

# THÈSE



PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

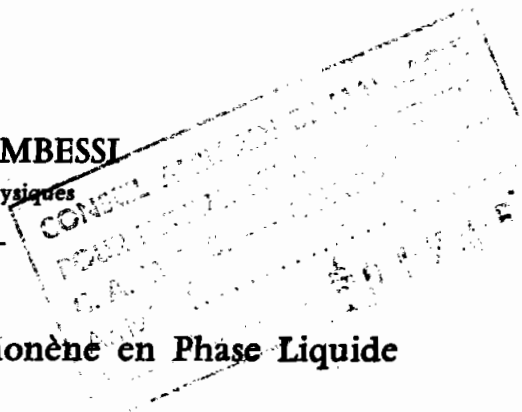
POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR de Spécialité de Chimie Organique

par

Georges ACCROMBESSI

Maitre ès-Sciences Physiques



Isomerisation Catalytique du Limonène en Phase Liquide

et sur Catalyseur Acide

*Soutenue le 20 Mai 1972, devant la Commission d'Examen*

MM. M. BLANCHARD *Président*

J.-C. JACQUESY } *Examineur*

F. PETIT *Membre Invité*

A mon père

Félix ACCROMBESSI

avec toute mon admiration

A ma Mère,  
pour tous ses sacrifices.

A mes Frères et Soeurs,  
A toute ma Famille,  
En témoignage d'affection et de reconnaissance.

En hommage

à

Monsieur M. BLANCHARD

Professeur à l'U.E.R. des Sciences

Fondamentales et Appliquées de Poitiers

qui a inspiré et dirigé ce travail ; les conseils qu'il m'a prodigués  
et le temps qu'il m'a consacré m'ont été très profitables.

Ce travail a été effectué dans un des laboratoires du Groupe d'Etudes sur la Catalyse en Chimie Organique de l'Unité d'Enseignement et de Recherches des Sciences Fondamentales et Appliquées de l'Université de Poitiers.

Que Monsieur le Professeur J.C. JACQUESY trouve ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis redevable à Monsieur F. PETIT, Maître Assistant à l'Université de Lille, qui m'a étroitement suivi et guidé dans mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur R. MAUREL de son enseignement et des conseils qu'il m'a donnés pour mon orientation.

Mon amitié reste acquise à tous mes camarades des différents laboratoires pour leur aide.

# SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u> .....	1

## CHAPITRE I

### ISOMERISATION CATALYTIQUE DU LIMONENE

. I - Technique expérimentale .....	4
. II - Etude cinétique .....	4
. III - Isomérisation préparative .....	6

## CHAPITRE II

### ISOLEMENT DES PRODUITS

## CHAPITRE III

### IDENTIFICATION DES ISOMERES

. I - Isomères III et IV .....	10
. II - Isomères I et II .....	10
- 1 - Synthèse de quelques diméthyl 1-x bicyclo (3.2.1) octènes .....	13
- 2 - Dégradation de I .....	17
- 3 - Dégradation de II .....	17

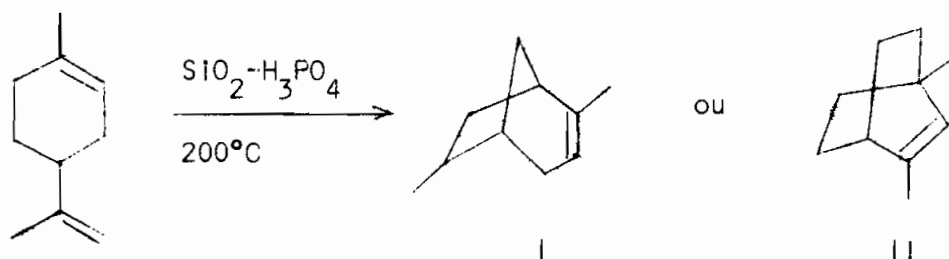
## CHAPITRE IV

### DISCUSSION DES RESULTATS

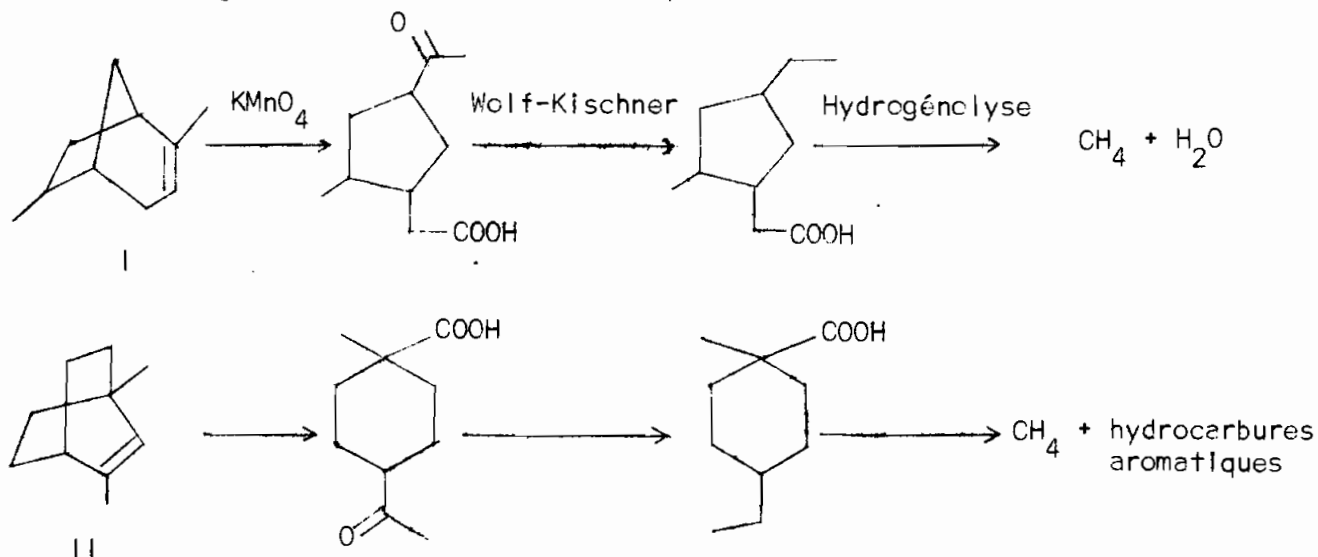
<u>CONCLUSION</u> .....	23
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u> .....	24
. I - Isomérisation du limonène .....	26
- Préparation du catalyseur	
- Isomérisation analytique	
- Isomérisation préparative	
. II - Synthèses .....	28
- Synthèse du méthylène-2 bicyclo(2.2.2)octane	
- Synthèse du méthyl-1 bicyclo(3.2.1)octanol-2	29
- Synthèse du diméthyl-1,2 bicyclo(3.2.1) octène 2	31
- Synthèse du diméthyl-1,3 bicyclo(3.2.1) octène 2-3	32
- Dégradation de l'isomère I .....	34
- Dégradation de l'isomère II .....	36
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	37

## INTRODUCTION

Il y a une vingtaine d'années, était publié un article présentant les résultats obtenus par V.N. Ipatieff, J.E. Germain, W.W. Thompson et H. Pines, dans l'isomérisation catalytique du limonène en phase vapeur sur un catalyseur acide supporté (1).

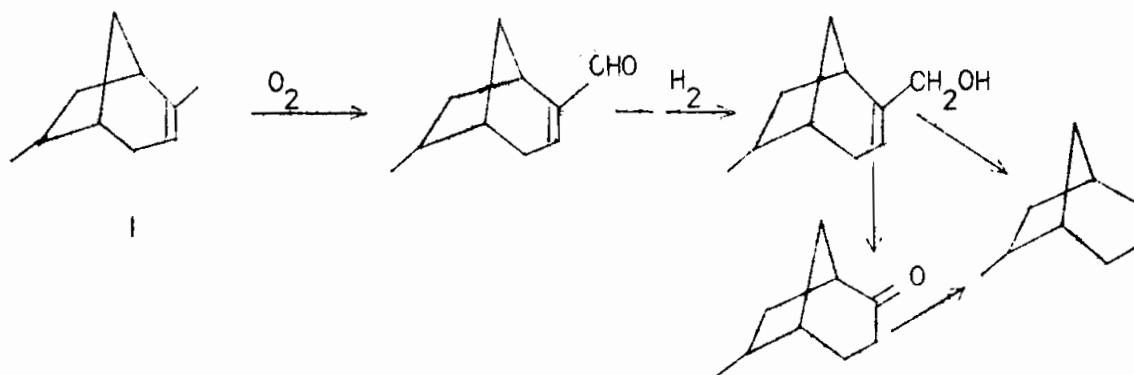


Des deux structures supposées I ou II pour l'isomère le plus abondant, la première avait été retenue sur la base d'une suite de dégradations, schématisée ci-après :



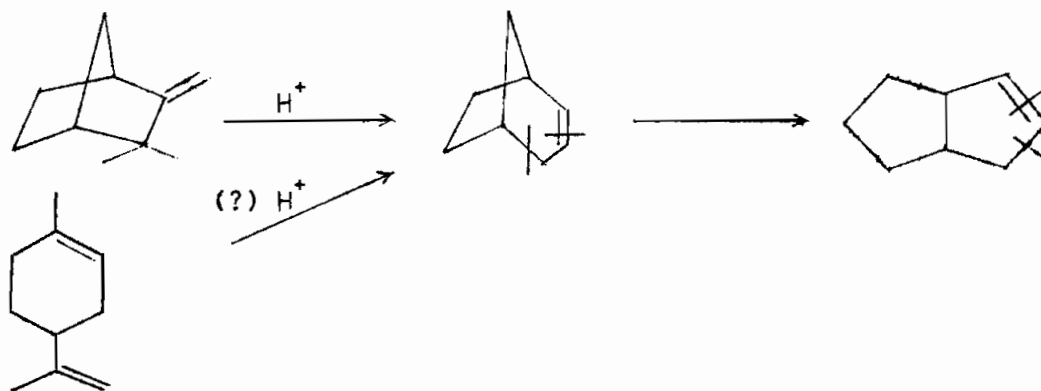


Une deuxième dégradation partielle de cet isomère avait en outre donné un hydrocarbure, dont le spectre Infra rouge était semblable à celui d'un méthyl-2 bicyclo (3.2.1) octane.

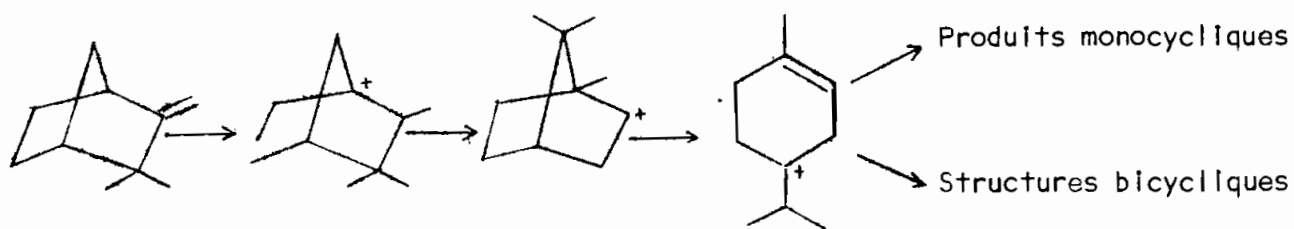


C'est à la suite de ce travail qu'avait débuté dans notre laboratoire, une étude systématique de l'isomérisation des oléfines bicycliques, commencée par la série en  $C_8H_{12}$  (2) et (3) pour s'achever avec les terpènes en  $C_{10}H_{16}$  (4). Cette série de recherches a mis en évidence le réarrangement assez général des systèmes bicycliques (2.2.1) et (2.2.2) en système (3.3.0) avec formation intermédiaire du squelette (3.2.1).

Or, justement en étudiant l'isomérisation camphène-diméthyl bicyclo (3.3.0) octène, Petit (4) avait détecté des méthyl bicyclo (3.2.1) octènes, dont un, au moins, devait être le produit obtenu dans la réaction avec le limonène :



puisque l'on trouve à côté des oléfines bicycliques des hydrocarbures comme les menthènes provenant d'un carbocation précurseur de limonène :



Ne trouvant pas dans les mélanges d'oléfines obtenus par isomérisation des terpènes bicycliques la structure proposée par Ipatieff, nous avons repris cette étude sur le limonène pour identifier avec certitude les oléfines de cycloisomérisation.

## CHAPITRE I

### ISOMERISATION CATALYTIQUE DU LIMONENE EN PHASE LIQUIDE SUR



#### I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE -

Le catalyseur acide silicophosphorique  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  préparé selon la méthode indiquée par Ipatieff <sup>(5)</sup> est introduit dans un limonène de pureté égale à 99 % et porté à sa température d'ébullition. A l'aide d'une seringue à liquide, on fait des prises à intervalles divers, que l'on analyse par chromatographie en phase gaz sur une colonne capillaire garnie de squalane et d'une longueur de 50 mètres. Le catalysat est débarrassé des polymères par un entraînement à la vapeur. On obtient 50 % de monomères que l'on reprend sur du catalyseur frais. Après trois passages, l'isomérisat garde une composition sensiblement constante.

