
$\Delta H^{\circ}_{\text{O}, j}$	- 1170	- 470	+ 1730	0

ΔH° en cal/mole

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



La structure relativement symétrique de l' α fenchène, III_α peut expliquer la faible valeur de son entropie standard ΔS° .

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

IV - ETUDE CINÉTIQUE

1. Energie d'activation apparente

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

Tableau n° XX : Vitesse initiale de disparition des fenchènes en fonction de la température

Température °C \ V_o de	III_α	III_β	III_γ	III_δ	III_ϵ	III_o
120	21,5	9,8	-	7,8	42	13,2
110	12,2	6,5	36	4,45		12,5
100	9,8	4,1	25	2,4	30	10,0
90	7,0	-	-	1,8		8,6
80	4,9	3,25	12	1,0	15	8,0

V_o en mole $l^{-1}h^{-1}$

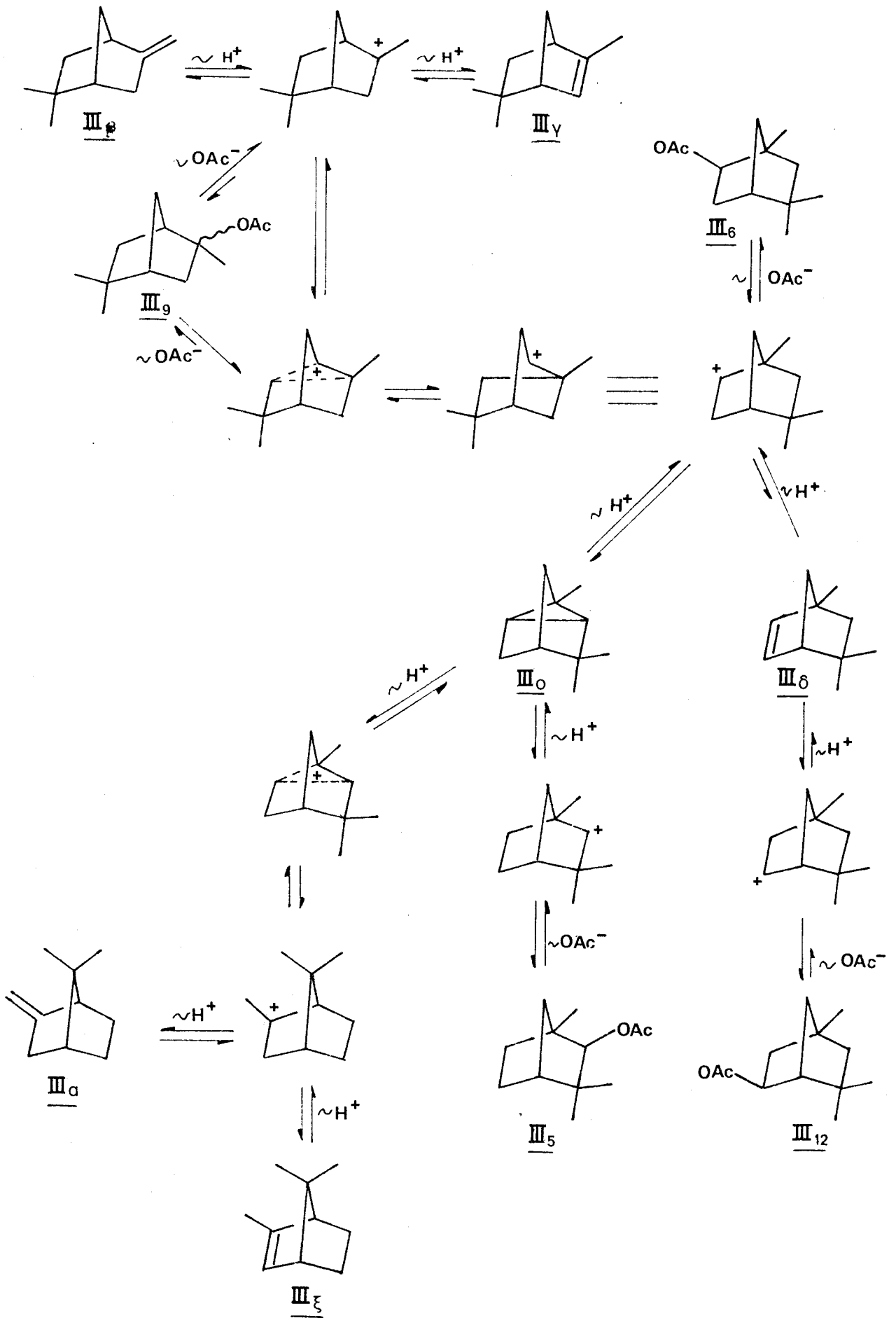
A partir des variations de ces vitesses initiales de disparition en fonction de T, on peut tracer les graphes d'Arrhénius et déterminer les énergies d'activation apparentes E_A de transformation des fenchènes. Celles-ci sont indiquées dans le tableau n° XXI.

Tableau n° XXI : Energie d'activation apparente des fenchènes

PRODUIT	α	β	γ	δ	ξ	Cyclo
E_A	7,8	6,5	7	14,2	7	3,9

E_A en kcal/mole °K

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



1) Préparation des hydrocarburesa) Préparation de l' α fenchène

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

Après l'avoir laissé sous agitation pendant 10 h, le mélange est versé dans un béccher contenant 2,5 l d'eau glacée et 750 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le tosylate précipite, on extrait plusieurs fois à l'éther. La phase organique est ensuite traitée par une solution de soude 0,1 N, lavée à l'eau puis séchée. Après évaporation du solvant, on recueille le tosylate solide que l'on recristallise dans 580 cm³ d'éther de pétrole (230 g - Rdt = 85%, F = 94%).

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

Une nouvelle distillation, de cette fraction, fournit 91 g d'oléfines contenant 80 % d' α fenchène (Rdt = 53%).

Enfin une distillation sur colonne à bande tournante Nester Faust permet d'obtenir l' α fenchène à plus de 99 % de pureté ($n_D^{20} = 1,4725$, $Eb_{760} = 157^\circ\text{C}$)

RMN : (H^1 , $CDCl_3$, $SiMe_4$ δ ppm)

4,65 et 4,56 (2H, b, protons méthyléniques) ;
0,94 (6H, s, groupement gem-diméthyle)

b) Préparation des β , γ et ξ fenchènes

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

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

Ceux-ci sont identifiés d'après leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectrales.

β fenchène

$$n_D^{20} = 1,4645 \qquad \text{Eb}_{760} = 153^\circ\text{C}$$

IR.

Bandes 851 et 873 cm^{-1} méthylène vinylique

1366 et 1384 cm^{-1} groupement gem-diméthyle

RMN :

4,66 et 4,56 (2H, b, protons méthyléniques) ; 0,94 (6H, s, groupement gem-diméthyle).

γ fenchène

$$n_D^{20} = 1,4607 \qquad \text{Eb}_{760} = 147^\circ\text{C}$$

IR.

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

RMN :

5,57 (1H, s, proton vinylique double liaison endocyclique); 2,45 (1H, massif, proton allylique en tête de pont C₄); 2,12 (1H, proton allylique en tête de pont, C₁); 1,66 (3H, d, méthyle allylique); 1,07-0,9 (6H, s, gem-diméthyle).

ζ fenchène

$$n_D^{20} = 1,4685 \quad \text{Eb}_{760} = 147^\circ\text{C}$$

IR

Double liaison : 1 629 cm⁻¹

Groupement gem-diméthyle (1362 et 1380 cm⁻¹)

Méthylène vinylique (839 et 874 cm⁻¹)

RMN

5,38 (1H, m, proton vinylique); 1,70(méthyle-allylique); 0,95-0,86 (6H, s, gem-diméthyle).

Hydrogénation des γ et ζ fenchènes sur Platine d'Adams

50 mg de Pt d'Adams en suspension dans 6 cm³ de cyclohexane et 0,5 cm³ d'acide acétique sont agités sous atmosphère d'hydrogène pendant 20 mn à température ambiante. On ajoute à ce catalyseur 1 g de produit à hydrogéner. La réaction démarre rapidement et l'hydrogène est fixé en 1/2 h.

c) Préparation du δ fenchène

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

sa distillation fournit 355 g d'un mélange isofenchol-fenchol.

Dans un tricol de 2 l, on dissout 330 g du mélange précédent isofenchol-fenchol, dans 740 cm³ d'éther éthylique, puis on ajoute lentement une solution sulfochromique constituée de 230 g de bichromate de sodium, 165 cm³ d'acide sulfurique et 1030 cm³ d'eau. Après 6 h d'agitation, on extrait plusieurs fois à l'éther. Une distillation sous pression normale, puis sous vide des phases éthérées, après qu'elles aient été neutralisées, lavées et séchées, donne 242 g d'un mélange de cétones. (Rdt = 75 %).

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

A 32 g d'isofenchone et 4 cm³ d'acide acétique, portés à 60°C, on ajoute très lentement (3h), 12 cm³ de brome. L'addition du brome est réglée sur le dégagement d'acide bromhydrique piégé dans une solution de soude. On chauffe ensuite le mélange à 90°C et on le verse encore chaud dans 500 cm³ d'eau contenant 4 g de sulfite de sodium et quelques pastilles de soude. La bromoisofenchone précipite ; après séparation, on la recristallise dans 40 cm³ d'alcool à 95% préalablement additionné d'une pastille de soude. On obtient ainsi 40 g de bromoisofenchone (Rdt = 82%, F = 46°C, Litt⁽⁷²⁾, F = 46-47°C).

