

Travaux Pratiques de Chimie Organique

Module : Les grandes classes de réactions organiques

Filière SMC S6



Année Universitaire 2017/2018

Pr. A. KHOLTEI
F. GUENOUN

INTRODUCTION

Les travaux pratiques de chimie organique ont pour objectif :

- Mettre en œuvre les différentes techniques de laboratoire ;
- Suivre un mode opératoire de synthèse donné.

Une attention particulière est portée au respect scrupuleux des consignes d'hygiène et de sécurité :

- Il est interdit de fumer au laboratoire
- Le port d'une blouse en coton et de lunettes est impératif.
- Manipuler sous la hotte et avec précaution les solvants à risque, tel que l'éther (inflammable), les réactifs explosifs tel que le sodium et les acides concentrés.
- Verser toujours l'acide dans l'eau et non l'inverse
- Reboucher les flacons après utilisation
- Eviter de faire des mélanges de solvants ou de produits sans demander au préalable l'avis de l'enseignant (certains mélanges peuvent être explosifs : exemple, acide nitrique + éthanol ou acétone).
- Graisser convenablement les rodages en verre.
- Une réaction nécessitant du chauffage doit être réalisé dans un montage ouvert muni d'un réfrigérant.
- Considérer tout produit chimique comme dangereux.
- Manipuler soigneusement et avec précaution la verrerie en salle de TP.
- Eviter de trop serrer les pinces pendant les montages. En cas de contact oculaire ou cutané avec un produit, laver immédiatement la partie touchée avec une grande quantité d'eau.

Manipulation 1 : Réaction de Mannich

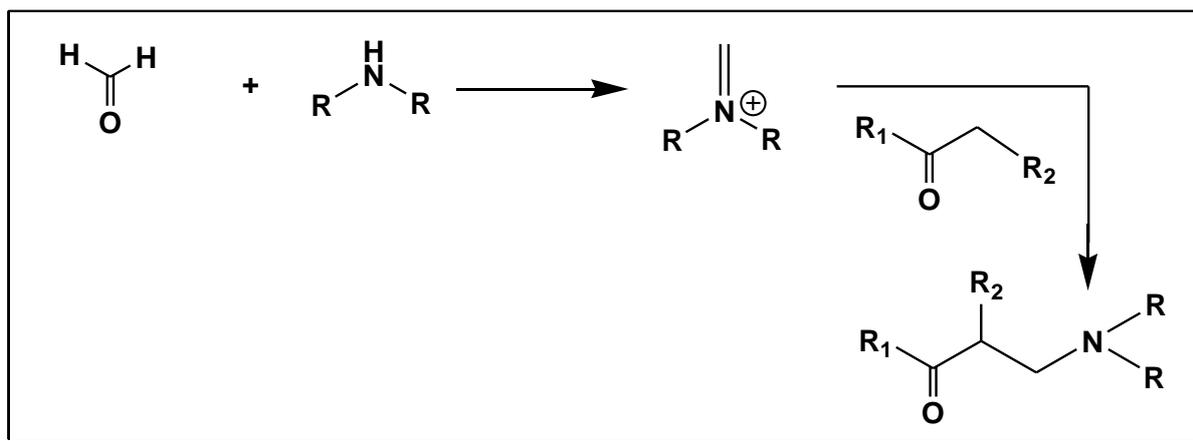
Préparation du chlorhydrate de la 3-diméthylamino-1-phénylpropan-1-one

I – Objectifs :