#### II - ETUDE CINETIQUE -

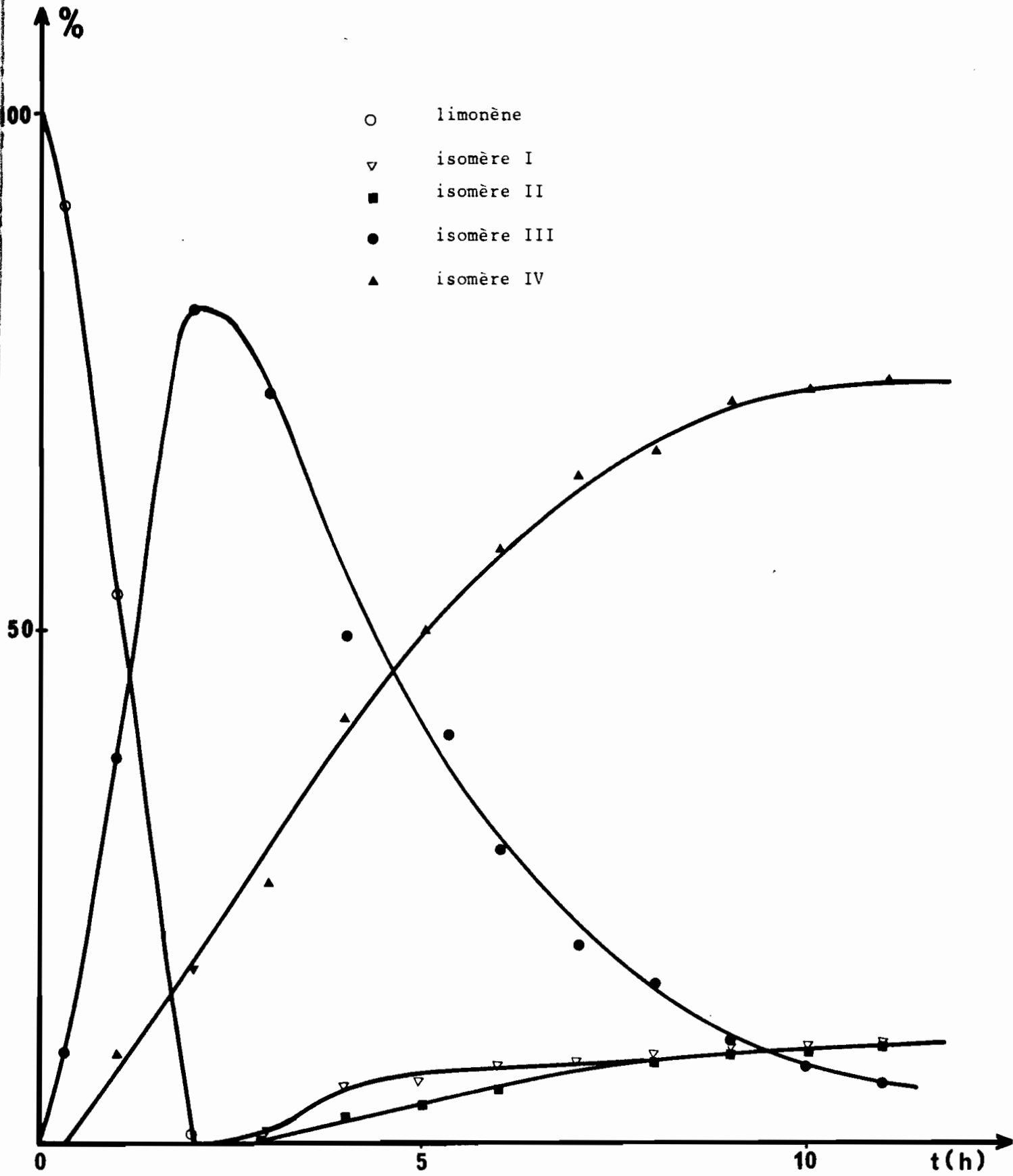
Dans le tableau ci-après, nous n'avons tenu compte que des principaux hydrocarbures, c'est à dire ceux qui, à un moment quelconque de la réaction d'isomérisation ont atteint une teneur supè-

rieure à 5 %. Les isomères sont numérotés d'après leur ordre d'élu-tion sur la colonne chromatographique. Les pourcentages sont calculés par la formule

$$x \% = \frac{h_x \cdot t_x}{h_i \cdot t_i}$$

où  $t_x$  est le temps de rétention de l'isomère x et  $h_x$  la hauteur du pic représentant x.

temps de contact en heures	limonène	I	II	III	IV
0	100	0	0	0	0
1/3	91	0	0	9	0
1	53,5	0	0	37,5	9
2	1	0,5	0	81	17,5
3	0	1	0,2	73	25,8
4	0	6	3	49,5	41,5
5	0	6,1	3,9	40	50
6	0	7,6	6,4	28	58
7	0	8,1	7,2	19,7	65
8	0	8,7	7,9	15,9	67,5
9	0	9,3	8,8	9,9	72
10	0	9,5	9	7,7	73,8
11	0	10	10	6	74



ISOMERISATION CATALYTIQUE DU LIMONENE

### III - ISOMERISATION PREPARATIVE -

Une fois l'étude cinétique terminée, nous avons entrepris une isomérisation préparative dans des conditions analogues. A la fin de chaque passe, un entraînement à la vapeur permet d'éliminer les polymères. Les monomères sont ensuite recyclés sur une nouvelle charge de catalyseur. Douze litres de limonène ont été nécessaires pour parvenir à isoler et identifier les différents isomères.

## CHAPITRE II

### ISOLEMENT DES PRODUITS

#### I - ISOLEMENT DE I ET II -

Au bout de douze heures, après l'avoir débarrassé des polymères et séché, l'isomérisat, auquel on ajoute une pincée d'hydroquinone, est distillé sur colonne ordinaire (Verre et Technique) à garnissage métallique, à raison de 2 à 4 gouttes par minute. Des analyses chromatographiques effectuées parallèlement sur les pots recueillis permettent d'obtenir des mélanges dans lesquels les isomères I et II sont majoritaires. Il a fallu plusieurs passages sur cette colonne pour éliminer la multitude de produits à très faible teneur qui les accompagne.

Les fractions subissent alors une distillation plus efficace sur colonne Podbielnack et sur Nester Faust à bandes tournantes. On procède par enrichissement des diverses fractions contenant chaque isomère. L'opération, de rendement faible, s'est avérée très longue, car les deux isomères ont pratiquement le même point d'ébullition.

Nous avons pu ainsi isoler chaque isomère avec une pureté chromatographique de l'ordre de 75 à 80 %.

Enfin, pour obtenir un produit pratiquement pur, il a fallu faire des chromatographies préparatives à l'Autoprep A 700 :

Colonne	carbowax 4000
Température	145°C
Débit de H <sub>2</sub>	80 cc/mn
Injection	250 à 300 µl toutes les 9 minutes
Sensibilité	128 à 256

Après un second passage, l'hydrocarbure est alors pratiquement exempt de son isomère et possède une pureté de 90 %.

Rendement : 25 %.

## II - ISOLEMENT DE III -

Pour cet isomère formé aux faibles temps de contact, il a suffi d'arrêter la réaction au moment où son pourcentage est le plus élevé. On évite de le distiller sur des colonnes à garnissage métallique (Podbielnack par exemple) sur lesquelles il s'isomériserait.

## III - ISOLEMENT DE IV -

Cet hydrocarbure est moins difficile à isoler : produit final à température d'ébullition plus élevée, il apparaît dans les fractions de queue des distillations précédentes qui ont alors subi un passage à l'autoprep après redistillations sur Nester Faust.



## CONCLUSION

A la recherche d'un meilleur rendement, nous avons essayé de faire la séparation des cycloisomères Insaturés par chromatographie en phase liquide sur nitrate d'argent. Plusieurs tentatives sur plaque recouverte de  $\text{SiO}_2$  avec 10 %  $\text{AgNO}_3$  en utilisant comme solvant 15, 20, 25 % d'acétate d'éthyle dans du cyclohexane se sont soldées par un échec. Nous avons donc conservé la méthode de séparation par distillation.

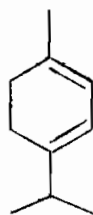
## CHAPITRE III

### IDENTIFICATION DES PRODUITS

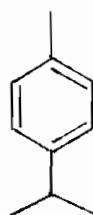
#### I - ISOMERES III et IV -

Ils ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention chromatographiques, leurs spectres IR et RMN avec ceux des échantillons authentiques (2).

L'isomère III est l' $\alpha$  terpinène



L'isomère IV est le paracymène



II -

#### Infra-rouge

1640  $\text{cm}^{-1}$  double liaison éthylénique

1355  $\text{cm}^{-1}$  groupement méthyle

R.M.N.

$\delta$ = 1,05 p.p.m.	groupement méthyle en tête de pont
= 1,35 p.p.m.	proton en tête de pont
= 1,55 p.p.m.	groupement $-CH_3$ allylique
= 5,20 p.p.m.	proton vinylique
= 5,45 p.p.m.	proton vinylique dédoublé

ISOMERE II

Infra-rouge

1640 $cm^{-1}$	double liaison éthylénique
1350 $cm^{-1}$	groupement méthyle

R.M.N.

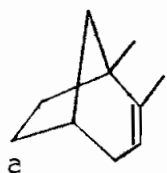
$\delta$ = 1,05 p.p.m.	groupement méthyle en tête de pont
= 1,3 p.p.m.	proton en tête de pont
= 1,60 p.p.m.	groupement $-CH_3$ allylique
= 5 p.p.m.	proton vinylique

Les deux hydrocarbures présentent les mêmes propriétés spectroscopiques RMN et IR que les oléfines 7 et 8 B rencontrés par F. Petit au cours de l'isomérisation du camphène <sup>(4)</sup>. La structure de 8 B n'a pas été jusqu'ici solidement établie.

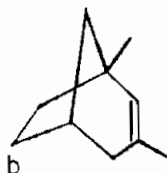
Outre qu'ils sont bicycliques, l'auteur précédent a montré que ce sont des bicyclo (3.2.1) octènes, éliminant les bicyclo (2.2.2) et (3.3.0) octènes ; les premiers parce qu'ils ont la possibilité de réaction rétro Diels Alder (obtention d'éthylène, de butène,

d'isobutène, de cyclohexadiène, de benzène et éventuellement de xy-  
lènes) ; les derniers parce que leur vitesse d'isomérisation, de l'or-  
dre de  $10^{-5}$  mole.  $h^{-1} \cdot g^{-1}$ , est nettement inférieure à celle des bicy-  
clo (3.2.1) octène, de l'ordre de  $10^{-3}$  mole.  $h^{-1} \cdot g^{-1}$ . Les spectres  
RMN des deux isomères indiquent la présence d'un méthyle en tête de  
pont, d'un groupement  $CH_3$  allylique, de proton vinylique.

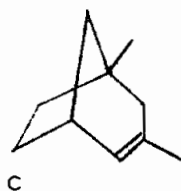
Les hydrocarbures I et II seraient donc, en ne consi-  
dérant que le système (3.2.1), des diméthyl-1,x bicyclo (3.2.1) octènes.  
Plusieurs structures sont alors possibles :



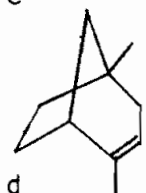
diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2



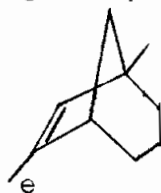
diméthyl-1,3 bicyclo (3.2.1) octène 2



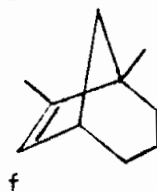
diméthyl-1,3 bicyclo (3.2.1) octène 3



diméthyl-1,4 bicyclo (3.2.1) octène 3



diméthyl-1,6 bicyclo (3.2.1) octène 6



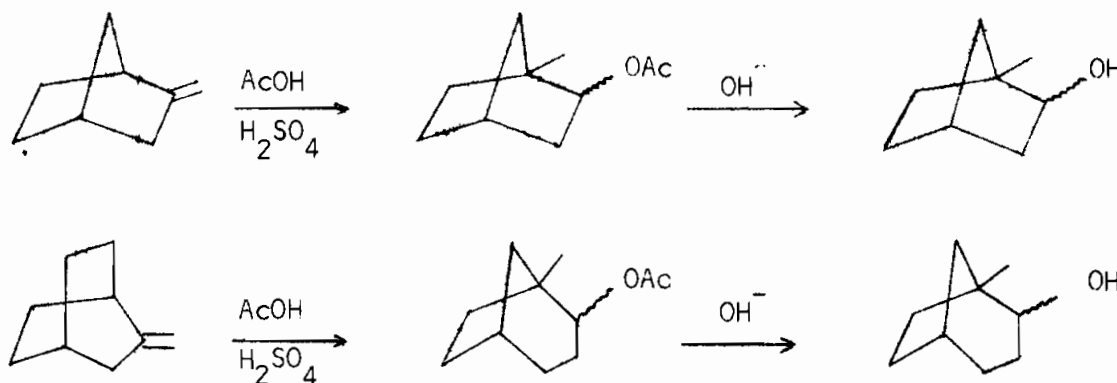
diméthyl-1,7 bicyclo (3.2.1) octène 6

Nous avons alors entrepris la synthèse de quelques uns de ces hydrocarbures bicycliques difficilement accessibles.