A une suspension de 5 g LiAlH₄, dans 150 cm³ d'éther éthylique, on additionne goutte à goutte, 27 g de bromoisofenchone en solution dans 100 cm³ d'éther anhydre. On laisse le tout sous agitation pendant 18 h puis on porte à reflux 1 h. Après hydrolyse, les sels minéraux sont dissous par 110 cm³ d'acide chlorhydrique à 15 %. On sépare la phase organique, extrait la phase aqueuse à l'éther. Après neutralisation, séchage et évaporation du solvant, on obtient un produit huileux peu stable.

La bromhydrine précédemment formée est dissoute dans

(72) Wallach et Vivek, *Annalen*, 362, 195, (1908)

325 cm³ d'alcool absolu contenant 2,6 g d'iodure de potassium. On ajoute à cette solution un couple Zn-Cu préparé selon GLADSTONE et TRIBE et on distille lentement l'alcool qui entraîne le δ fenchène.

Après addition d'un volume d'eau double de celui de l'alcool distillé on recueille 7 g d'une couche huileuse de δ fenchène. Une extraction au benzène permet de récupérer après traitement habituel, une quantité supplémentaire de δ fenchène (2,5 g). (Rdt = 62 %, Eb₇₆₀ = 142°C).

IR :

Gem-diméthyle : 1361 et 1328 cm⁻¹

Méthyle en tête de pont : 1350 cm⁻¹

Double liaison méthylénique : 721 et 692 cm⁻¹

RMN :

6,15 à 5,6 (2H, massif, 2H vinyliques); 2,2 (1H, proton allylique en tête de pont) ; 1,22-1,17 (6H, s, gem-diméthyle) ; 0,84 (3H, s, méthyle en tête de pont).

d) Préparation du cyclofenchène

On pyrolyse à 550°C, 500 cm³ d'acétate d' α fenchyle à la vitesse de 60 cm³/h par passage dans un réacteur garni d'anneaux de verre. Le pyrolysats retenu dans un condenseur à eau est ensuite traité à la soude 0,1 N, lavé à l'eau, séché et distillé. On obtient 184 g de cyclofenchène à 97% (Rdt=53%)

Une purification sur colonne à bande tournante Nester Faust permet d'obtenir le cyclofenchène avec une pureté supérieure à 99 %. (Eb₇₆₀ = 144°C, n_D²⁰ = 1,4537).

IR :

Un triplet de forte intensité à 1365, 1376, 1380 cm⁻¹ correspondant aux groupes méthyles.

RMN :

1,2 (3H, s, méthyle en tête de pont) ; 0,91-0,82
(6H, s, gem-diméthyle) ; 0,75-0,6-0,53 (2H, H cyclopropaniques).

2) Acétoxylation des hydrocarbures et acétolyse des acétates

6 g d'hydrocarbure ou 8,5 g d'acétate, dissous dans 5,9 g de décaline (étalon interne) sont traités par une solution de Bertram et Walbaum (15 g CH_3COOH + 0,17 g H_2SO_4 à 50 %) dans un ballon de 50 cm^3 immergé dans un bain thermostaté. Des prises d'essai de 1 cm^3 , effectuées à intervalles de temps réguliers, sont analysées par chromatographie en phase gazeuse après traitement habituel.

a) Séparation des produits d'acétoxylation et de solvolyses

Les produits provenant des différentes réactions sont rassemblés puis distillés.

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

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

b) Identification des acétates

Transformation de l'acétate de fenchyle en fenchone

On traite 8 g d'acétate de fenchyle par de la potasse méthanolique à reflux (5 g de KOH + 40 cm^3 de CH_3OH). Après dis-

tillation du solvant, on ajoute de l'eau et extrait à l'éther éthylique. Puis on distille la phase étherée après qu'elle ait subi le traitement habituel (lavage, séchage), ceci fournit 5,9 g d'alcool (Rdt = 93 %).

5,9 g d'alcool dissous dans 20 cm³ d'éther sont oxydés à 25°C par addition lente d'un mélange sulfochromique (3,9 g de Na₂Cr₂O₇, 2 H₂O + 3 cm³ d'H₂SO₄ + 20 cm³ d'H₂O). Après 2 h d'agitation, on décante et extrait plusieurs fois la phase aqueuse à l'éther. Les phases étherées, neutralisées, lavées et séchées sont ensuite distillées sous pression réduite et conduisent à 5 g de fenchone (Rdt = 85 %).

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

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

Le contenu de l'autoclave est repris par de l'éthanol, et après avoir séparé le nickel par filtration et chassé le solvant on distille le mélange d'alcools sous vide (Rdt=93%)

Les alcools précédemment obtenus sont laissés 2 h à reflux avec 40 g d'anhydride acétique. Après refroidissement, neutralisation, lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, une distillation sous pression réduite permet de recueillir 51 g d'un mélange d'endo et d'exo acétoxy-2 triméthyl-1,3,3 bicyclo(2.2.1) heptane (Rdt = 92 %).

Préparation de l'acétate d' α fenchyle

A une suspension de 6,7 g de LiAlH₄ dans 75 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 25,5 g de fenchone en solution dans 200 cm³ d'éther anhydre. Au bout de 12 h d'agitation, on hydrolyse et dissout le précipité par HCl à 15%, puis on décante et extrait à l'éther. La distil-

lation des phases organiques sous pression réduite permet d'obtenir 29 g d' α fenchol solide (Rdt=91%, F=37-38°C, Litt⁽⁷³⁾F=38°C)

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

Transformation de l'acétate d' α isofenchyle
en isofenchone

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

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

Le protocole expérimental est analogue à celui employé précédemment.

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

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

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

Après extraction, lavage et séchage et distillation des phases organiques, on obtient 9,5 g d'alcools. (Rdt=70%).

5 g du mélange d'alcools précédents sont portés 1 h à reflux avec 5 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement

(73) J.L.Simonsen, *The Terpenes*, Vol. II, p.533, Cambridge University Press

on neutralise à la soude à 10 %, on lave à l'eau et on sèche sur sulfate de magnésium, enfin une distillation donne 4,5 g d'un mélange d'acétates renfermant 56% d'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane et 44 % d'acétate d'isofenchyle.

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

A une suspension de 16 g de PCl_5 dans 30 cm^3 d'éther de pétrole, on ajoute lentement à -10°C , 10 g d'exo isofenchol dissous dans 25 cm^3 d'éther. Le mélange est laissé 15 mn sous agitation puis, il est neutralisé par une solution de soude à 10 %, lavé à l'eau et séché sur MgSO_4 .

Après évaporation du solvant, le chloro-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane obtenu est placé sous agitation à 80°C avec 20 g de CaO dissous dans 300 cm^3 d'eau, pendant 24 h. Une extraction à l'éther, suivi après traitement habituel d'une distillation permet de recueillir 7,5 g d'hydroxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane souillés d'isofenchol et de β et α fenchènes.

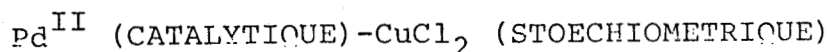
Une chromatographie en phase liquide, sur silice G, éluée à l'éther de pétrole progressivement enrichie en éther éthylique, donne l'hydroxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane avec une pureté voisine de 98 %. (F=64-65°C, Litt⁽⁷⁴⁾, F = 67°C).

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

(74) N.J. Toivonen, *J.Pr.Chem.*, 159, 70, (1941)

CHAPITRE V

ACETOXYLATION DES α ET β FENCHENES CATALYSEE PAR LE COUPLE



Contrairement au camphène II, les α et β fenchènes ses isomères, n'ayant par leur groupement gem-diméthyle en α de la double liaison devraient réagir, en milieu acétique tamponné en présence de la combinaison $\text{Pd}^{\text{II}} - \text{CuCl}_2$, de façon similaire au norcamphène I pour donner des esters insaturés.

On constate effectivement que les acétoxyllats obtenus dans ces conditions sont différents de ceux résultants d'une catalyse acide.

I - IDENTIFICATION DES CATALYSATS

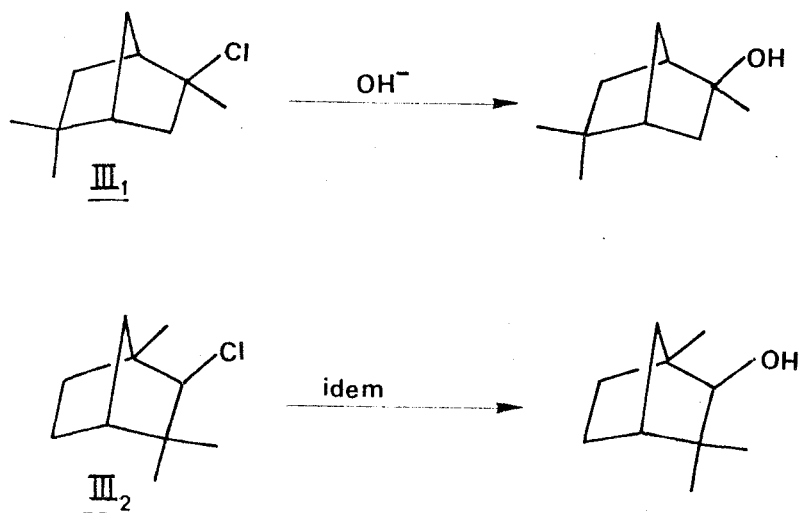
Le traitement de III $_{\alpha}$ ou III $_{\beta}$ par le couple PdCl_2 (cata) - CuCl_2 (stoechio) en milieu acétique tamponné donne de nombreux produits. Certains ne sont présents qu'à l'état de trace (< 2%) et n'ont par suite pu être isolés puis identifiés.