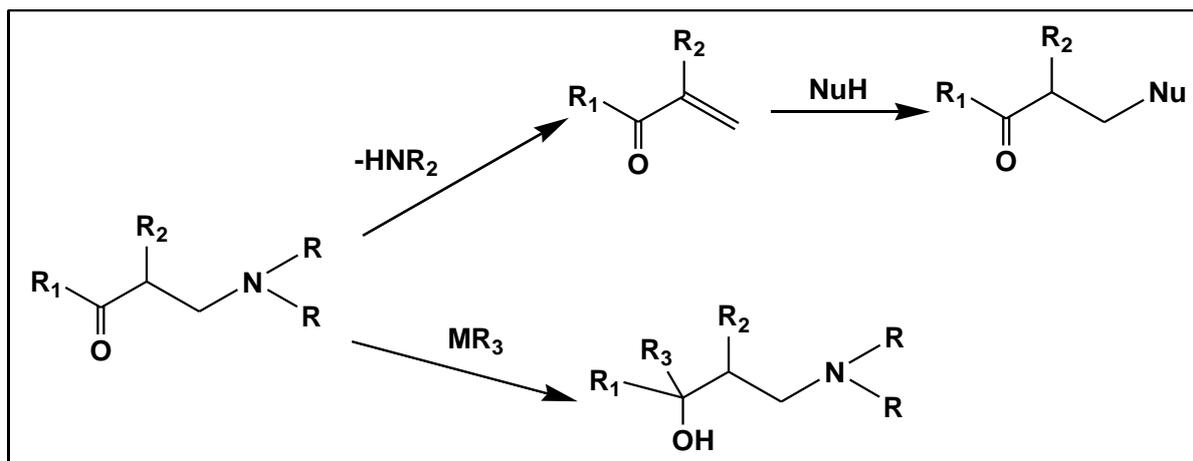
- Préparer un précurseur du Prozac, antidépresseur qui agit sur le système nerveux central en bloquant la réabsorption de la sérotonine, par réaction entre l'énol de l'acétophénone et un ion iminium, formé in situ à partir de diméthylamine et de Formaldéhyde.
- Mettre en évidence le caractère nucléophile du carbone énolique
- Mettre en évidence le caractère électrophile du carbone de l'ion iminium.
- Mettre en évidence la tautomérie Céto-énolique

II- Principe :

La réaction de Mannich est la condensation d'un énol avec un ion iminium, formé in situ à partir de diméthylamine et de formaldéhyde. Cette réaction conduit à la formation d'une β -Aminocétone (Base de Mannich). La réaction implique un aldéhyde ou une cétone énolisable, une amine secondaire, du formaldéhyde en solution aqueuse et HCl comme catalyseur.



Les bases de Mannich obtenues peuvent être converties en synthons utiles d'un point de vue synthétique comme les α -cétone ou les β -Aminoalcools :



III- Mode opératoire:

Dans un ballon de 100mL équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, placer (6g, 50 mmol) d'acétophénone et une solution d'acide chlorhydrique (4 à 5 gouttes de HCl concentré dans 10mL d'éthanol). A la solution ainsi préparée, on ajoute (5,82g, 64,8 mmol) du chlorhydrate de la N,N-diméthylamine et (1,95g, 64,8 mmol) du Paraformaldéhyde. La solution obtenue est portée à reflux pendant 2 heures. Filtrer rapidement si le mélange réactionnel est trouble, ajouter ensuite à la solution chaude 30mL d'acétone, puis refroidir à température ambiante. Laisser reposer pendant 30mn à une température entre 0°C et 4°C. Après filtration sur Büchner, laver les cristaux avec 6 ml d'éther, puis sécher à l'étuve (température 51 °C), on obtient une poudre blanche.

Placer le solide dans un bécher, verser progressivement le minimum d'éthanol. Chauffer au bain-marie en agitant jusqu'à dissolution complète du solide. Ajouter le même volume d'acétone. Laisser refroidir à température ambiante, puis placer le bécher dans un bain d'eau glacée.

IV- Questions :

- 1- Donner le mécanisme détaillé de la réaction mise en jeu
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.
- 4- Les β -aminocétones (Bases de Mannich) sont des précurseurs des cétones α,β -éthyléniques. Comment peut-on réaliser cette transformation.

Manipulation 2 : Condensation Aldolique

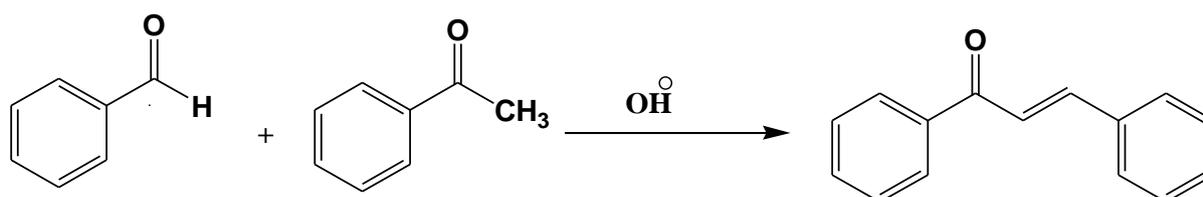
Préparation de la Benzylidenacetophenone (la Chalcone)

I- Objectifs :

- Préparer la Chalcone, antimitotique utilisée dans le traitement des tumeurs, par réaction d'aldolisation mixte entre le benzaldéhyde et l'acétophénone (Phényléthanone) suivie d'une Crotonisation.
- Mettre en évidence le caractère acide des hydrogènes en α du groupement carbonyle.
- Mettre en évidence le caractère Nucléophile des énolates.