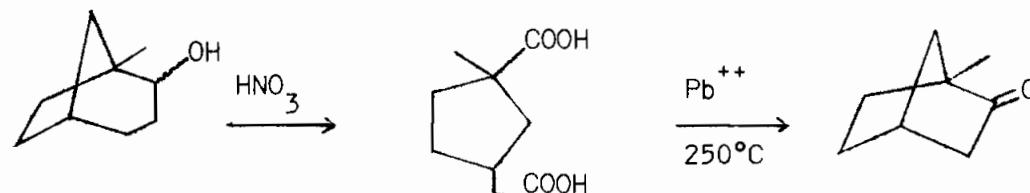
1) Synthèse du diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2

- Synthèse de la méthyl 1 bicyclo (3.2.1) octanone 2 -

Nous avons essayé de généraliser au méthylène 2 bicyclo (3.2.1) octane<sup>(6)</sup> la transposition de Beckmann Schaber pour le nor-camphène<sup>(7)</sup>.

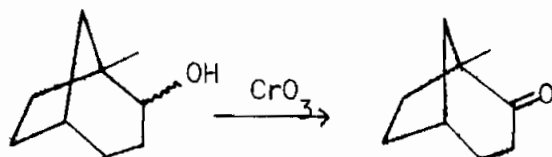


on obtient le méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanol 2 dont la structure a été confirmée par la dégradation suivante :<sup>(4)</sup>



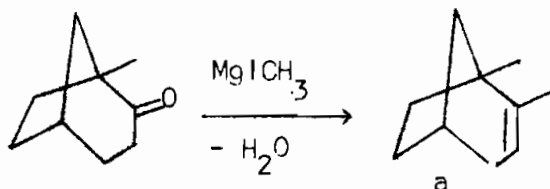
La méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptanone 2 identifiée par comparaison de ses spectres IR et RMN avec ceux d'un échantillon de référence.

La synthèse de la méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone 2 est alors facile par oxydation chromique de l'alcool.



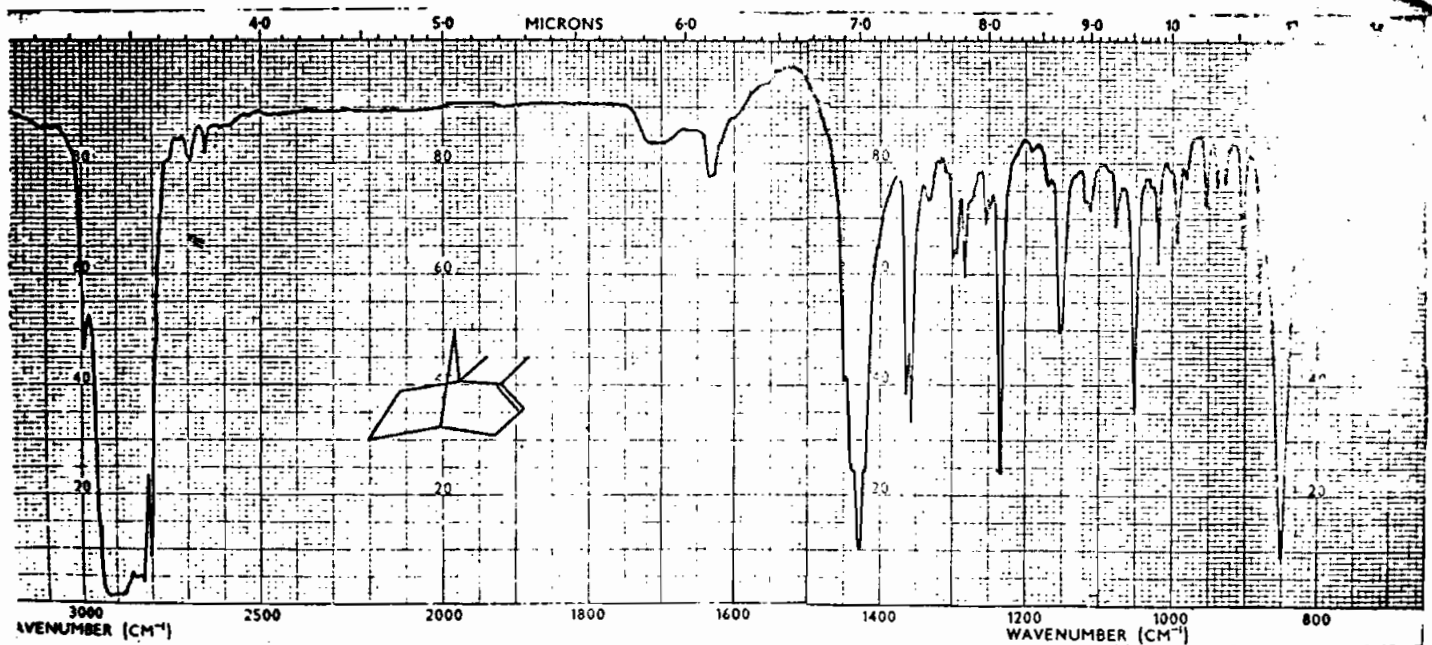
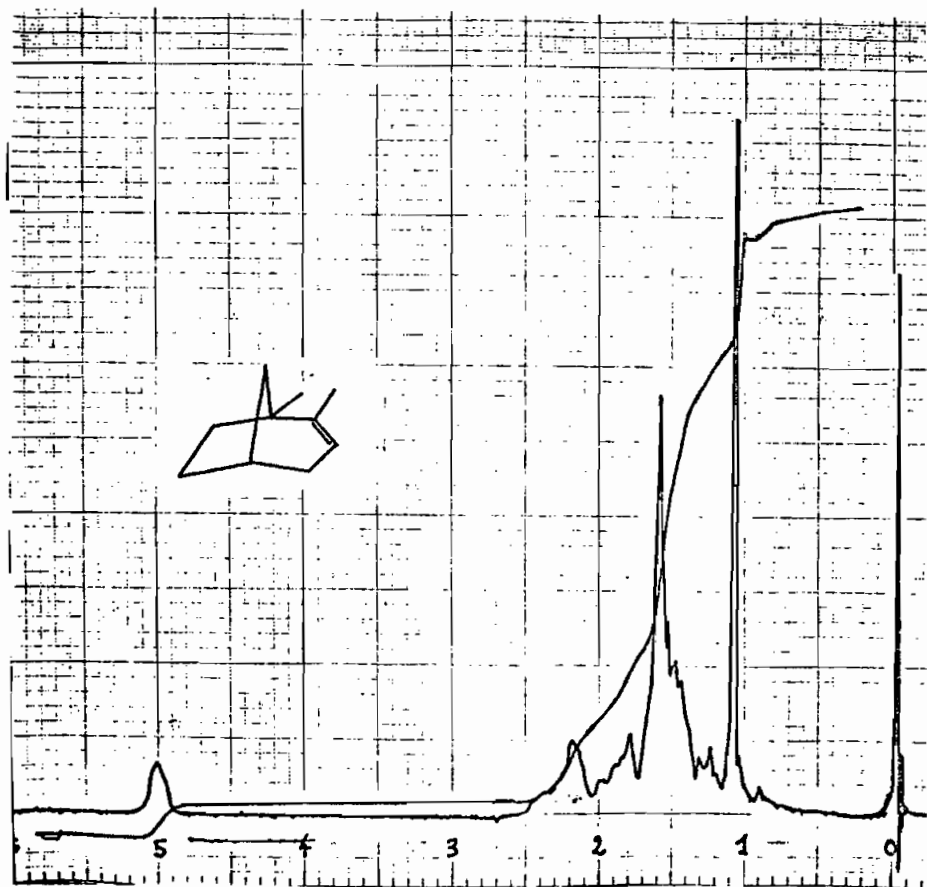
- Diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2 -

On fait une réaction magnésienne suivie d'une déshydratation,

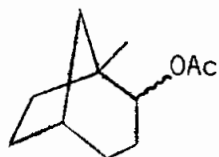


R.M.N. : un groupe méthyle en tête de pont à  $\delta = 1,05$   
un groupe méthyle allylique à  $\delta = 1,55$   
un proton en tête de pont à  $\delta = 1,80$   
deux protons allyliques à  $\delta = 2,2$   
un proton vinylique à  $\delta = 5$

Les spectres ne coïncident pas avec ceux des isomères I ou II.

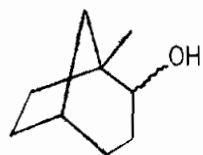


Caractéristiques spectroscopiques -



Acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octane

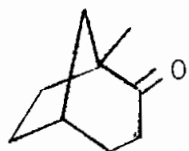
R.M.N. :  $\delta$  = 0,96 p.p.m. groupement méthyle en tête de pont  
= 2 p.p.m. groupement  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  de l'Acétoxy  
= 4,58 p.p.m. proton en  $\alpha$  de OAc



Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanol-2

R.M.N.  $\delta$  = 1,02 p.p.m. groupement méthyle en tête de pont  
= 3,75 p.p.m. proton en  $\alpha$  de OH

I.R.  $3360 \text{ cm}^{-1}$  bande OH de l'alcool



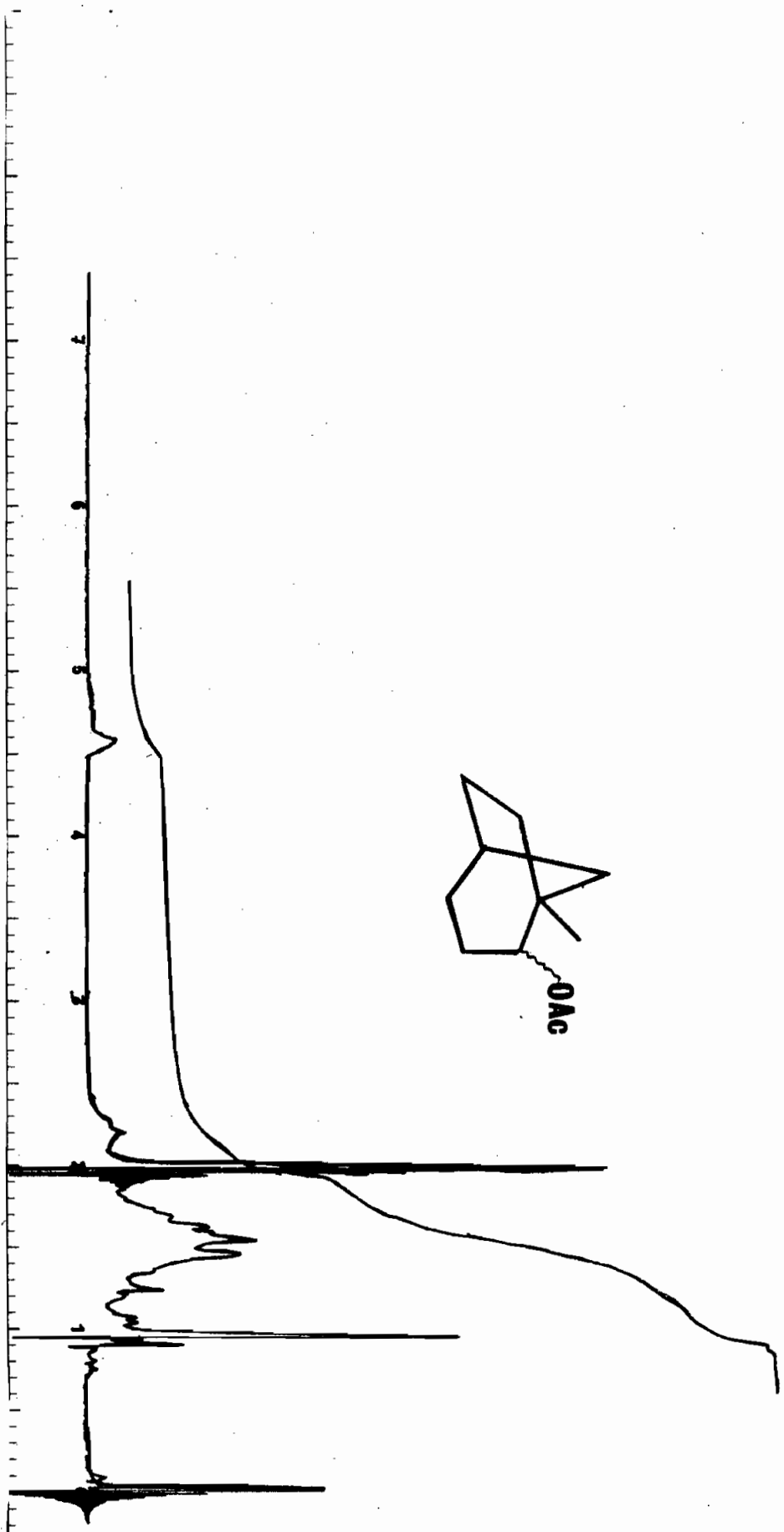
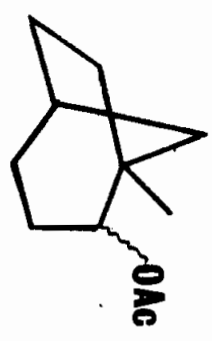
Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone 2

R.M.N.  $\delta$  = 1 p.p.m. groupement méthyle en tête de pont  
On note la disparition du proton en  $\alpha$  de OH.