Les majoritaires quant à eux, ont été numérotés de III $_1$ à III $_{11}$ suivant leur ordre d'élution sur colonne capillaire garnie de PPG, et isolés à l'aide des traitements classiques de séparation (distillation, chromatographie préparative ...).

Il s'avère que :

- III $_5$, III $_6$ et III $_9$ sont respectivement les acétates de β fenchyle, d' α isofenchyle et l'acétoxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane, déjà rencontrés lors de l'acétoxylation des fenchènes catalysée par les acides forts.

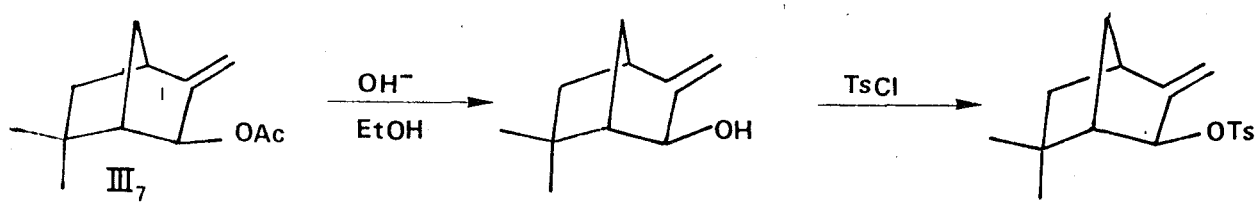
- III₁ et III₂ sont des dérivés chlorés dont les spectres de RMN sont voisins, respectivement de ceux de l'hydroxy-2 triméthyl-2,7,7 bicyclo (2.2.1) heptane, III'₉ (cf p 106) et du β fenchol, leur hydrolyse conduit d'ailleurs à ces alcools.

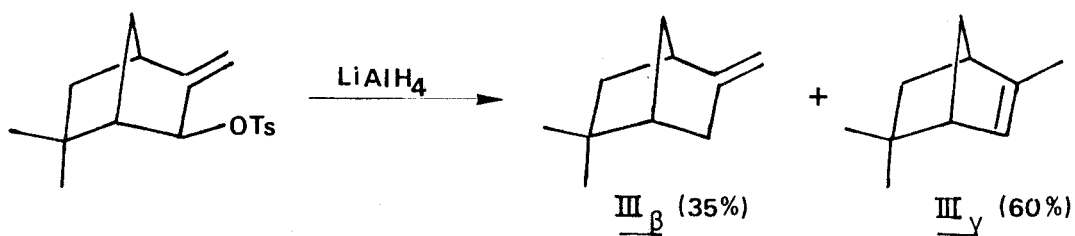


- III₇ et III₈ sont deux acétates insaturés ayant des spectres de RMN très voisins, indiquant qu'ils possèdent chacun un groupement acétoxy en α d'une double liaison exocyclique et un groupement gem-diméthyle.

Ces spectres ne permettent malheureusement pas de déterminer avec certitude la position des gem-diméthyles. On peut toutefois remarquer (cf tableau n°XXII) que III₈ ne se forme quasiment pas par traitement du β fenchène et que par contre la proportion de III₇ obtenu à partir de cet alcène est beaucoup plus importante.

Pour lever toute ambiguïté III₇ a donc été saponifié. L'action du chlorure de paratoluènesulfonyle sur l'alcool correspondant permet d'obtenir un tosylate dont la réduction par LiAlH₄ conduit à un mélange de β et γ fenchènes.

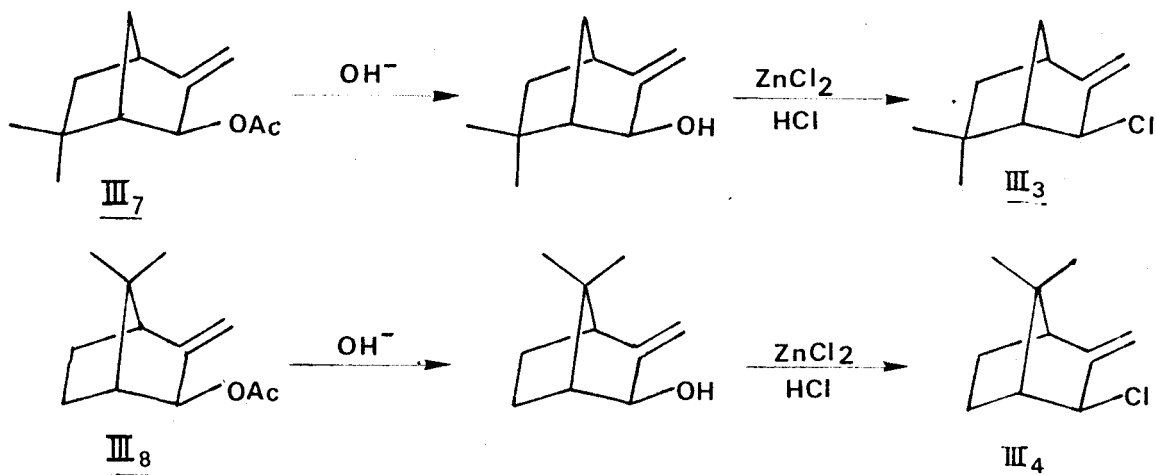




Les groupements gem-diméthyles de ces deux fenchènes étant portés par le carbone C₅ on en déduit que III₇ est l'acétoxy-3 méthylène-2 diméthyl-5,5 bicyclo (2.2.1) heptane.

Quant à III₈ c'est donc l'acétoxy-3 méthylène-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptane.

- III₃ et III₄ sont des oléfines α chlorées qu'il est possible de préparer à partir de III₇ et III₈ respectivement par la suite de réactions suivantes :



Le composé III₃ est donc le chloro-3 méthylène-2 diméthyl-5,5 bicyclo (2.2.1) heptane, III₄ étant le chloro-3 méthylène-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptane.

Enfin III₁₀ et III₁₁ présentent des caractéristiques spectrales (double liaison endocyclique en α d'un méthyle portant un groupement acétate, gem-diméthyle) qui permettent de les identifier, en considérant aussi que III₁₀ se forme en quantité beaucoup plus abondante lors de l'acétoxylation du β fenchène, aux acétoxy-méthyl-2 diméthyl-5,5 bicyclo (2.2.1) heptène-2 et acéto-

xyméthyl-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptène-2 respective-
ment.

Les composés finalement identifiés sont donc les sui-
vants :