II- Principe :

La réaction de condensation aldolique est l'une des voies synthétiques la plus importante qui permet la formation de la liaison carbone-carbone. La première étape est une réaction acido-basique entre une base forte telle que l'ion hydroxyde et un hydrogène en alpha d'un groupe carbonyle (cétone ou aldéhyde). L'acidité relative de l'espèce organique est fonction de la stabilisation de la base conjuguée (énolate) formée. Dans la seconde étape, l'énolate attaque le groupe carbonyle (aldéhyde) d'une autre molécule. Le β -hydroxycarbonyle subit une déshydratation qui résulte de la perte de l'hydrogène acide en alpha, suivi de la perte de OH considéré ici comme un groupe partant (une singularité vraie en chimie organique) pour donner un enal ou enone.



III- Mode opératoire :

Dans un ballon rodé de 250 ml muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant à reflux, dissoudre 3 g d'hydroxyde de potassium dans 20 ml d'eau. Ajouter ensuite 15 ml d'éthanol absolu avec précaution (la réaction est exothermique). Ajouter en une seule fois 6,17 g d'acétophénone, puis ajouter goutte à goutte 5,14 g de benzaldéhyde pur (l'addition doit durer 15mn).

Agiter et porter au reflux pendant une heure. Refroidir ensuite le mélange réactionnel dans un bain de glace, tout en agitant. La Chalcone précipite (gratter les parois avec une baguette de verre si le produit reste huileux). Attendre pour obtenir un maximum de produit (au minimum une demi-heure). Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau glacée jusqu'à pH neutre, puis avec 10 ml d'éthanol glacé. Filtrer les cristaux sur Büchner. Laisser sécher à l'air. La Chalcone est recristallisée dans 37 ml d'éthanol.

IV- Questions :

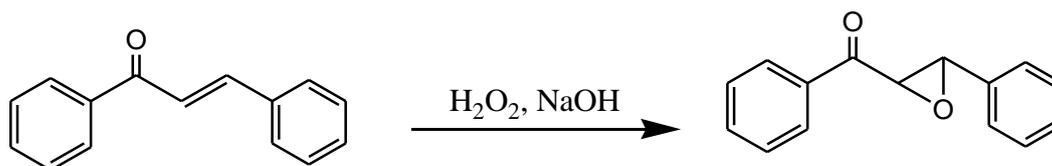
- 1- Calculer la masse théorique de la Chalcone.
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Pourquoi obtient-on principalement le composé de configuration E.
- 4- Donner en nomenclature systématique le nom de la Chalcone
- 5- Pourquoi rince-t-on avec un peu d'éthanol glacé.
- 6- Pourquoi faut-il ajouter tout doucement le benzaldéhyde.
- 7- Quel produit parasite aurait-on pu obtenir par autocondensation ? Pourquoi ce produit n'est-il pas obtenu ?
- 8- Prédire le produit de la condensation aldolique de l'acétophenone.
- 9- Quelle est la différence entre la réaction de Cannizzaro et celle de l'aldolisation. Préciser le rôle de OH^- dans les deux réactions.
- 10- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.
- 11- Donner le mécanisme détaillé de la réaction mise en jeu

Manipulation 3 : Epoxydation de chalcones

Préparation de 2,3-Epoxy-1,3-diphenyl-1-propanone

Les composés époxy-carbonyles sont des intermédiaires de synthèses, très utilisés en synthèse organique, ils peuvent servir de précurseurs polyvalents dans la synthèse de nombreux produits naturels et médicaments. Cette classe de composés est préparée généralement via l'époxydation des cétones α, β -insaturés. L'agent d'oxydation le plus couramment utilisé pour l'époxydation de la double liaison carbone-carbone est l'acide m-chloroperoxybenzoïque (m-CPBA). Cependant ce dernier réactif ne fonctionne pas bien sur les cétones conjuguées telles que les chalcones, employées dans cette manipulation.

Pour réaliser l'époxydation de la chalcone, nous utilisons dans cette manipulation le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme agent d'oxydation. La réaction se produit en présence de l'hydroxyde de sodium aqueux.