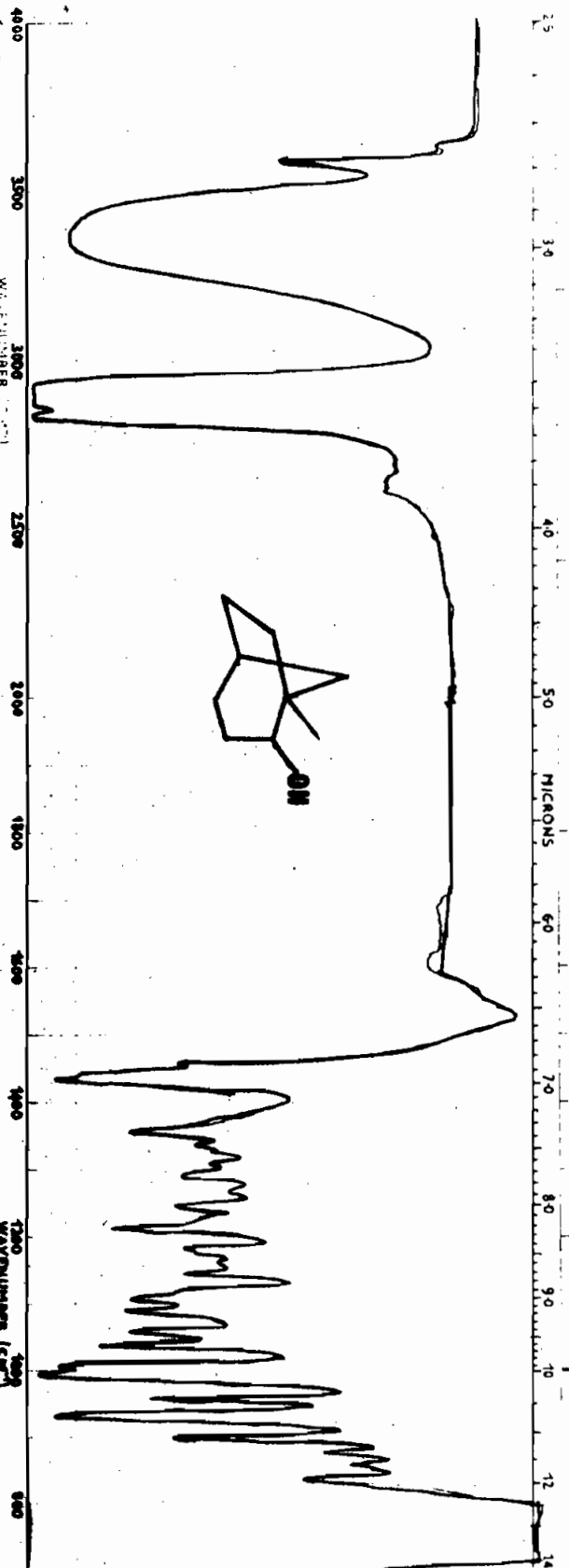
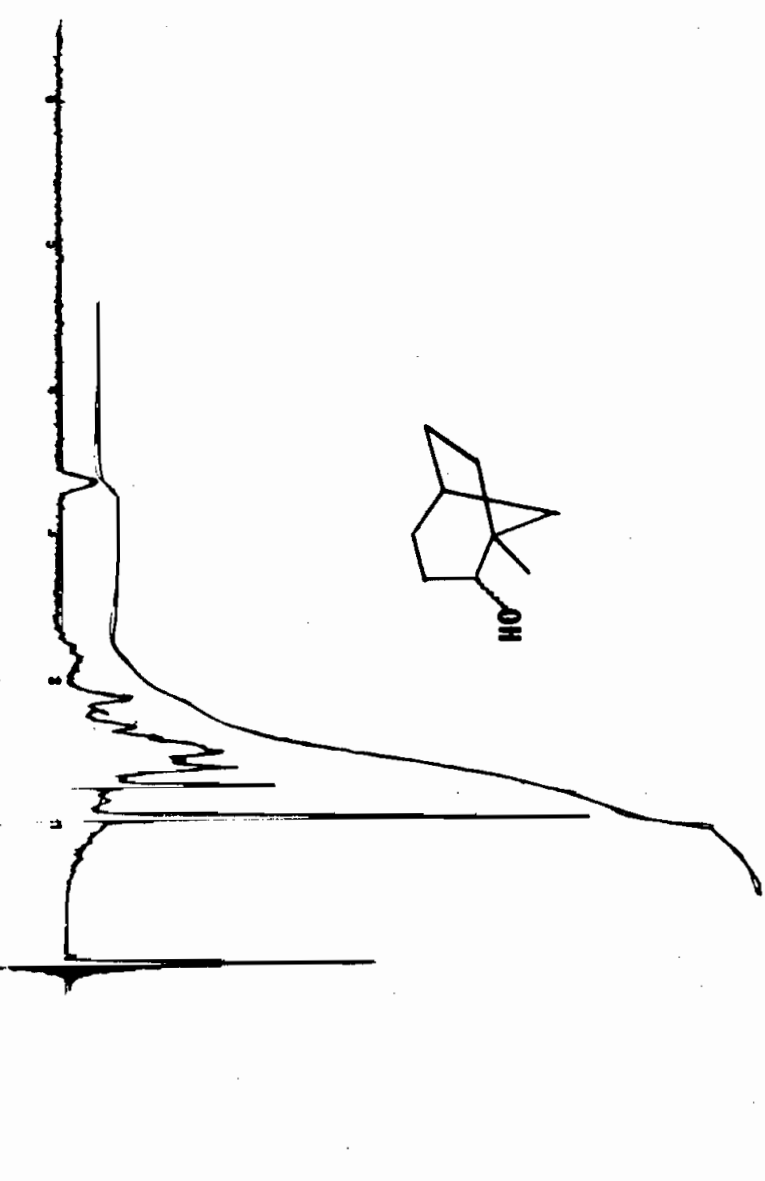
I.R.  $1690 \text{ cm}^{-1}$  bande de  $\text{C}=\text{O}$



60MHz:540 480 420 360 300 240 180 120 60 0 Hz  
100MHz:900 800 700 600 500 400 300 200 100 0 Hz



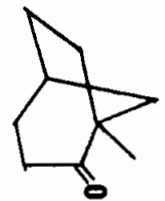
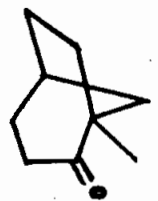
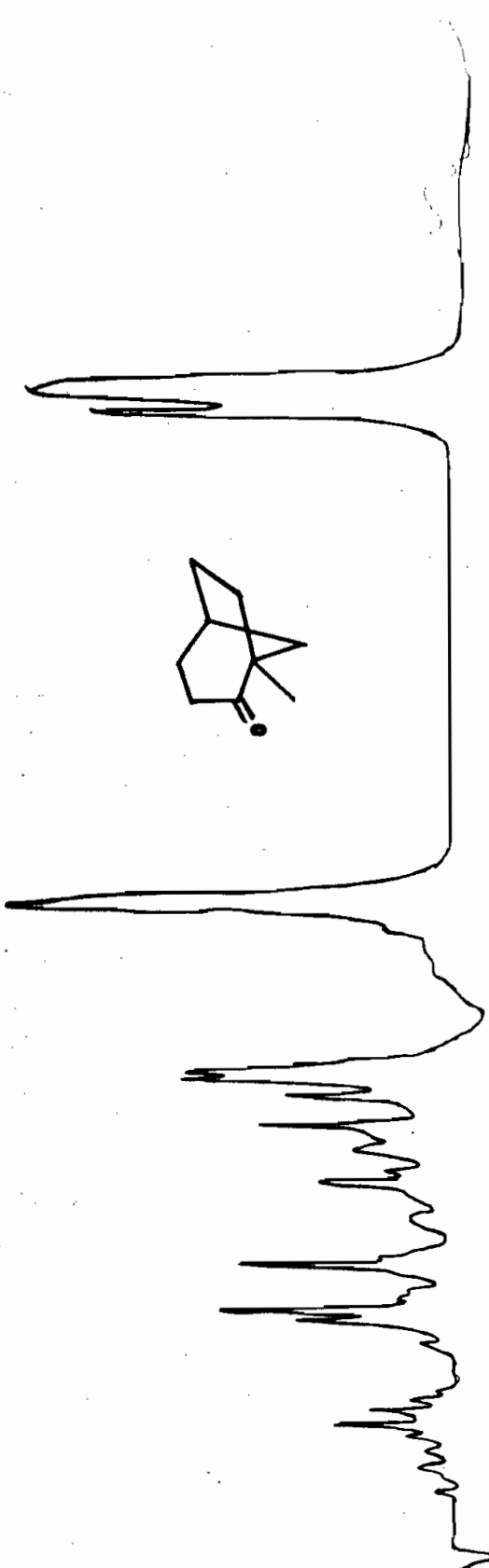
480 470 360 300 240 200 100 0 Hz



4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800

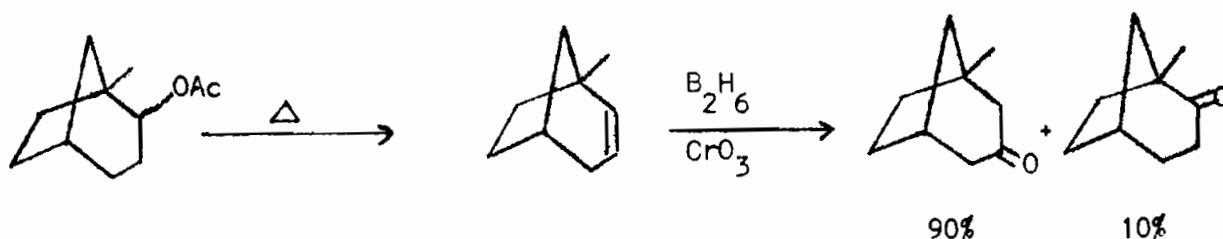
15 30 40 50 60 70 80 90 100 110

MICRONS

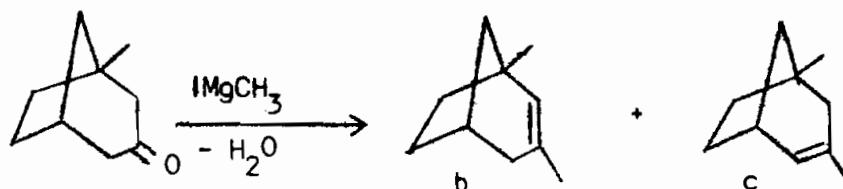


2 - Synthèse du diméthyl-1-3 bicyclo (3.2.1) octène 2 et 3

- On commence par pyrolyser l'acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octane précédemment obtenu. L'oléfine préparée subit une hydroboration.



Comme on s'y attend, cette réaction conduit en majorité à la méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone 3. Par réaction magnésienne suivie d'une déshydratation, il est aisé d'accéder aux oléfines correspondantes :



Ces deux oléfines sont inséparables avec les moyens de fractionnement dont nous disposons actuellement.

Le mélange présente les mêmes propriétés physiques et spectroscopiques que l'isomère 1. Nous observons notamment en R.M.N.