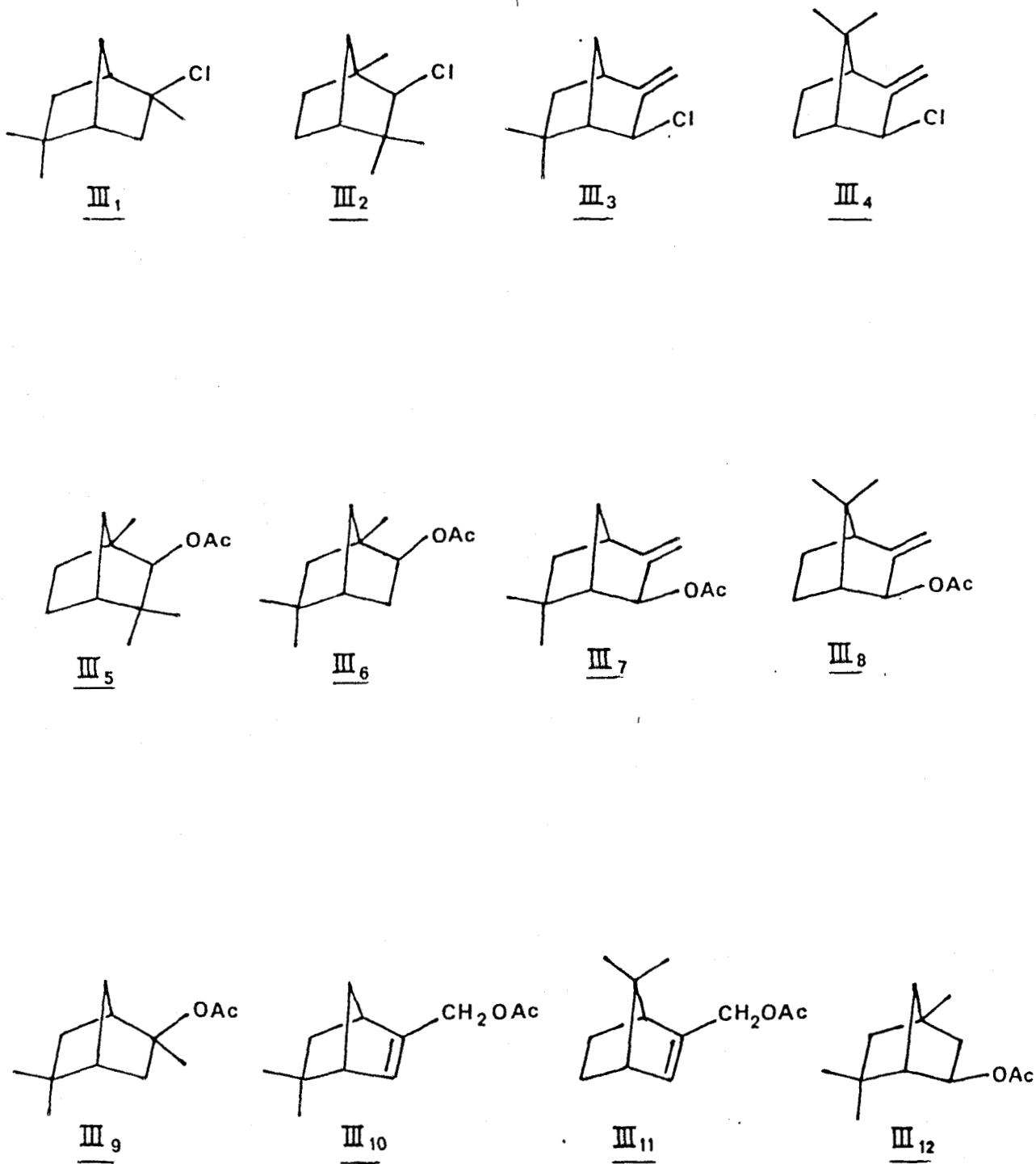


Tableau n°XXII: Evolution des concentrations en catalysats au cours du temps lors du traitement de l' α ou du β fenchène par le couple Pd^{II}-CuCl₂ en milieu acétique tamponné.

SUBSTRAT	TEMPS	PRODUITS %										
		III _{α}	III _{β}	III ₁	III ₂	III ₃	III ₅	III ₆	III ₇	III ₈	III ₉	III ₁₀
<u>III_{β}</u>	1/2 h		40,2	3,5	-	11,95	-	2,7	5,7	-	20,7	-
	1		20,3	4,45	-	11,9	-	4,2	15,7	-	18,7	4,7
	2		15,4	3,8	-	8,9	-	6,3	31,8	-	13,5	9,1
	4		4,6	1	-	4,2	-	9,7	58	-	5,8	13,9
	6		-	-	-	2,6	-	10	64,5	-	2,4	13,4
	8		-	-	-	1,4	0,2	10,6	69,1	-	1,2	12,3
	24		-	-	-	-	0,7	11,5	84	0,1	-	3
<u>III_{α}</u>	2 h		4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4 h	85	5	-	2,7	-	-	-	-	-	2,4	-
	8 h	83	5,5	-	2,8	-	1,7	-	-	-	2,9	-
	24 h	40,8	6,8	-	1,1	-	4,2	10,1	6,1	1,0	10	-
	50 h	27,4	6	-	0,5	-	5	15	11,5	4,7	8	2,7
	4 j	10	5	-	0	-	7,5	22,5	26	14,2	0	2,3

Conditions expérimentales : T=80°C, AcOH = 60 cm³, CuCl₂ = 7 g, NaOAc = 6 g, PdCl₂ = 0,15 g
Substrat = 3 g

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le tableau n° XXII rend compte de l'évolution de la teneur des composés identifiés au cours du temps lors du traitement dans des conditions semblables de l' α et du β fenchène. On constate que la réactivité du β fenchène est nettement plus élevée que celle de son homologue α .

En considérant que ces deux substrats réagissent suivant un mécanisme réactionnel identique à celui proposé pour le norcamphène (cf chapitre II p. 64), ce qui est vraisemblable étant donné la similitude des catalysats insaturés obtenus, leur différence de réactivité peut provenir :

- soit d'une faible vitesse de formation du complexe π allylique palladié intermédiaire avec III $_{\alpha}$

- soit d'une faible réactivité vis à vis de CuCl_2 du complexe organométallique précité.

L'étape réactionnelle suivante (à savoir l'échange Cl-OAc catalysé par le couple $\text{Pd}^{\text{II}}-\text{CuCl}_2$) ne devant quant à elle pas être en cause compte tenu de la faible proportion d'oléfine chlorée obtenue lors du traitement de l' α fenchène (< 1%, cf tableau n° XXII).

Afin de préciser ces points, nous avons comparé les vitesses de formation des complexes π allyliques palladiés correspondant à III $_{\alpha}$ et III $_{\beta}$ et leur réactivité vis à vis de CuCl_2 en milieu acétique.

1) Formation des bis (π allyl α fenchane et β fenchane) dichlorodipalladium III $_{\pi\alpha}$ et III $_{\pi\beta}$

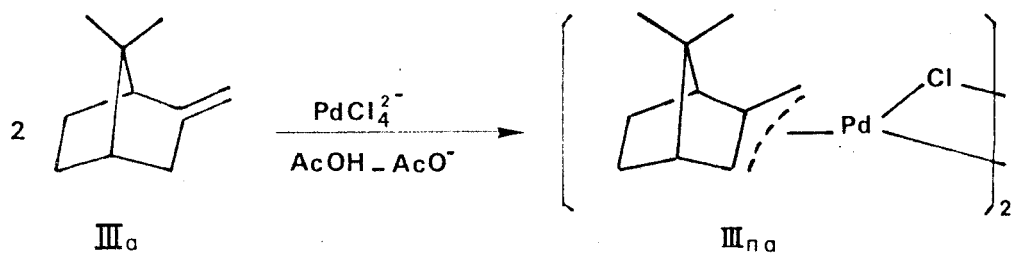
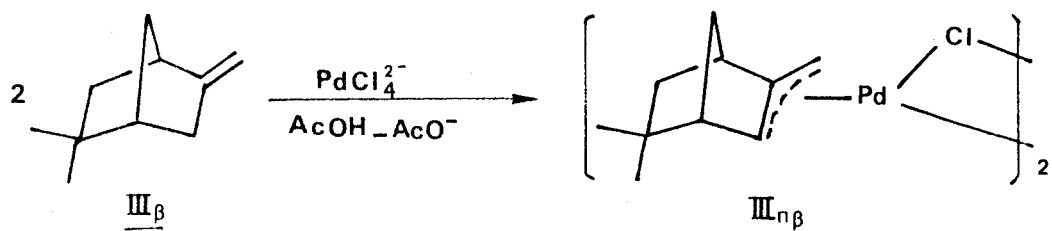
Le tableau n° XXIII permet de comparer les vitesses de formation des complexes π allyliques III $_{\pi\alpha}$ et III $_{\pi\beta}$ par traitement en milieu acétique de l' α et du β fenchène dans des conditions identiques à celles utilisées pour préparer le complexe I $_{\pi}$ Cl à partir du norcamphène (cf chapitre II page 69).

Tableau n°XXIII : Préparation de $\text{III}_{\pi\alpha}$ et $\text{III}_{\pi\beta}$

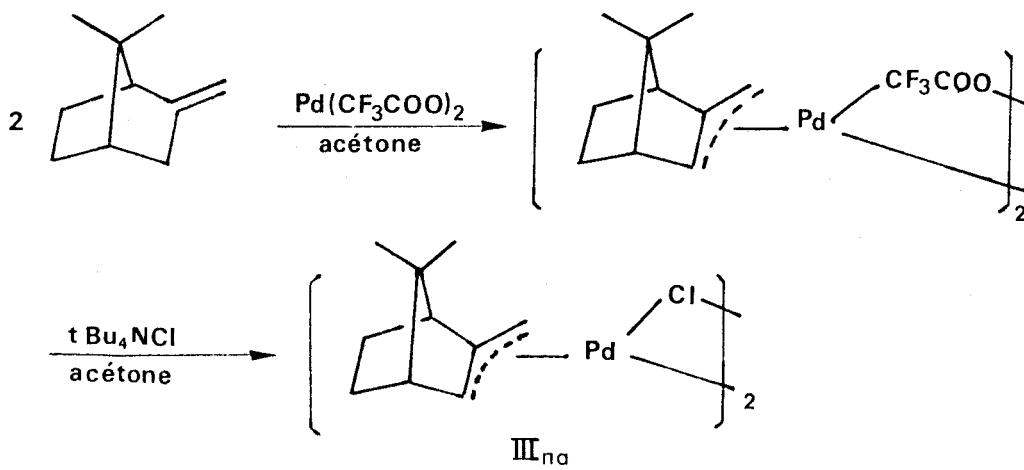
SUBSTRAT	TEMPS	% substrat disparu	% π allyl formé
α fenchène	15 mn	23	23
	30 mn	42	42
	1 h	55	55
β fenchène	15 mn	85	85
	30 mn	95	95
	1 h	98	98
		% α disparu	% β disparu
Mélange 50% α -50% β	15 mn	17	54
	30 mn	30	73
	1 h	48	95

Conditions expérimentales : $T=80^{\circ}\text{C}$, $\text{AcOH}=40\text{ cm}^3$, $\text{NaOAc} = 1\text{ g}$,
 $\text{PdCl}_2 = 0,8\text{ g}$, $\text{NaCl} = 0,55\text{ g}$, décane = 0,3 g, Substrat = 0,5 g

Au vue de ces résultats il apparait nettement que la formation de $\text{III}_{\pi\alpha}$ est beaucoup plus difficile que celle de $\text{III}_{\pi\beta}$ et il est à noter que si le bis (π allyl β fenchane) dichlorodipalladium $\text{III}_{\pi\beta}$ précipite au cours de la réaction comme le bis (π allylnorcamphane) dichlorodipalladium $\text{I}_{\pi\text{Cl}}$, sous forme de solide jaune orangé facilement isolable et caractérisable (microanalyse, RMN...) il en est tout autrement de son homologue $\text{III}_{\pi\alpha}$ qui n'a été isolé que sous forme d'une huile marron foncé qui n'a pu être recristallisé à ce jour.