Mode opératoire :

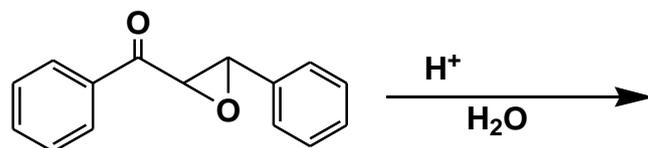
Dans un ballon rodé de 100 mL muni d'une agitation magnétique, dissoudre 2,08 g (0,01mole) de la Chalcone dans 20 mL d'éthanol. Ajouter ensuite, sous agitation, 1,5 mL de l'eau oxygéné H_2O_2 . Refroidir le ballon à 15-20C° dans un bain d'eau (Attention : H_2O_2 est un agent oxydant très fort), puis ajouter goutte à goutte 4mL de NaOH 5%. Le mélange réactionnel est abandonné 30mn sous agitation à température ambiante (un précipité doit être formé). Le mélange réactionnel est filtré sous vide. Récupérer le solide et laver le à l'eau jusqu'à neutralité. Recristalliser dans un minimum d'éthanol.

Questions :

1- Donner le mécanisme détaillé de la réaction mise en jeu

2- Calculer le rendement de votre synthèse.

3- Donner la structure du produit de la réaction suivante. Ecrire le mécanisme de sa formation.



4-) Proposer une façon de réaliser la réaction ci-dessous.



Manipulation 4 : Addition de Michael/Condensation Aldolique

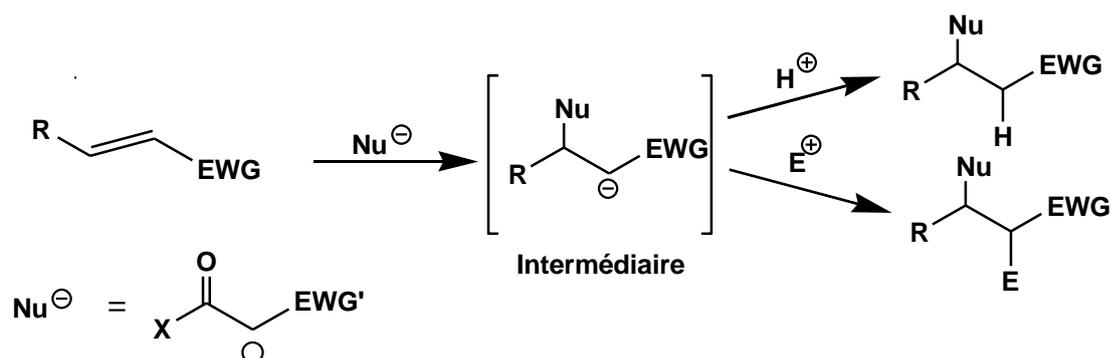
Préparation de 6-éthoxycarbonyl-3,5-diphénylcyclohex-2-énone

I- Objectifs

- Combiner deux réactions importantes en synthèse organique pour la préparation d'une cétone α,β -éthylénique.
- Mettre en évidence le caractère Electrophile du carbone β d'une cétone α,β -éthylénique.
- Mettre en évidence le caractère Nucléophile de l'énolate de l'acétoacétate d'éthyle.
- Mettre en évidence la réaction d'addition conjuguée de l'énolate de l'acétoacétate d'éthyle sur la Chalcone.
- Comparer l'acidité des hydrogènes en α des groupements carbonyles.

II- Principe :

L'addition de l'énolate d'un composé à méthylène actif, tel que l'énolate d'une cétone, sur un alcène portant un groupe attracteur d'électrons est connue sous le nom de l'addition de Michael. Ces additions s'effectuent en présence de quantités catalytiques d'hydroxyde ou d'alcoolates de métaux alcalins.



EWG = CHO, COR, COOR, CONR₂, SO₂R, SOR, NO₂

Lorsque l'addition de Michael d'un énolate donne un énolate de cétone comme produit primaire, celui-ci se trouve totalement protonné par le milieu réactionnel. Cependant, le milieu réactionnel qui est riche en ions HO^- ou RO^- favorise la déprotonation de l'adduit de

Michael en formant un nouveau énolate capable de donner une réaction d'aldolisation intramoléculaire.