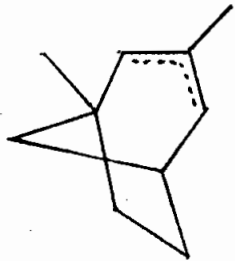
le méthyle en tête de pont

le méthyle allylique

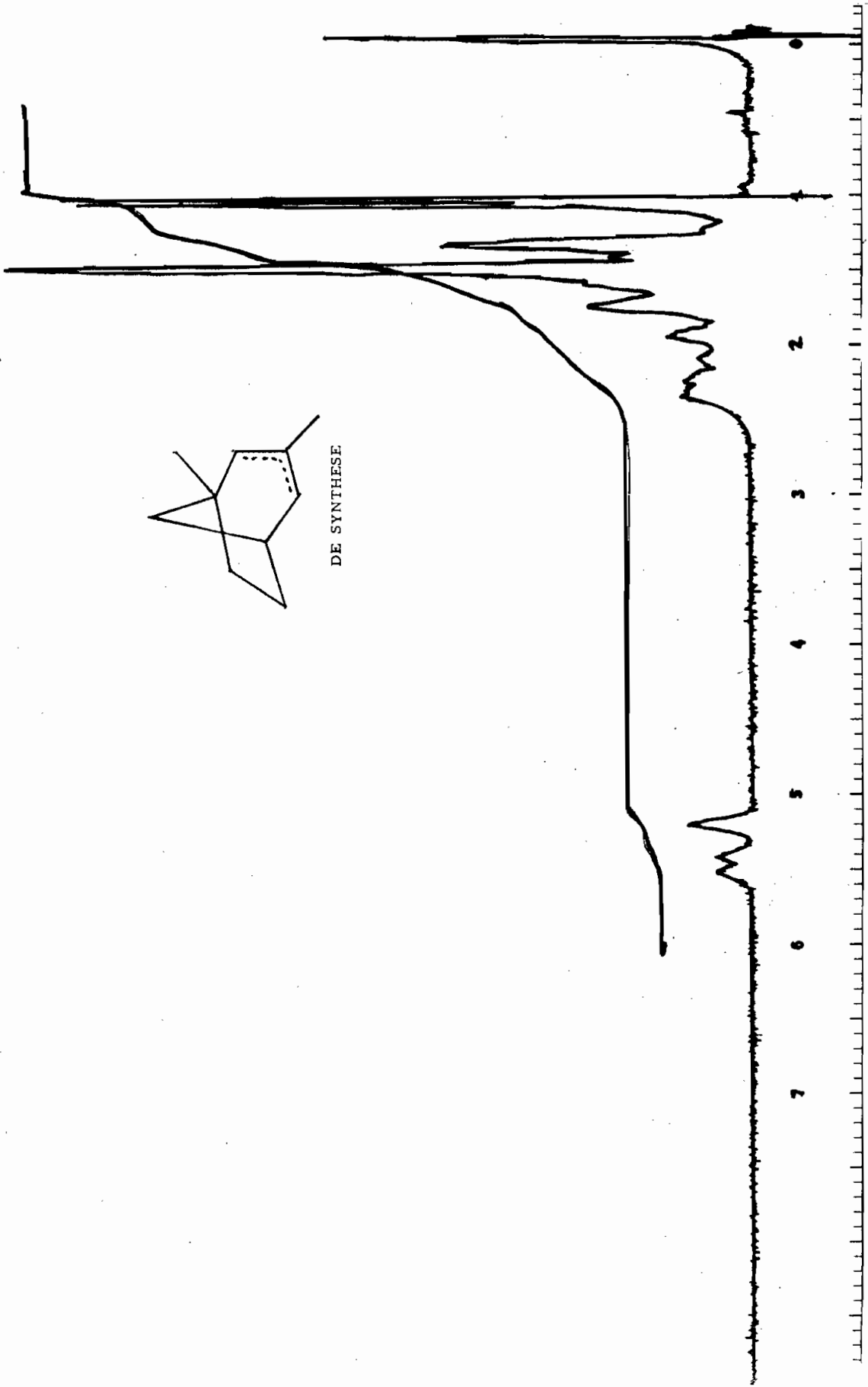
le proton vinylique sous forme de singulet pour l'isomère b et de doublet pour c.

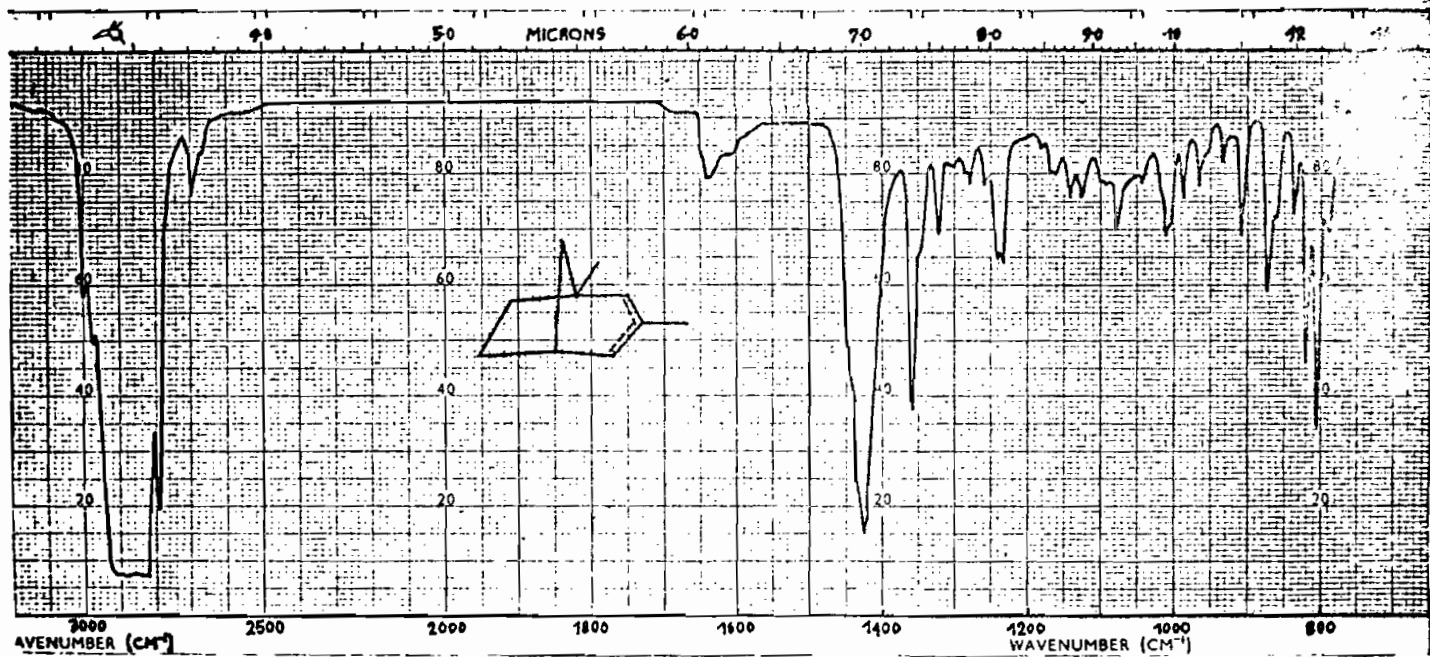
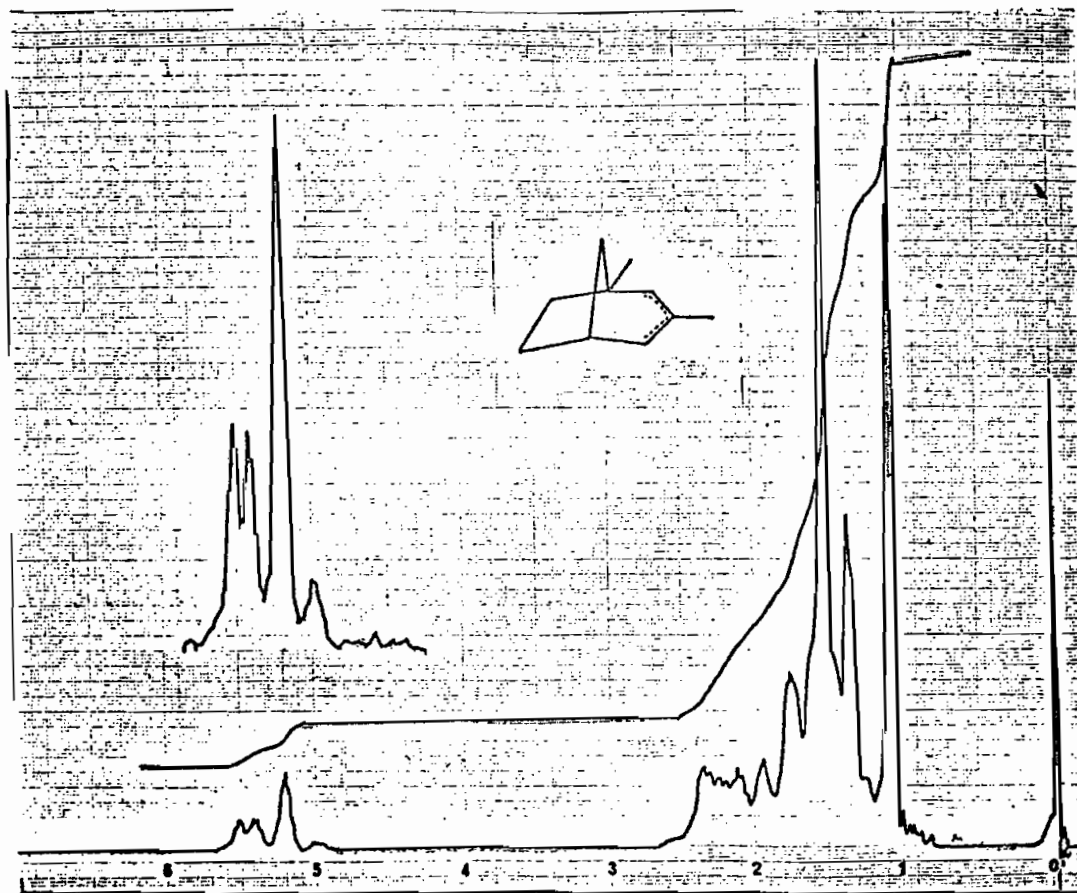
la composition du mélange : 57% de b et 43% de c.

480 800 360 600 300 500 240 400 180 300 120 200 60 100 0 Hz 0 Hz



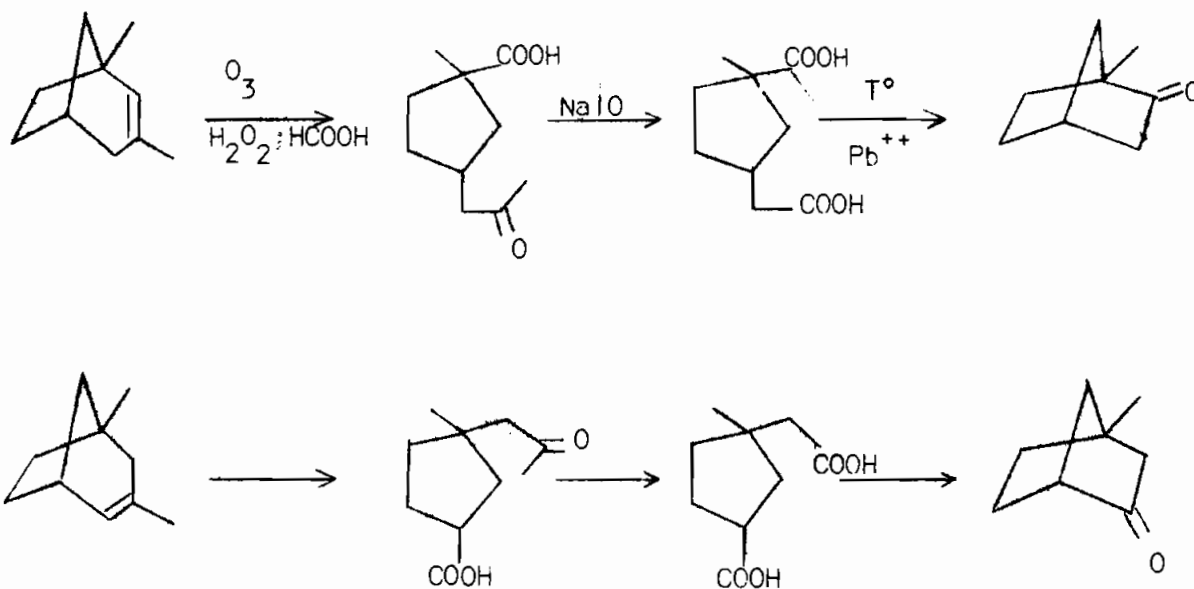
DE SYNTHÈSE





DEGRADATIONS

1 - II a été procédé en outre à une dégradation systématique du mélange : après ozonolyse oxydante, le céto acide subit une réaction à l'iodoforme suivie d'une cyclisation en cétone du diacide obtenu.



La plage de fusion de la semicarbazone du pyrolysat de la réaction de Piria (209-212°C) encadre bien la température de fusion de la semicarbazone de la méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptanone 2 (210-211°C)

2) Dégradation de l'isomère II

- CETO ACIDE

Pour purifier le céto acide issu de l'ozonolyse oxydante, on fait d'abord un prélèvement que l'on analyse à la chromatographie sur couche mince.

solvant : cyclohexane-acétate d'éthyle : 80-20  
phase stationnaire : gel de silice.

On obtient des taches très voisines dont l'une est beaucoup plus importante.

La purification a été alors effectuée en phase liquide :  
granulométrie du gel de silice : 0,05 - 0,2 mm  
éluant : éther de pétrole - éther : 70 - 30

La colonne ne présente pas de zones de colorations différentes.

#### - DIACIDE

Par rapport à la réaction à l'iodoforme, la réaction au bromoforme <sup>(8)</sup> présente l'avantage d'être plus simple, plus propre, et donne de meilleurs rendements. Un essai effectué sur l'acétophénone nous a conduit à 98% d'acide benzoïque.