Divers essais de synthèse de $\text{III}_{n\alpha}$ en vue d'une meilleure caractérisation selon une méthode récente préconisée par B. Trost ⁽⁷⁵⁾ par action du trifluoroacétate de palladium sur l' α fenchène suivie de celle du chlorure de tétrabutylammonium dans l'acétone n'ont pas donnés de meilleurs résultats.



D'autre part les spectres de RMN des complexes $\text{III}_{n\alpha}$ et $\text{III}_{n\beta}$ attestent que le palladium se trouve bien en position endo. En effet si le Pd se trouvait en exo dans le complexe $\text{III}_{n\alpha}$ sa proximité avec le méthyle 7 syn devrait avoir une influence notable sur le déplacement chimique de ce groupement. Or le déplacement chimique du gem diméthyle de l' α fenchène est de $\delta = 0,96$ p.p.m (singulet) alors qu'il se situe à $\delta = 1$ p.p.m (triplet $J = 2,4$ Hertz) dans le complexe $\text{III}_{n\alpha}$. Cette très faible différence est à rapprocher de celle observée entre le β fenchène et le complexe $\text{III}_{n\beta}$: (β fenchène gem-diméthyle sur le carbone C_5 : $\delta = 0,94$ p.p.m (singulet); complexe $\text{III}_{n\beta}$: mé-

(75) B.M. Trost et P.J. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3572, (1980)

thyl-5 exo : $\delta = 1$ p.p.m, méthyl- C_5 endo : $\delta = 1,18$ p.p.m)
 soit une différence de 0,18 p.p.m alors que le méthyl-5 endo
 dans $III_{\pi\beta}$ est beaucoup plus éloigné du Pd que ne le serait
 celui en C_7 syn si le Pd du complexe $III_{\pi\alpha}$ se trouvait en exo.

2) Décomposition des complexes π allyliques pal-
ladiés $III_{\pi\alpha}$ et $III_{\pi\beta}$

Les complexes $III_{\pi\alpha}$ et $III_{\pi\beta}$ précédemment obtenus sont
 ensuite traités par $CuCl_2$ dans l'acide acétique pur ou tamponné,
 le tableau n° XXIV rend compte de l'évolution de la réaction
 dans les deux cas.

Tableau n° XXIV : Réactivité de $III_{\pi\alpha}$ et $III_{\pi\beta}$ vis-à-vis
 de $CuCl_2$

SUBSTRAT	TEMPS	DECOMPOSÉ %		PRODUITS %					
				III_3		III_7		III_9	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$III_{\pi\beta}$	5 mn	90%	85%	98	93,3	2	6,6	-	-
	20 mn	93%	88%	91,3	55,6	8,7	42,3	-	3,1
	1 h	99%	94,5%	81,5	13,6	13,5	65,9	-	20,4
	4 h		99%		3,5		81,1	-	15,3
	6 h		-		-		85,6	-	14,3
				III_4		III_8		III_{11}	
$III_{\pi\alpha}$	5 mn	24,5%		98%		2%			
	20 mn	35,8%		96		3			
	1 h	50,4%		76,1		15,7		8	
	4 h	75%		47,0		35,9		17,0	
	24 h	99%		5		83		12	

Conditions expérimentales : $T = 80^\circ C$, $AcOH = 20 \text{ cm}^3$

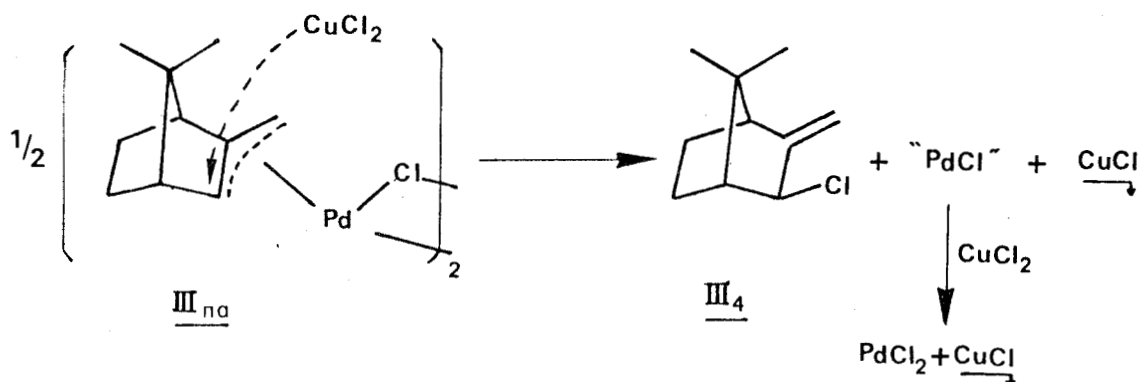
(a) $CuCl_2 = 1 \text{ mmole}$, Substrat = 0,3mmole

(b) (a) + $NaOAc = 1 \text{ mmole}$

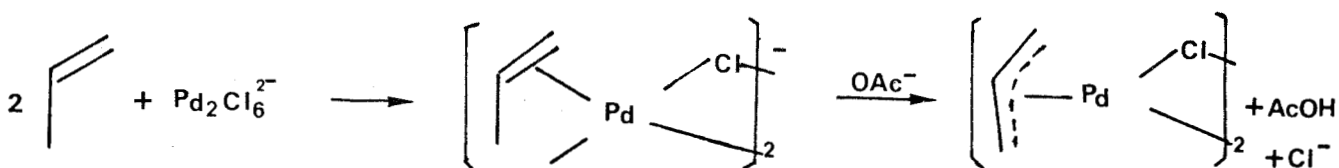
III - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'acétoxylation du β fenchène catalysée par le couple "Pd^{II}-CuCl₂" se déroule à une vitesse voisine de celle du nor-camphène (cf tableaux n°II et XXII) et conduit à des catalysats similaires. Par contre le comportement de l' α fenchène est sensiblement différent. Et d'après les résultats des tableaux n°XXIII et XXIV sa faible réactivité est due à la fois à une formation difficile du complexe π allylique palladié intermédiaire III _{$\pi\alpha$} et à une lente évolution de ce composé en présence de CuCl₂.

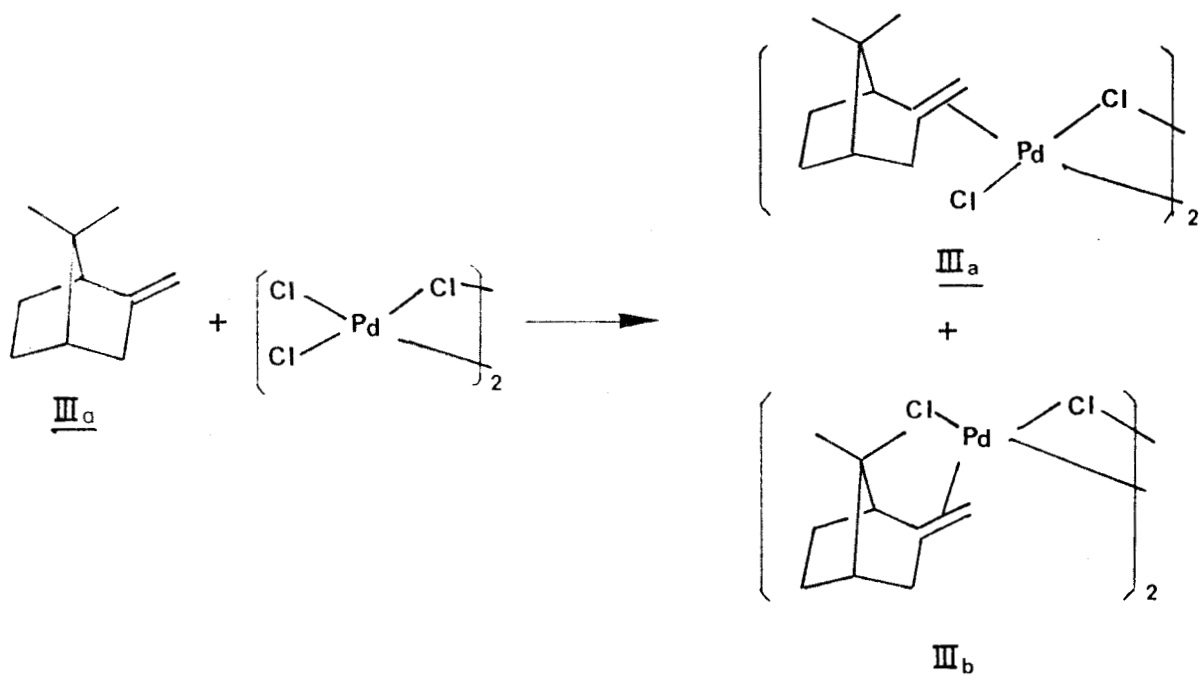
Cette dernière constatation n'est pas surprenante si l'on considère que le dérivé chloré III₄ provient d'une attaque exo de CuCl₂ sur le complexe III _{$\pi\alpha$} , le palladium se trouvant en position endo, la présence d'un groupement méthyle en syn sur le carbone C₇ crée une gêne stérique qui restreint très nettement la possibilité d'attaque, à la différence des complexes III _{$\pi\beta$} et I _{π Cl}.