III- Mode opératoire :

Dans un ballon monocol à fond rond de volume adapté sont introduits, 1,2 g de trans-chalcone, 0,75 g d'acétoacétate d'éthyle, 25 ml d'éthanol à 95% et quelques grains de pierre ponce. Agiter jusqu'à ce que le solide se dissout, puis ajouter (entre 0,090 et 0,120 g) d'hydroxyde de sodium en pastille (Attention l'hydroxyde de sodium est hygroscopique, peser les pastilles rapidement avant qu'elles commencent à absorber l'eau). Placer le ballon dans une calotte chauffante. Adapter un réfrigérant vertical et chauffer à reflux pendant 1 heure (Au cours du chauffage, le mélange peut devenir trouble avec formation d'un précipité en suspension. Si cela se produit, réduire la température de la calotte chauffante afin d'éviter des projections éventuelles).

Le mélange réactionnel est transvasé dans un erlenmeyer, puis refroidi à température ambiante. Ajouter 10 ml d'eau et gratter les parois de l'erlenmeyer pour faciliter l'apparition des premiers germes de cristaux qui amorceront la cristallisation. Placer l'erlenmeyer dans un bain de glace pendant au moins 30 minutes. Le résidu solide qui s'est graduellement formé est filtré sur Büchner, lavé avec 4mL d'eau glacée. Les cristaux sont séchés à l'étuve (Température entre 75 et 80 ° C). Peser le produit sec.

Dans le bécher contenant les cristaux verser progressivement 9 mL d'éthanol. Chauffer au bain-marie en agitant jusqu'à dissolution complète du solide. Laisser refroidir à température ambiante pendant quelques minutes. Placer ensuite le bécher dans un bain d'eau glacée pendant 15mn. Récupérer les cristaux par filtration sous vide sur Büchner. Sécher à l'étuve (Température 75 à 80 ° C) pendant 30mn. Peser le 6-éthoxycarbonyl-3,5-diphényl-2-cyclohexénone. Déterminer le point de fusion (Tf littérature = 111-112 ° C).

IV- Questions :

- 1- Donner un mécanisme pour chacune des trois étapes de la préparation de la 6-éthoxycarbonyl-3,5-diphényl-2-cyclohexénone
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.

Manipulation 5 : Réarrangement de Wagner-Meerwein

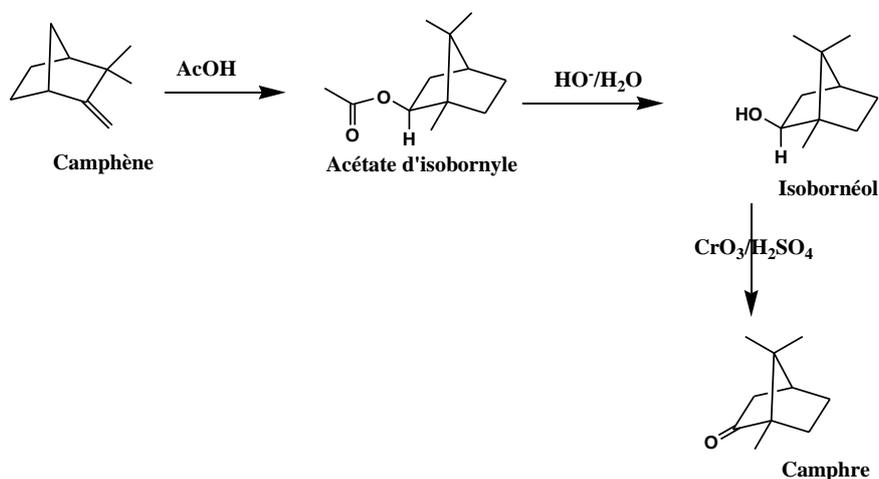
Préparation de l'Isobornéol

I- Objectifs

- Préparer l'acétate d'isobornyle à partir du Camphène.
- Préparer l'isobornéol à partir de l'acétate d'isobornyle

II- Principe :