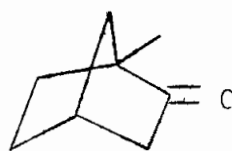
Le céto acide précédent a donc été traité par l'hypobromite de potassium. Le diacide crémeux, non cristallisable se présente en traînée sur une plaque chromatographique en couche mince. Nous avons également vérifié que tout le céto acide de départ a réagi.

#### - PYROLYSE

Le diacide a ensuite été précipité en sel par le nitrate de plomb. La poudre blanche obtenue a été pyrolysée à 250°C. Le pyrolysat présente le même temps de rétention en chromatographie phase gaz sur colonne Polypropylène éther (P P E) à 150°C, qu'un échantillon authentique de méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptanone 3. Nous notons également 20 % de la méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptanone 2 :



80%



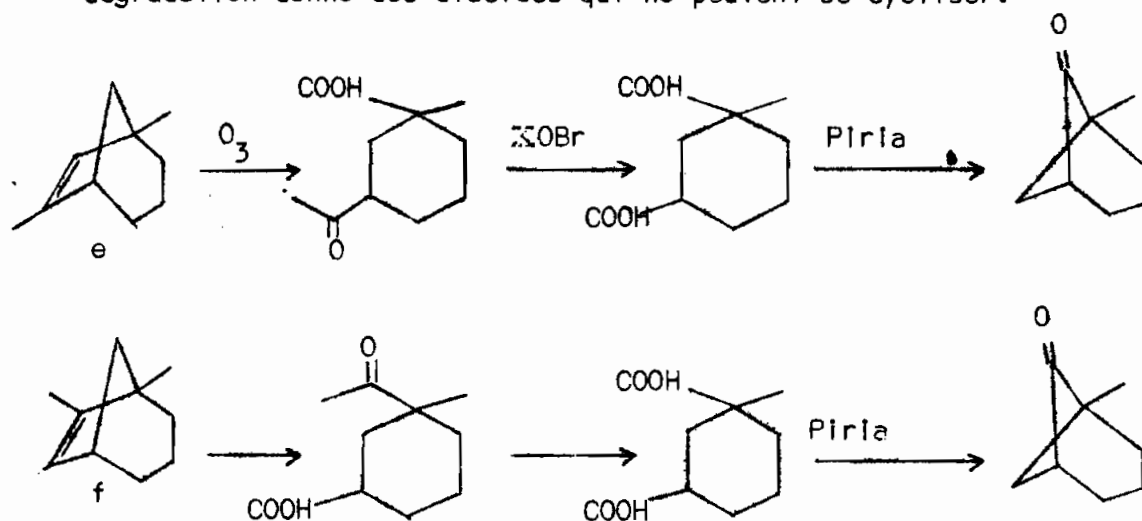
20%



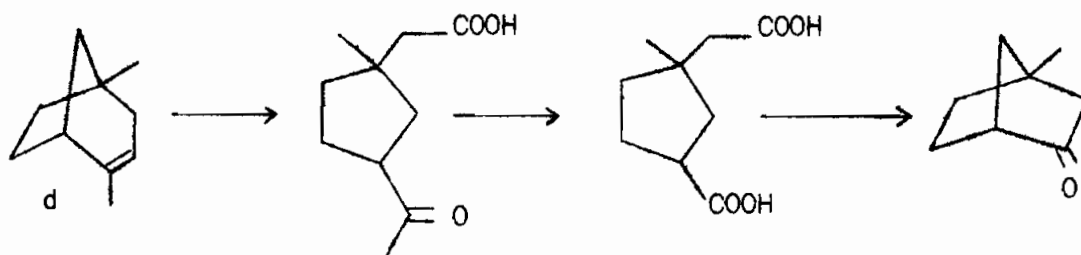
Cette dernière a augmenté et a atteint 65 % du mélange lors d'une deuxième cyclisation, à partir de la même quantité, du même diacide mais en chauffant progressivement et pendant plus longtemps.

- DISCUSSION DES RESULTATS DE LA DEGRADATION DE L'ISOMERE II -

Nous avons éliminé les hydrocarbures e et f dont la dégradation donne des diacides qui ne peuvent se cycliser.



Le seul hydrocarbure conduisant à la méthyl-1 bicyclo (2.2.1) heptanone 3 est le diméthyl-1,4 bicyclo (3.2.1) octène 3.



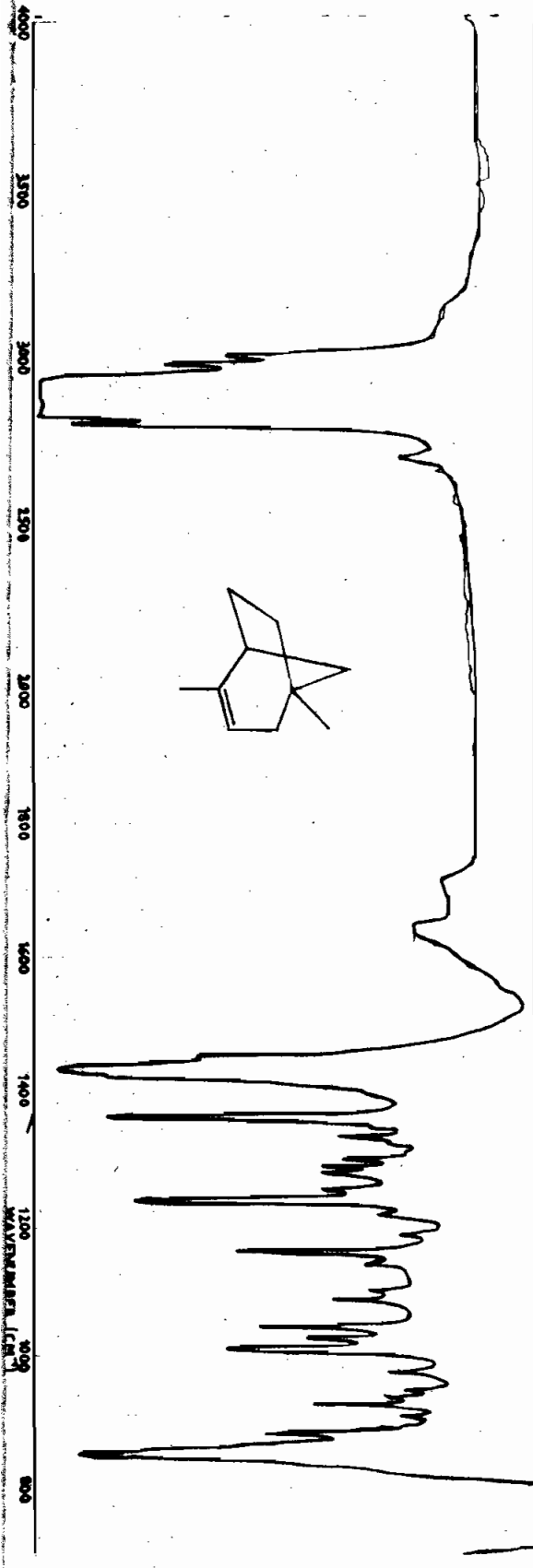
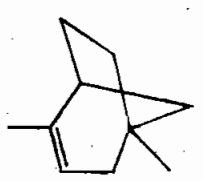
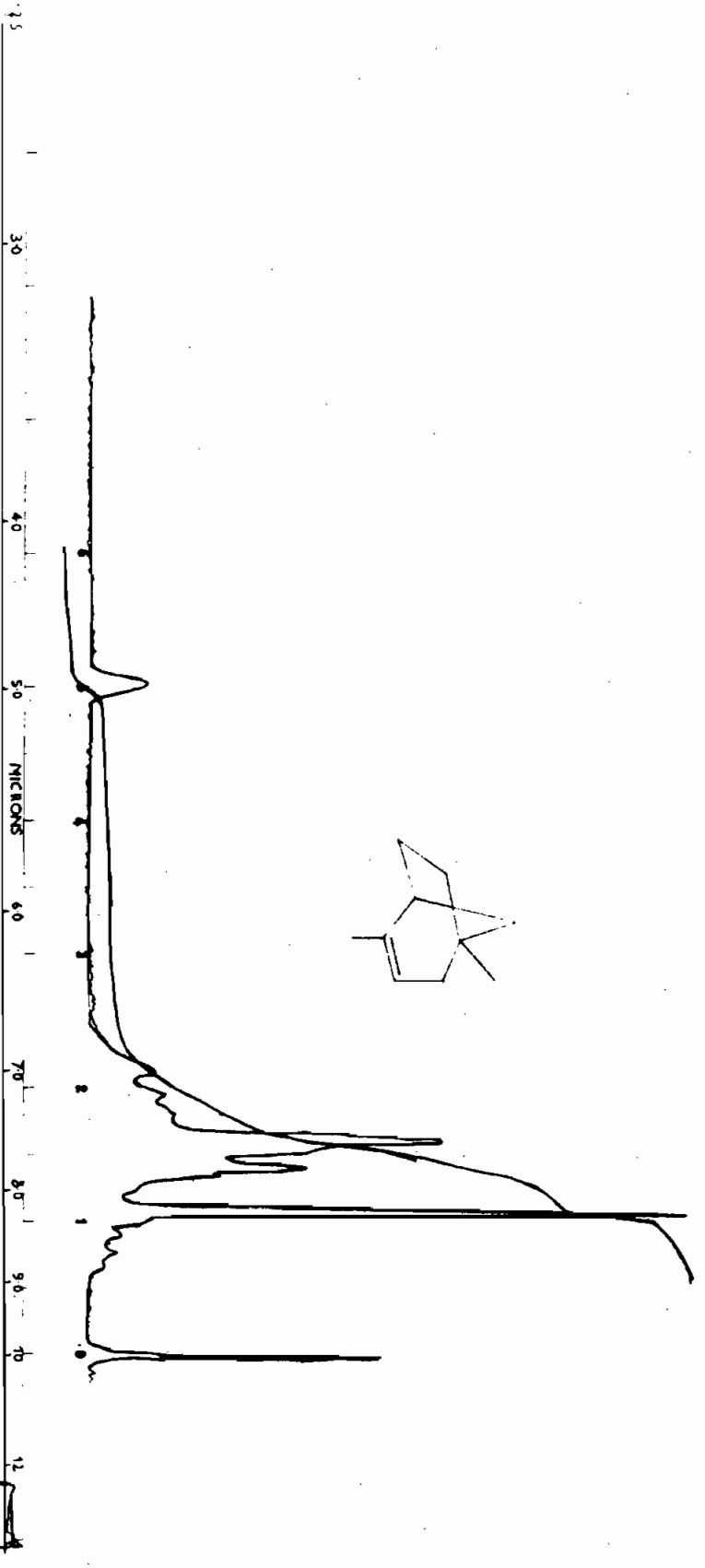
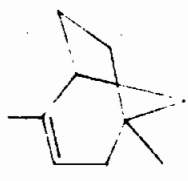
Un spectre de R.M.N. exploitable n'a pu être obtenu, les deux produits, le céto acide et le diacide n'étant pas purs. On note néanmoins :

céto acide :  $\delta = 1,12$  p.p.m. méthyle en tête de pont  
 $\delta = 2,35$  p.p.m. méthyle en du carbonyle

diacide :  $\delta = 9,90$  p.p.m. 2 H acides.

On peut donc déduire de cette série de dégradations, que les produits de cycloisomérisation du limonène, en phase liquide et en présence de catalyseur acide sont les diméthyl-1,3 et diméthyl-1,4 bicyclo (3.2.1) octène-3.