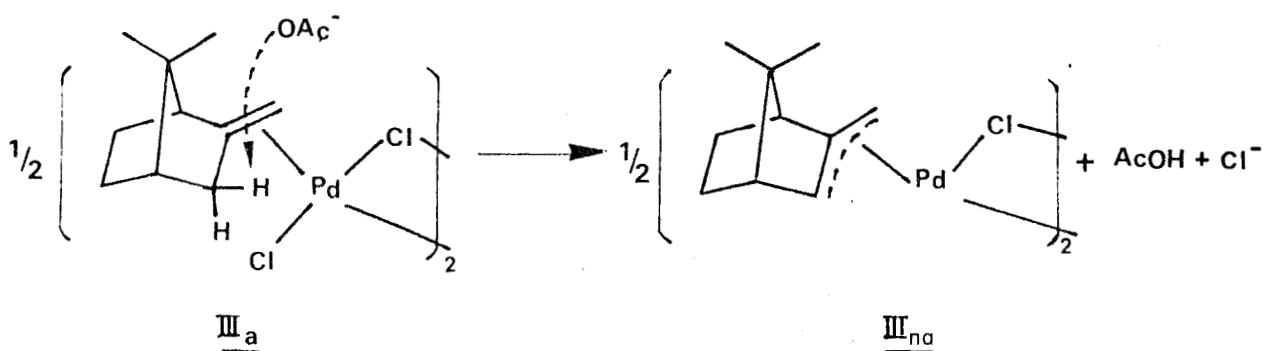
Par contre on ne peut expliquer facilement la difficulté de formation du complexe π allylique III _{$\pi\alpha$} . On peut cependant remarquer que les complexes π allyliques résultent de l'évolution d'intermédiaires π oléfiniques sous l'action d'une base (OAc⁻).



Dans le cas de l' α fenchène, la formation de l'intermédiaire π oléfinique III_b dans lequel le Pd serait en exo est certainement très défavorisée* du fait de la gêne stérique.



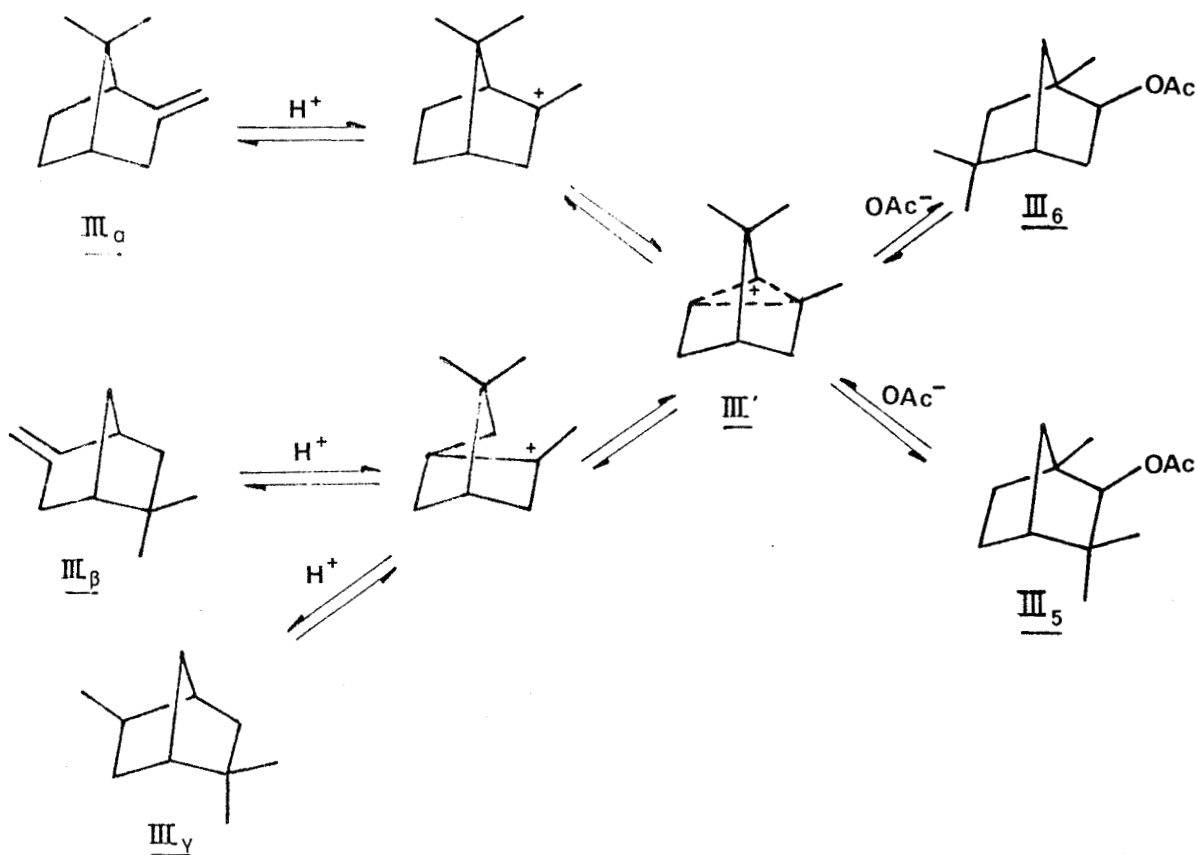
Donc seul se formera en quantité notable le complexe III_a, celui-ci évoluant ensuite vers III_{\pi\alpha} par action de OAc^- . Or l'accessibilité du complexe aux ions OAc^- est limitée en endo par le Pd et en exo par le méthyle 7 syn à la différence du norcamphène ou du β fenchène ce qui a pour effet de limiter la réactivité de III_a.



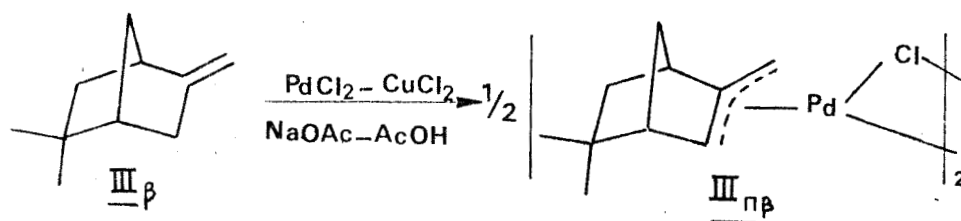
Quant à la proportion importante d'acétate insaturé III₇ de la famille du β fenchène, ainsi que celle des esters

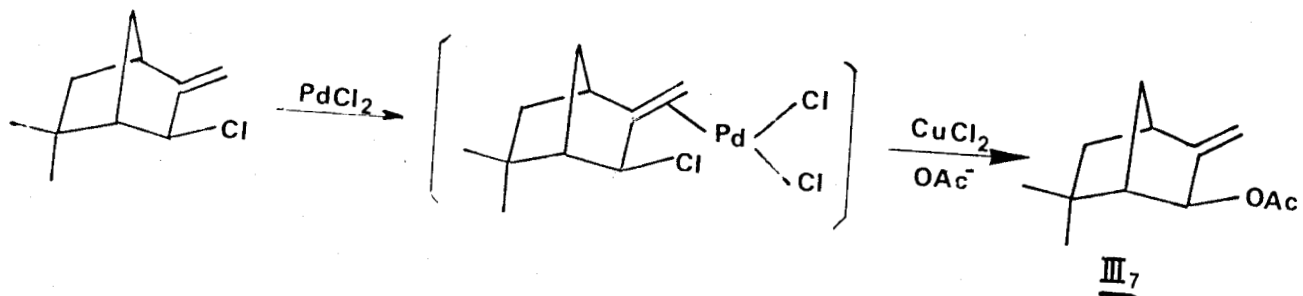
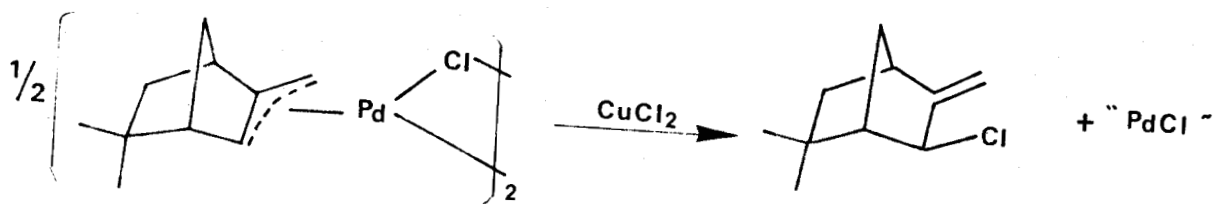
* Ceci est à mettre en parallèle avec le fait que lors des séparations chromatographiques en phase liquide sur silice imprégnée de AgNO_3 (cf p 100), les α et ξ fenchènes sont élués nettement avant le β et γ ce qui implique des liaisons π oléfiniques avec l'argent plus faible dans le cas des α et ξ fenchènes.

saturés III_5 et III_6 leurs formations s'expliquent par une isomérisation lente de III_α en III_β et/ou III_γ qui eux réagissent rapidement avec le Pd^{II} pour donner finalement l'ester III_7 . Cette isomérisation qui s'effectue via le carbocation intermédiaire III' est généralement limitée car le milieu est tamponné, son importance dans ce cas est due à la très faible vitesse d'acétoxylation de l' α fenchène catalysée par le Pd^{II} , les acétates III_5 et III_6 étant obtenus par action de OAc^- sur le carbocation III' .