Les réarrangements [1,2] d'atomes d'hydrogène ou de groupes hydrocarbonés dans les carbocations qui ne portent pas d'hétérosubstituants ni sur le C₁ insaturé, ni sur le carbone C₂ saturé, s'appellent réarrangement de **Wagner-Meerwein**. Ce type de réarrangement est observé pour des carbocations moins stables primaires ou secondaires, ou bien pour des carbocations qui sont formés à partir des systèmes conformationnellement contraints. De tels carbocations peuvent se réarranger pour donner des entités plus stables. En fait, il est extrêmement difficile de former un carbocation primaire et pratiquement impossible de former un carbocation de méthyle en solution. Un carbocation secondaire, par exemple, peut se réarranger pour former un carbocation tertiaire en déplaçant un groupe alkyle, un groupe aryle, ou un groupe hydrure à partir d'un carbone voisin. Les réarrangements de carbocations sont également rencontrés dans les systèmes bicycliques comme on le voit dans la synthèse d'un certain nombre de produits naturels comme le camphre qui possède un système bicycloheptane [2.2.1] où plusieurs réactions sur ces composés impliquent des réarrangements squelettiques. Notons également que ces réarrangements suivent un mécanisme concerté ce qui a pour conséquence de conduire à des réactions stéréocontrôlées.



III- Mode opératoire :

Synthèse d'acétate d'isobornyle

Dans un ballon de 100mL équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, placer 4,1g (30 mmol) de camphène, 8,6 mL (150 mmol) d'acide acétique glaciale et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. La solution est chauffée dans un bain d'eau (90-95 °C) pendant 15 à 20mn. Ajouter 6 mL d'eau froide. Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec 10 mL d'éther puis 10 mL d'eau distillée. La couche huileuse est extraite avec 10mL d'éther éthylique. Eliminer la phase aqueuse puis laver la phase organique avec 10mL d'eau distillée puis avec 10mL d'une solution de carbonate de sodium 10% (Attention formation de gaz). Sécher La phase organique puis évaporer le solvant. L'acétate d'isobornyle (huile jaune foncée) est assez pur pour être transformé en isobornéol sans purification supplémentaire.

Synthèse d'Isobornéol.

Dans un ballon de 100mL équipé d'un réfrigérant, placer une solution de 1.67 g (29.8mmol) d'hydroxyde de potassium dans 8,5mL d'éthanol, 2,5mL de l'eau distillée et 4 g, (20.4 mmol) d'acétate d'isobornyle. La solution est portée à reflux pendant 1h. Transvaser le mélange réactionnel dans un bécher (100 mL) contenant 20mL d'eau glacée. Cette solution sera alors agitée jusqu'à ce que le produit précipite. Filtrer le produit et laver les cristaux avec de l'eau distillée froide. Sécher les cristaux. Déterminer le point de fusion.

IV- Questions :

- 1- Donner un mécanisme pour chacune des étapes de la préparation de l'isobornéol
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.
- 4- Pourquoi lave-t-on la phase organique avec une solution de carbonate de sodium dans la première étape de cette synthèse.
- 5- La réaction d'hydrolyse s'effectue habituellement à température ambiante. Pourquoi faut-il chauffer le mélange réactionnel dans le cas d'acétyl isobornéol.
- 6- Quel est le rôle d'éthanol dans la deuxième étape de synthèse.

Manipulation 6 : Préparation de Benzoïne

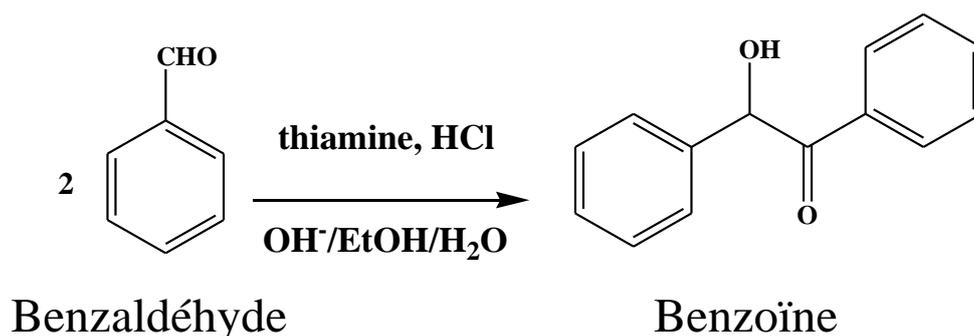
I- Objectifs :

- Condensation du benzaldéhyde catalysée par la thiamine. Cette réaction conduit à un alcool secondaire : la Benzoïne.

II- Principe :

La Benzoïne est un alcool secondaire préparé par condensation de deux molécules de benzaldéhyde. Cette réaction est catalysée par des ions cyanures. Ces derniers étant très toxiques, on préfère les remplacer par un autre catalyseur : la thiamine (vitamine B1).

La thiamine est utilisée sous forme de chlorhydrate, une solution de soude est donc nécessaire pour piéger la molécule de HCl et libérer la thiamine.