WAVELENGTH (microns)	WAVELENGTH (cm <sup>-1</sup> )	WAVELENGTH (microns)	WAVELENGTH (cm <sup>-1</sup> )
2.5	4000	10.0	10000
3.0	3333	11.1	9000
4.0	2500	14.3	6930
5.0	2000	18.0	5556
6.0	1667	21.4	4673
7.0	1429	25.0	3996
8.0	1250	28.6	3500
9.0	1111	33.3	3030
10.0	1000	37.5	2667
11.1	9000	42.4	2358
12.5	8000	48.0	2083

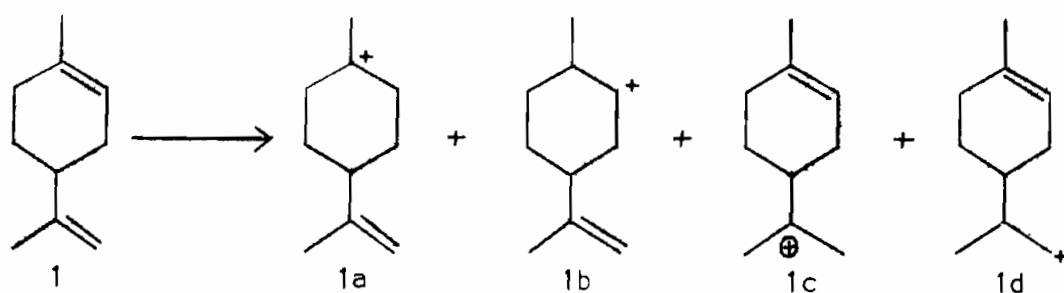


## CHAPITRE IV

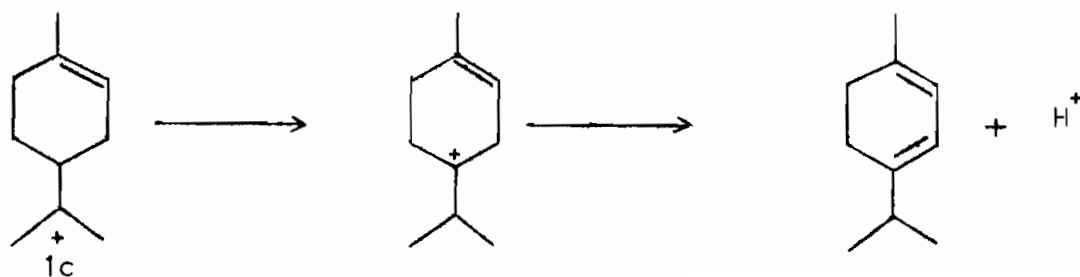
### DISCUSSION DES RESULTATS

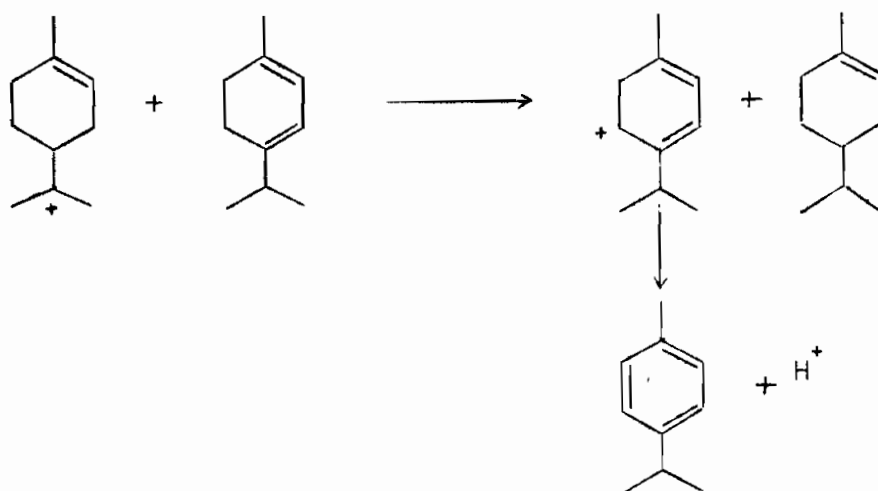
La formation des hydrocarbures éthyléniques et aromatiques à partir du limonène peut être aisément expliquée en considérant les différents carbocations formés dans ces conditions (catalyseur acide, 200°C).

A la température utilisée pour cette réaction, quatre ions carbonium résultent de l'addition d'un proton sur l'une ou l'autre des doubles liaisons :

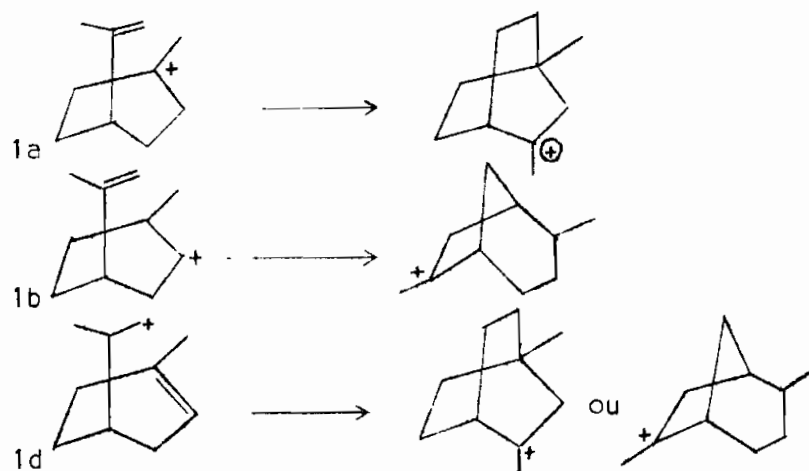


Des déplacements d'ions hydrures sont à l'origine de l'apparition de l' terpinène, des menthènes et du paracymène, par exemple :

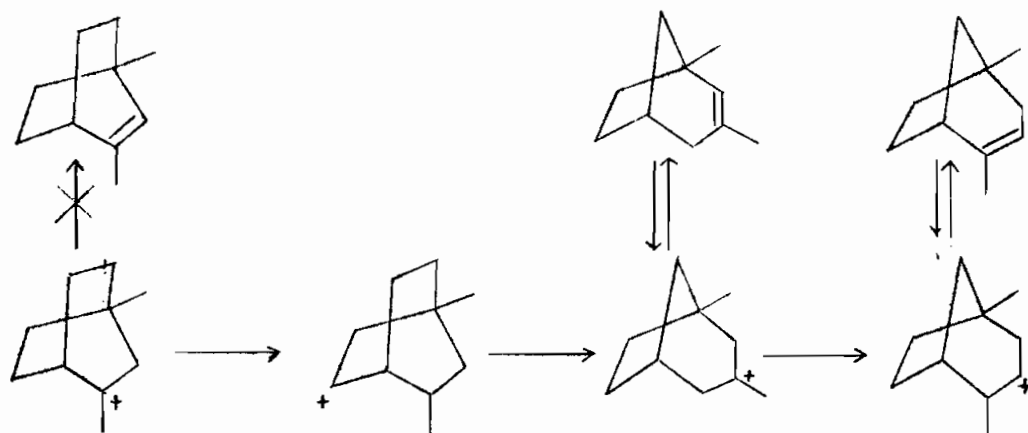




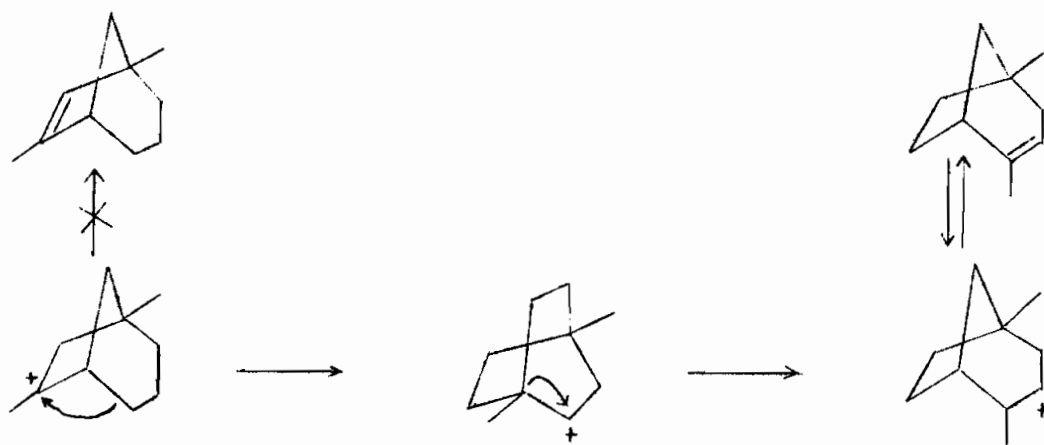
Mais les intermédiaires 1a, 1b et 1d peuvent aussi être les précurseurs de structures bicycliques.



On n'obtient en fait aucune des oléfines correspondant à ces produits de cyclisation c'est à dire le diméthyl-1,3 bicyclo (2.2.2) octène 2 ou le diméthyl-2,5 bicyclo (3.2.1) octène 5, mais des diméthyl-1,3 ou -1,4 bicyclo (3.2.1) octènes. Ces structures étant les plus stables <sup>(2) (3) (6) et (9)</sup>, les carbocations bicycliques s'isomérisent plus vite qu'ils ne perdent un proton, et ceci est particulièrement vérifié dans le cas des structures bicyclo (2.2.2) qui avaient été l'objet d'une étude détaillée.



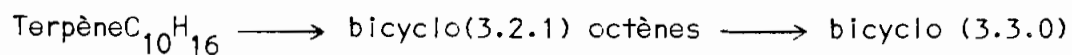
ou :



## C O N C L U S I O N

En conclusion, la réaction d'isomérisation du limonène en milieu acide, donne à côté des produits de transfert d'hydrogène, deux isomères bicycliques qui sont des diméthyl bicyclo (3.2.1) octènes, comme l'avaient indiqué Ipatieff, Germain, Thompson et Pines ; mais où les groupes méthyles sont en position 1,3 et 1,4 et non en 2,5. On ne peut s'empêcher néanmoins d'être admiratif devant le travail réalisé par ces auteurs, qui avaient déterminé le squelette carboné de ces isomères, à une époque où n'existaient ni la chromatographie en phase vapeur, ni la résonance magnétique nucléaire.

On retrouve aussi ces structures dans les isomérisations des terpènes bicycliques. Il est donc possible de conclure, que les réarrangements des terpènes monocycliques ou bicycliques donnent les mêmes produits selon le schéma général :



PARTIE EXPERIMENTALE



Les analyses chromatographiques ont été faites sur un appareil Perkin Elmer type 67, à ionisation de flamme. Les conditions les plus usuelles sont les suivantes :

Pour les hydrocarbures -

- Température du four : 100°C
- Pression d'azote : 2 bars
- Rapport de diviseur d'entrée : 100
- Débit d'azote dans la colonne : 2,5 cm<sup>3</sup>/mn
- Injection de l'ordre de : 0,3 µl

L'appareil est muni d'une colonne capillaire de 50 mètres garnie de squalanne, remplacée par une colonne garnie de P P G ou P P E pour les alcools et dérivés carbonylés. La température du four étant portée à 150°C.

Les chromatographies préparatives ont été faites sur Autoprep A 700 (Varian Aerograph) équipé de colonnes de 20 pieds de long et de 3/8 de pouce de diamètre garnies de Reoplex ou de silicones (SE 30).

Les distillations ont été effectuées à l'aide d'une colonne mini-cal Podbielniak et d'une colonne Nester Faust à bande tournante de Téflon (modèle NFT 51)

Les points de fusion ont été pris sur banc Kofler.

Les spectres de IR ont été enregistrés sur un appareil PK 457, ceux de RMN sur le modèle Jeol J NMC 60 et les glissements chimiques exprimés par rapport au TMS.

## I - PARTIE EXPERIMENTALE DE L'ISOMERISATION DU LIMONENE -

### 1 - Préparation du catalyseur (10) -

Le catalyseur silicophosphorique est préparé en imprégnant 75 g de Kieselguhr avec 240 g d'acide phosphorique à 85 %. La pâte obtenue est étalée dans des boîtes de Pétri, séchée plusieurs jours à 120°C, concassée et tamisée. On retient les grains de 1 à 3 mm de taille. On opère rapidement pour que le catalyseur ne s'humidifie pas à l'air.

### 2 - Isomérisation analytique -

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> équipé d'un réfrigérant et d'un moteur d'agitation, on introduit 140,67 g de limonène (pureté ≠ 99%) que l'on porte à ébullition (180°C). On ajoute 2,8 g de catalyseur  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . La température initiale diminue très rapidement. La réaction est très vive (présence d'eau dans le catalyseur).

On fait alors des prises à intervalles divers, que l'on analyse à la chromatographie.

Au bout de quatre heures, l'isomérisation est arrêtée, puis reprise sur 2,8 g de catalyseur frais. On opère ainsi jusqu'à ce que le mélange garde sensiblement la même composition chromatographique ; ceci après trois passages sur catalyseur frais.

### 3 - Isomérisation préparative -

On opère dans les mêmes conditions que précédemment, en utilisant 2 375 g de limonène sur 47,6 g de catalyseur silicophosphorique dans un tricol de 6 l.

Au bout de douze heures et après trois passages sur catalyseur, l'isomérisat, qui ne contient pratiquement plus de limonène, ni d' $\alpha$  terpinène, est entraîné à la vapeur.

Rendement en monomères : 49 %.

## II - SYNTHÈSES -

### 1 - Synthèse de méthylène-2, bicyclo (2.2.2) octane (11)

#### 1 - 1 - Formyl-5 bicyclo (2.2.2) octène 2 -

On introduit dans un autoclave, 97 g de cyclohexadiène (68 % de pureté) et 86 g d'acroléine fraîchement distillée. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone, on purge à l'azote et on porte six heures à 140°C, en maintenant une agitation constante. La distillation sous vide donne :

$Eb_{12mn}$  : 72 - 74°C

Rendement : 85 % par rapport au cyclohexadiène.

1 - 2 - Hydroxyméthylène-2 bicyclo (2.2.2)octane -

Dans un autoclave, on hydrogène de l'aldéhyde précédent avec du Nickel de Raney. On maintient à 80°C sous une pression de 100 kg. Les deux fonctions s'hydrogènent successivement.

L'autoclave est rincé à l'alcool ; on filtre, on chasse le solvant et on distille.

Eb<sub>14mm</sub> : 112°C  
Rendement : 90 %

1 - 3 - Acétate de l'hydroxyméthylène-2 bicyclo(2.2.2)octane

Dans un ballon d'un litre muni d'agitation efficace, de réfrigérant et d'une ampoule à verser, on laisse à reflux 300 g d'anhydride acétique (Eb<sub>760 mm</sub> : 140°C).