Par contre le β fenchène réagit suivant un mécanisme réactionnel tout à fait similaire à celui proposé pour le norcamphène et qui peut être résumé par le schéma suivant.





1) Identification des catalysats

Ils ont été obtenus par acétoxylation préparatives de l' α fenchène ou du β fenchène arrêtées avant leur complète évolution (2 jours pour l' α et 3 h pour le β fenchène). Les catalysats bruts subissent ensuite un premier fractionnement par distillation sous vide sur colonne à bande tournante puis ils sont purifiés par chromatographie préparative sur colonne de succinate de diéthylèneglycol ($T = 140^{\circ}\text{C}$).

a) Identification de l'acétoxy-3 méthylène-2 diméthyl-5,5 bicyclo (2.2.1) heptane, III₇ :

RMN : (H^1 , CDCl_3 , SiMe_4 , δ ppm).

5,24 (1H, s, proton allylique en α d'un groupement acétate); 4,96 (2H, s, protons méthyléniques); 2,65 et 2,2 (2H, b, H en tête de pont dont 1 allylique); 1,9 (3H, s, CH_3 groupement acétate); 1,1 (6H, s, gem-diméthyle).

Saponification de III₇

Le traitement de 7 g d'acétate III₇ par de la potasse méthanolique selon le protocole habituel fournit 5,1 g d'alcool.

RMN :

5,0 (2H, s, protons vinyliques double liaison exocyclique); 4,34 (1H, s, H en α du groupement hydroxy); 2,6 et 2,3 (2H, s, proton en tête de pont); 2,1 (1H, s, H hydroxy); 1,04-0,98 (6H, s, gem-diméthyle).

Tosylate :

A un mélange de 4 g d'alcool précédent dans 20 cm^3 de pyridine anhydre, on additionne lentement 5,8 g de chlorure de tosyloxy fraîchement recristallisé, sous bonne agitation que l'on maintient pendant 7 h. Le tout est ensuite versé dans une solution glacée d'acide chlorhydrique (20 cm^3 d' HCl concentré - 130 g de glace). Le tosylate précipite et il est extrait plusieurs

fois à l'éther. La phase organique est ensuite traitée par une solution de soude 0,1N, lavée à l'eau puis séchée. L'évaporation du solvant laisse un solide que l'on recristallise dans de l'éther de pétrole (5g).

Réduction du tosylate :

On ajoute lentement à une suspension de 1,5 g de LiAlH_4 dans 30 cm^3 d'éther anhydre, une solution de 4,5 g de tosylate dans 25 cm^3 d'éther. On porte le tout à reflux pendant 2 h puis après refroidissement on hydrolyse par addition lente d'eau glacée. Le précipité d'hydroxyde est dissous par de l'acide chlorhydrique dilué. La phase organique est séparée, lavée à l'eau puis séchée. L'évaporation du solvant fournit 1,2 g fenchène dont la composition (35% de β et 60% d' γ) a été déterminée par chromatographie (après hydrogénation très lente du mélange sur Pt d'Adams cf page 120).

b) Acétoxy-3 méthylène-2 diméthyl-7,7 bicyclo (2.2.1) heptane, III₈ :

RMN :

4,75 (3H, massif mal défini, 1 proton allylique en α du groupement acétate, 2 protons vinyliques double liaison exocyclique); 2,2 (2H, H en tête de pont); 1,85 (3H, s, CH_3 groupement acétate); 1,1-1 (6H, s, gem-diméthyle).

c) Identification des dérivés chlorés

III₁ et III₂

- III₁

RMN :

1,25 (3H, s, méthyle carbone C_2 en α du Cl); 0,98-0,96 (6H, gem-diméthyle).

Hydrolyse de III₁

0,6 g de III₁ sont placés sous agitation à 80°C avec 30 cm^3 d'eau renfermant 1,5 g de CaO, pendant 24 h. Le mélange

est ensuite extrait à l'éther, le traitement habituel de l'extrait (lavage, séchage), suivi de l'évaporation de ce solvant permet d'obtenir 0,49 g d'hydroxy-2 triméthyl-2,5,5 bicyclo (2.2.1) heptane souillé de trace de fenchène et de chlorure III₁, qui est purifié par chromatographie en phase liquide sur silice éluée par de l'éther de pétrole progressivement enrichi d'éther éthylique.

- III₂

RMN :

2,8 (1H, H en α du Cl); 1,05-1,0,90 (9 H, gem-diméthyle et méthyle en tête de pont).

Un mode opératoire identique permet de convertir III₂ en β fenchol.

d) Identification des oléfines chlorées III₃ et III₄

- III₃

RMN :

4,95 (2H, s, protons méthyléniques); 4,25 (1H, s, proton allylique α du Cl); 2,7-2,4 (2H, b, H en tête de pont); 1,04-0,98 (6H, s, gem-diméthyle).

2 g d'hydroxy-3 méthylène-2 diméthyl-5,5 bicyclo (2.2.1) heptane provenant de la saponification de III₇, en solution dans 20 cm³ d'hexane sont traités à reflux pendant 30 mn par une solution de 2g de ZnCl₂ dans 2 cm³ d'HCl concentré. La phase organique après traitement habituel (neutralisation, lavage, séchage) conduit à 1,4 g de chlorure III₃ purifié par CPV préparative sur colonne de DEGS à 120°C.

- III₄

RMN :

4,8 (2H, s, protons méthyléniques); 4,25 (1H, s, proton allylique en α du Cl); 2,4-2,1 (2H, b, H en tête de pont); 1,02 (6H, s, gem-diméthyle).

e) Identification des acétates III₁₀ et III₁₁

- III₁₀

RMN :

5,63 (1H, m, H vinylique double liaison endocyclique);
4,54 (2H, s, proton en α du groupement acétate); 2,75 (2H, m, H
allylique en tête de pont); 1,9 (3H, s, CH₃ acétate); 1,04-1
(6H, gem-diméthyle).

- III₁₁

5,47 (1H, H vinylique double liaison endocyclique);
4,32 (2H, s, protons en α du groupement acétate); 2,7 (2H, H
allylique en tête de pont); 1,9 (3H, s, CH₃ acétate); 1,15-1,04
(5H, s, gem-diméthyle).

2) Synthèse des bis (π allyl α fenchane et β fenchane)
dichlorodipalladium, III _{$\pi\alpha$} et III _{$\pi\beta$}

a) Vitesse de formation du complexe III _{$\pi\alpha$} et
III _{$\pi\beta$}

A une solution de Na₂PdCl₄ (PdCl₂ = 0,8 g, NaCl-0,55g)
et de NaOAc (1g) dans 40 cm³ d'acide acétique maintenue à 80°C,
on ajoute sous agitation 0,5 g d' α fenchène dissous dans 10 cm³
d'acide acétique renfermant 0,3 g de décane (étalon interne).
Des prélèvements périodiques analysés par CPV après traitements
habituels d'extraction, permettent de déterminer la quantité
de fenchène n'ayant pas réagi et donc la quantité de complexe
formé.

Un mode opératoire identique s'applique au β fenchène.

b) Synthèse de III _{$\pi\alpha$} et III _{$\pi\beta$}

Le mode opératoire précédent est employé sans toute-
fois utiliser de décane. La solution est maintenu 24 h sous agi-
tation dans le cas de l' α fenchène et 3 h pour le β fenchène.
L'acide acétique est ensuite évaporé sous vide, le résidu est

repris par du dichlorométhane. Après traitement classique de cette phase organique l'évaporation du solvant conduit à III_{π α} (huile marron foncé) et III_{π β} solide jaune orangé.

- III_{π α}

RMN

3,8 (2H, massif, 2H π allylique); 3,30 (1H, H, π allylique); 2,6 et 2,2 (2H, H en tête de pont); 1,02 (6H, d, gem-diméthyle).

- III_{π β}

RMN

4-3,9-3,1 (3H, s, proton π allylique); 2,7-2,3 (2H, m, H en tête de pont); 1,18-1 (6H, s, gem-diméthyle).