III- Mode opératoire :

Dans un ballon de 250ml, dissoudre 0,65g de chlorhydrate de thiamine dans 2 ml d'eau. Ajouter 8ml d'éthanol à 95%. Refroidir ce mélange sous agitation dans un bain de glace. Ajouter ensuite 1,25 ml de soude 3M, le mélange doit être jaune et homogène.

Introduire 4 ml de benzaldéhyde préalablement lavé avec une solution de soude (le benzaldéhyde ne doit pas contenir de traces d'acide benzoïque). Adapter un réfrigérant ascendant et chauffer le mélange à 60°C sous agitation pendant 1h30 (la température ne doit pas dépasser 70°C).

A la fin de la réaction, refroidir le mélange dans un bain de glace, la benzoïne précipite. Attendre quelques minutes avant de filtrer le solide pâteux sur büchner. Laver avec un mélange eau/éthanol (1/1) jusqu'à obtention d'un solide blanc. Laisser sécher les cristaux à

l'air. Peser la Benzoïne obtenue et calculer le rendement de la réaction. Prendre le point de fusion du produit.

Dans un bêcher propre et sec mettre la masse obtenue de benzoïne, ajouter de l'éthanol (8ml par gramme), chauffer jusqu'à dissolution complète du solide. Laisser refroidir à température ambiante puis dans un bain de glace.

Récupérer les cristaux par filtration sous vide. Laisser sécher les cristaux à l'air. Peser la benzoïne pur et calculer à nouveau le rendement de la réaction. Prendre le point de fusion du produit pur. Comparer ces résultats avec les précédents.

IV- Questions :

- 1- Donner le mécanisme de la préparation de benzoïne
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.

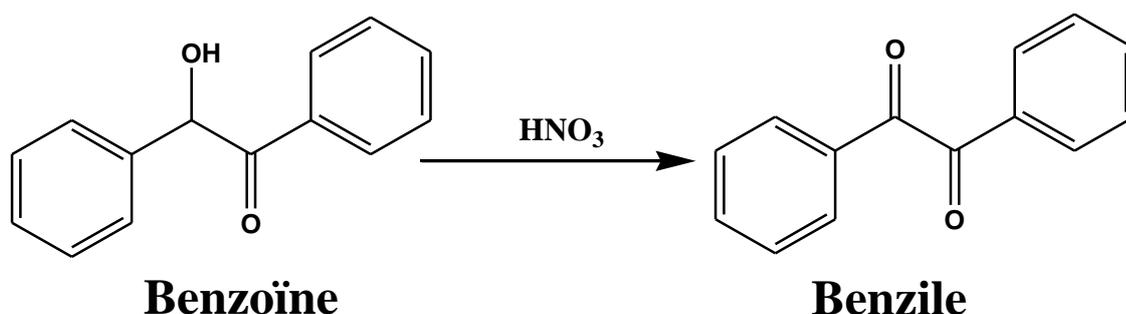
Manipulation 7 : Oxydation de Benzoïne en Benzile

I- Objectif :

- Oxydation de la Benzoïne en Benzile. Cette réaction permet d'oxyder un alcool secondaire en carbonyle, l'agent d'oxydation est l'acide nitrique.

II- Principe :

La Benzoïne peut être oxydé en α -dicétone, le Benzile, très efficacement par l'acide nitrique ou par le sulfate de cuivre (II) dans la pyridine. Pour éviter le clivage de la molécule, l'agent oxydant le plus doux est l'acide nitrique, il conduit au produit oxydé avec un bon rendement.



Le mécanisme de la réaction est similaire à l'oxydation par l'acide chromique, mais l'acide nitrique est un réactif plus doux ne clive pas la liaison C-C. Le sous-produit de la réaction, H_2NO_3 , est instable ; il se déshydrate facilement pour produire du gaz NO_2 .

III- Mode opératoire :

Dans un ballon de 100mL équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, placer 2,0 g de Benzoïne, 20 mL d'acide acétique glacial et 5 mL d'acide nitrique concentré. La solution ainsi préparée est portée à reflux pendant 1h30mn (Attention !! la réaction doit s'effectuer sous la hotte, elle s'accompagne d'un dégagement gazeux toxique de dioxyde d'azote, identifié par ses vapeurs orange-rouge/foncé). Une fois la réaction terminée, ajouter lentement 50 ml de l'eau glacée au mélange réactionnel, puis agiter pendant une minute ou deux. Un précipité jaune se forme (assurez-vous qu'il n'y a pas de vapeurs d'oxyde d'azote dans le ballon, le mélange de réaction peut alors être retiré de la hotte). Le tout est ensuite filtré et lavé avec de l'eau froide. Les cristaux sont recristallisés avec de l'éthanol puis séchés.