On ajoute goutte à goutte 169 g d'alcool en maintenant un reflux constant qu'on garde à la fin de l'addition en agitant toute une nuit.

On élimine, sous pression normale, l'acide acétique et une partie de l'anhydride en excès. On tire avec la trompe à eau le reste d'anhydride (Eb<sub>60 mm</sub> : 60 - 110°C). On distille l'acétate avec la pompe à vide :

Eb<sub>1,7 mm</sub> : 68 - 70°C  
Rendement : 210,60 g soit 95 %

1 - 4 - Méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane -

Dans un réacteur à pyrolyse garni de laine de verre et porté à 520°C, on injecte 201,69 g d'acétate à la vitesse de 1 cm<sup>3</sup>/mn. Le produit de pyrolyse est lavé à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, et ensuite à l'eau. La couche organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis distillée sous vide :

Eb<sub>14mm</sub> : 57°C  
Rendement : 94 g d'oléfine  
Taux de conversion : 70 %

Le résidu distillé a donné 16 g d'acétate qui ont été recyclés.

2 - Synthèse du Méthyl-1 bicyclo(3.2.1) octanol-2 -

2 - 1 - Acétoxy-2 méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octane -

40 g de méthylène-2 bicyclo (2.2.2) octane (= 0,33 m) dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant 1,7 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 50 % sont chauffés à reflux et sous agitation pendant huit heures. On dilue ensuite avec 150 cm<sup>3</sup> d'eau la solution foncée obtenue que l'on extrait deux fois avec 250 cm<sup>3</sup> d'éther après avoir saturé l'eau de la deuxième extraction avec du NH<sub>4</sub>Cl. L'extrait étheré est neutralisé à la soude diluée, séché sur MgSO<sub>4</sub>.

Eb<sub>4mm</sub> : 84°C  
Rendement : 30,40 g  
Taux de conversion : 50,5 %

## 2 - 2 - Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanol-2 -

30 g d'acétate (0,165 m) sont mélangés à une solution de 17,6 g de potasse dans 150 cm<sup>3</sup> de méthanol dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>. On porte quatre heures à reflux ; on distille le méthanol. Le résidu est repris par 200 cm<sup>3</sup> d'eau et extrait quatre fois à l'éther (4x100 cm<sup>3</sup>), en saturant la couche aqueuse avec NH<sub>4</sub>Cl avant les deux dernières extractions. On sèche sur MgSO<sub>4</sub>. On élimine l'éther à la trompe à eau. Il se dépose des cristaux blancs dans le ballon.

F : 90 - 91°C

Rendement : 22,5 g - 96 %

## 3 - Synthèse du Diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2 -

### 3 - 1 - Synthèse de la méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone 2 -

Dans un tricol d'un litre, on dissout 20 g d'alcool (0,143 m) dans 52 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On ajoute doucement en maintenant la température à 25°C (Réaction exothermique), une solution de 12 g de CrO<sub>3</sub> dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et 60 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On laisse agiter 24 h à température ordinaire, puis on porte au bain-marie bouillant pendant une heure. On ajoute 370 cm<sup>3</sup> d'eau et on extrait avec 4 x 150 cm<sup>3</sup> de benzène. Après neutralisation de la couche benzénique avec carbonate de sodium, on sèche sur MgSO<sub>4</sub>. On distille sous vide :

Eb<sub>10mm</sub> : 71 - 72°C

Rendement : 56 %

Pureté : 90 %

3 - 2 - Diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2 -

4,2 g de magnésium recouverts de 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, en gardant un léger reflux, 25 g d'iodure de méthyle dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après dissolution de magnésium, on porte une heure à reflux puis on ajoute 12 g de la cétone précédente (0,089 m) dissous dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On additionne encore 25 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et on porte une nuit à reflux. On détruit le complexe par un mélange de 300 g d'eau, 180 g de glace pilée et 60 g de NH<sub>4</sub>Cl. On extrait on sèche du MgSO<sub>4</sub> et on chasse le solvant.

. On déshydrate sur 1,32 g de KHSO<sub>4</sub>, dans un petit ballon surmonté d'une courte colonne. Il distille un mélange d'eau, d'oléfine et d'alcool. On lave à la soude 10 %. L'analyse chromatographique sur colonne PPG 150°C montre que l'on a encore 30 % d'alcool non transformé.

. Une deuxième manipulation sur 2 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, avec la même quantité d'alcool et dans les mêmes conditions opératoires, a donné une transformation quasi totale en hydrocarbures bruts. Une distillation soignée sur colonne Crismar fournit 5,55 g d'oléfine pure à 85 %

Eb<sub>76 mm</sub> = 174° C

Un passage sur chromatographie préparative :

- Colonne : carbowax 4 000
- Température : 150°C
- Débit H<sub>2</sub> : 80 cm<sup>3</sup>/mn
- Injections : 150 l

conduit à une pureté de 100 % .



4 - Synthèse du Diméthyl-1,3 bicyclo (3.2.1) octène 2 et 3 -

4 - 1 - Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octène 2 -

Dans un réacteur à pyrolyse garni de laine de verre et porté à 495°C, on injecte 27 g d'acétate de méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanol-2 à la vitesse de 1 cm<sup>3</sup>/mn. Le produit de pyrolyse est neutralisé au bicarbonate de soude puis lavé à l'eau, séché et distillé.

Eb<sub>760 mm</sub> : 153°C

Rendement : 80 %

4 - 2 - Méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone-3 (12)

5,4 g d'oléfine purifié à l'autoprep (0,0426 m) dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre subissent une hydroboration oxydante de Brown :

Dans un tricol de 500 cm<sup>3</sup> rigoureusement sec, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit la solution ci-dessus. Le ballon est relié à un autre de 250 cm<sup>3</sup>, générateur de diborane. Ce dernier, muni d'une ampoule à brome, contient 3,3 cm<sup>3</sup> de complexe BF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de diglyme. Après purge à l'azote, le diborane est formé par addition goutte à goutte d'une solution de 1,1 g NaBH<sub>4</sub> dans 50 cm<sup>3</sup> de diglyme. A la fin de l'addition, le ballon générateur est chauffé une heure au bain-marie tout en maintenant un léger courant d'azote pour assurer le transfert complet de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

L'organoborane formé est laissé à température ambiante pendant deux heures. On l'oxyde ensuite en cétone en ajoutant goutte à goutte, avec précaution, une solution de dibromate de sodium : (17g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12,4\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  96 % diluée jusqu'à  $80\text{cm}^3$  d'eau). On chauffe trois heures à reflux. Après extraction à l'éther, séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et distillation du solvant, on obtient 3,43 g de cétone

$E_{b, 15\text{ mm}}$  : 80 - 82°C  
Rendement: 60 %

Ce mélange chromatographié à 120°C sur colonne capillaire de 50 m de polypropylène-glycol est séparé en deux cétones :

la méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone-2	10 %
la méthyl-1 bicyclo (3.2.1) octanone-3	90 %

4 - 3 - Diméthyl-1,3 bicyclo (3.2.1) octène-2 et -3 -

On effectue une réaction magnésienne de Grignard comme précédemment sur 2,26 g de cétone. On obtient l'alcool tertiaire brut que l'on déshydrate par  $0,2\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4$  à 85 % une fois le solvant chassé. Après distillation, on obtient 1,33 g de diméthyl-1,3 bicyclo (3.2.1) octène-2 et -3 de pureté égale à 90 %. Les 10 % d'impuretés sont essentiellement l'isomère 11 et le diméthyl-1,2 bicyclo (3.2.1) octène 2.

L'hydrocarbure a ensuite été purifié à l'autoprep A 700 carbowax 4 000  $150^\circ\text{C}$   $d_{\text{H}_2} = 80\text{cm}^3/\text{mn}$  Injection  $260\ \mu\text{l}$

pureté : 100 %  
rendement : 60 %

$n_{\text{D}}^{20}$  : 1,4700

5 - Dégradation de l'isomère I -

5 - 1 - Ozonolyse oxydante (13) : céto-acide -

On dissout 3 g d'oléfine dans 22 ml de méthanol et on traite à - 75°C par un courant d'ozone (40 mg/mn). On laisse absorber un équivalent molaire d'ozone (durée 20 mn). On évapore ensuite le méthanol sous vide à l'évaporateur rotatif. Les produits non volatils sous forme de sirop visqueux sont dissous dans 20 ml d'acide formique 98 % et 19 ml d'eau oxygénée 30 %. On chauffe à 52°C. La réaction démarre, exothermique produisant un reflux pendant une heure. On chauffe ensuite pour détruire l'excès de peroxyde. On évapore sous pression réduite.

On obtient 2 g d'un produit blanc, très visqueux.

5 - 2 - Réaction à l'iodoforme (14)

Le céto-acide est dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau et 40 cm<sup>3</sup> de soude 5 %.

On additionne une solution contenant 10 g d'iode, 20 g d'iodure de potassium, 10 cm<sup>3</sup> d'eau, goutte à goutte en agitant. L'iodoforme précipite. Quand la solution devient brune, on porte au bain-marie. Si la coloration de l'iode persiste après chauffage, on détruit l'excès par quelques gouttes de soude et on filtre. On sèche. On obtient 1,2 g d'iodoforme.

Rendement : 10 % par rapport à l'oléfine  
Fusion : 121 - 122°C.

5 - 3 - Obtention du diacide (15)

La solution est acidifiée par  $H_2SO_4$  dilué. L'iode libérée est éliminée par addition d'hyposulfite. On fait une extraction continue à l'éther, sèche sur  $MgSO_4$  et évapore le solvant. Il reste 1,7 g d'une pâte non recristallisable sur laquelle on fait le sel de plomb.

5 - 4 - Sel de plomb du diacide -

1,7 g du diacide en solution dans 20 ml d'eau bouillante sont neutralisés par de la soude 10 %, puis précipités par une solution de 5 g de  $Pb(NO_3)_2$  dans 20 ml d'eau. La masse poudreuse obtenue est lavée à l'eau froide jusqu'à disparition des ions nitrates.

Rendement : 400 mg.

5 - 5 - Pyrolyse du sel -

Le sel de plomb est pyrolysé par chauffage au bec Bunsen, dans un ballon muni d'une très courte colonne à distiller. On recueille quelques gouttes de cétone dont on fait la semicarbazone :

F : 209 - 212°C

6 - Dégradation de l'isomère II -

6 - 1 - ozonolyse oxydante - voir 5 - 1 -

6 - 2 - Réaction au bromoforme (8)

A une solution de 17,8 g de KOH (0,31 m), dans 50 ml d'eau maintenue à 0°C par un bain de glace, on verse doucement 3,3 ml de Br<sub>2</sub> (0,06 m) en agitant.

A cette solution d'hypobromite, on ajoute goutte à goutte 2,07 g (0,012 m) d'acide cétone dans 60 ml de dioxane. On laisse agiter à température ambiante pendant 24 h au bout desquelles on porte 1 h au bain-marie. On ajoute ensuite une solution de bisulfite de sodium pour détruire l'excès d'hypobromite. Après extraction avec 3 x 15 ml de dichlorométhane, la phase aqueuse est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique 6 N. Le diacide peut précipiter, sinon, on extrait 48 h à l'éther.

On obtient 2 g de diacide.

La recristallisation du produit n'est pas possible.

Le sel de plomb et sa pyrolyse ont été opérés dans les mêmes conditions que précédemment.

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

- 1 - V.N. IPATIEFF, H. PINES, J.E. GERMAIN et W.W. THOMPSON  
J. Org. Chem., 1952, 17, 272
- 2 - J.E. GERMAIN et M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim. 1960, 473
- 3 - G. JOACHIMSMANN et M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim. 1968, 385
- 4 - F. PETIT  
Thèse d'Etat, Poitiers 1971
- 5 - V.N. IPATIEFF  
U.S. Patent 1.993.513, 2.018.066, 2.020.649, 2.057.433 et 2.060.871
- 6 - M. BLANCHARD et G. JOACHIMSMANN  
C.R. Acad. Sc. 1966, 262, 793
- 7 - S. BECKMANN et R. SCHABER  
Ann. Chem., 1954, 585, 154
- 8 - D.T. HEFELFINGER et D.J. CRAM  
J.A.C.S. 1971, 93, 4763
- 9 - M. EVRARD-HEUDE, F. PETIT et M. BLANCHARD  
Bull. Soc. Chim. 1971, 2545
- 10 - M. BLANCHARD  
Thèse d'Etat, Lille 1961
- 11 - G. JOACHIMSMANN  
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille 1966
- 12 - H.C. BROWN et J.H. KAWAKAMIZ  
J.A.C.S. 1970, 92, 1992
- 13 - M. HEUDE  
Thèse d'Etat, Lille 1970
- 14 - A.I. VOGEL - Practical organic chemistry, Edigmans Londres p. 1069
- 15 - J. VERGUIN  
D.E.S. Poitiers 1971