Analyse : (C₁₀H₁₅PCl)₂

Calc % : C 43,34 ; H 5,42 ; Cl 12,82

tr % : 43,41 ; 5,47 ; 12,4

Synthèse de III_{π α} à partir du trifluoroacétate de palladium

L' α fenchène (82 mg, 0,6 mmole) et le trifluoroacétate palladium (186 mg, 0,6 mmole) préparé selon G.J. Wilkinson et Coll⁽⁷⁶⁾, en solution dans 4 ml d'acétone sont agités à la température ordinaire pendant 30 mn. Puis on ajoute une solution de 250 mg de chlorure de tétrabutyle ammonium dans 2 ml d'acétone. Le mélange résultant est agité 10 mn puis filtré pour éliminer les traces de palladium métallique. Le solvant et l'acide trifluoroacétique formé sont éliminés sous vide pour obtenir une huile qui est purifiée par chromatographie sur couche mince (hexane-benzène).

(76) T.A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell, J.P. Heffer et G.J. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3682, (1965)

- CONCLUSION -

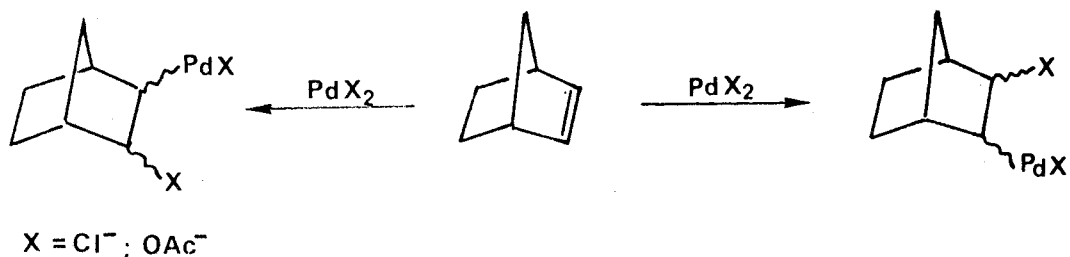
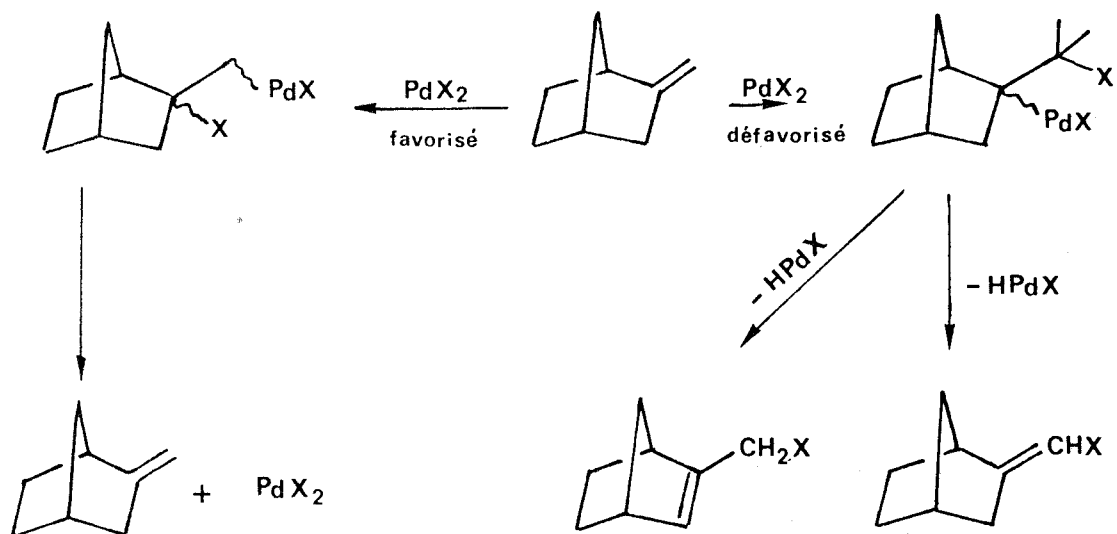
L'acétoxylation d'alcènes de la série du méthylène bicyclo (2.2.1) heptane, catalysée par la combinaison Pd^{II} (cata)- CuCl_2 (stoechio) en milieu acétique tamponné s'effectue dans tous les cas étudiés selon le même mécanisme réactionnel.

A condition qu'il y ait absence de groupement gem-diméthyle sur le carbone en α de la double liaison, initialement se forme un complexe π allylique palladié qui destabilisé par la présence de CuCl_2 conduit à un chlorure allylique comme produit primaire de la réaction. L'échange du chlore en position allylique par un groupement acétate étant ensuite lui même catalysé par le couple Pd^{II} - Cu^{II} présent dans le milieu réactionnel, il s'ensuit que le produit final de l'acétoxylation est un ester insaturé à double liaison exocyclique.

Après avoir montré qu'aucune des espèces traditionnellement avancées : " π allylique ou σ palladié" n'intervenait dans cette réaction d'échange nous avons été amenés à proposer un intermédiaire π oléfinique palladié destabilisé par CuCl_2 .

A la différence de la plupart des exemples de la littérature, la voie σ palladiée s'est révélée très minoritaire.

Cette originalité du mécanisme réactionnel est peut être due en partie au fait qu'avec ces substrats, la palladation est défavorisée, contrairement aux oléfines bicycliques à doubles liaisons endocycliques^{(18) (20)}, car elle devrait s'effectuer de façon anti Markovnikov pour conduire aux dérivés fonctionnalisés.



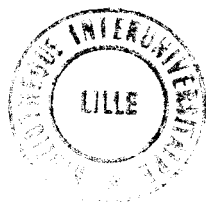
Dans ce schéma réactionnel, le rôle du cuivre divalent s'est avéré primordial puisqu'en son absence aucune des réactions précitées n'a lieu.

Enfin cette réaction d'acétoxylation catalysée par le couple $\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ bien que s'effectuant en milieu tamponné, est dans tous les cas en compétition avec une acétoxylation de type acide.

(18) W.C. Baird JR, *J. Org. Chem.*, 31, 2411, (1966)

(20) A. Heumann et B. Waegell, *Nouv. J. Chim.*, 1, 277, (1977)

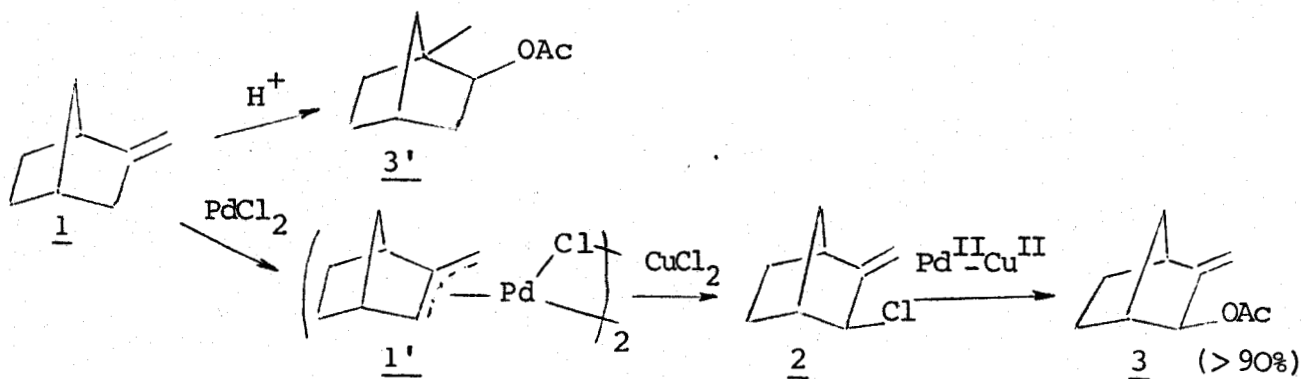
Par une étude plus approfondie de celle-ci, dans des solutions de Bertram et Walbaum, nous avons pu constater qu'elle était souvent équilibrée, ce qui du fait des réarrangements des carbocations intermédiaires, très courant en série bicyclique, conduit à des équilibres entre les différents isomères de position des oléfines et les esters correspondants. Aussi cette réaction peut constituer, une méthode intéressante pour déterminer rapidement les constantes d'équilibre entre les alcènes isomères, dans des conditions relativement douces et donc en l'absence de réactions secondaires parasites irréversibles, tels que craquage, polymérisation, transfert d'hydrogène qui aboutissent souvent à des équilibres cinétiques⁽⁷⁷⁾ différents des équilibres thermodynamiques.



(77) F. Petit, M. Evrard et M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim.*, 4176, (1971)

RESUME

L'acétoxylation d'hydrocarbures bicycliques à double liaison exocyclique (norcamphène, 1, camphène, fenchènes) catalysée par la combinaison Pd^{II} (cata)-CuCl₂ (stoechio) conduit en milieu "AcOH-OAc⁻" à des esters saturés 3' issus d'une catalyse acide et à des esters allyliques 3 largement majoritaires. Ces derniers proviennent de complexes (π allyliques) chloropalladiés isolés 1', dont la décomposition par le chlorure cuivrique, qui sert par ailleurs de réoxydant du palladium zérovalent formé, donne des intermédiaires chloroallyliques 2 qui évoluent vers les acétates finaux 3.



MOTS CLES

- Acétoxylation
- Oléfine bicyclique
- Palladium^{II}
- Cuivre^{II}
- Catalyse acide