IV- Questions :

- 1- Donner le mécanisme de la préparation de benzile.
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.
- 4- Donner le mécanisme de l'oxydation d'un alcool secondaire par le trioxyde de chrome.

Manipulation 8 : Réduction de la Benzophénone avec le Borohydrure de sodium

Préparation du benzhydrol (diphenylméthanol)

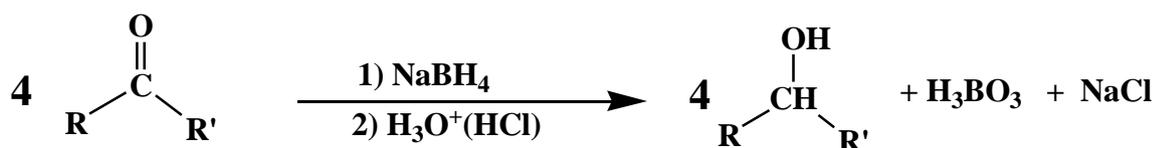
I- Objectifs :

- Préparation de Benzhydrol, intermédiaire synthétique très utilisé dans la préparation de plusieurs médicaments, antihistaminiques, agents antihypertenseurs et agents antiallergiques. Il est utilisé également comme groupe terminal lors des polymérisations par polyadditions (Réactions en chaîne).
- Fournir un exemple pratique de la réduction d'un groupe carbonyle en utilisant le NaBH₄.

II- Principe :

Les deux agents réducteurs les plus couramment utilisés pour réduire les composés carbonylés en alcools sont le Borohydrure de sodium (NaBH₄) et l'hydrure de lithium et d'aluminium (LiAlH₄). Ces deux réactifs sont capables de transférer des ions hydrure à des aldéhydes et des cétones pour former des complexes, qui peuvent ensuite être hydrolysés en alcools correspondants. Si un aldéhyde est utilisé dans la réaction, un alcool primaire est produit; si une cétone est utilisée, le produit est un alcool secondaire.

Le Borohydrure de sodium est un agent réducteur plus doux que l'hydrure de lithium et d'aluminium. La réduction à l'aide de premier peut être effectuée dans des solutions aqueuses ou alcooliques, tandis que l'utilisation de LiAlH₄ nécessite un solvant anhydre (par exemple le Tétrahydrofurane). Cependant, il existe certaines limites à l'utilisation de Borohydrure de sodium et ceux-ci seront abordés dans le cours de chimie organique (Chapitre Oxydo-Réduction).



III- Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer de 100 ml, peser 1,35 g de Benzophénone puis ajouter 9 ml de méthanol et mélanger à l'aide d'un agitateur magnétique.

Dans un bécher de 25 ml, on dissout 0,3 g de Borohydrure de sodium dans 4,5 ml d'eau distillée froide.

Ajouter la solution aqueuse de Borohydrure de sodium à l'aide d'une pipette Pasteur à la solution de benzophénone (l'addition doit se faire goutte à goutte). Agiter le mélange réactionnel entre l'addition de chaque goutte (Ne pas ajouter plus de Borohydrure de sodium jusqu'à ce que tout trouble de la solution ait disparu). Lorsque tout le Borohydrure de sodium a été ajouté, on maintient l'agitation jusqu'à ce qu'une suspension de cristaux de diphénylméthanol soit formée.

Détruire le borohydrure de sodium en excès en ajoutant lentement la suspension de cristaux et le solvant à un mélange préparé à partir de 30 mL d'eau glacée et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré (ATTENTION: Préparer ce dernier dans un bûcher de 250 mL en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à l'eau glacée et pas l'inverse, faire cette étape dans une hotte. Porter des gants et protégez vos yeux)

Recueillir le diphénylméthanol par filtration sous vide. Laver les cristaux avec deux portions de 15 ml d'eau glacée. Faire sécher les cristaux à l'air libre sur un verre de montre Jusqu'à masse constante. Recrystalliser le diphénylméthanol dans l'hexane. Déterminer le point de fusion (Tf littérature = 68 ° C).

IV- Questions :

1- Les aldéhydes et les cétones peuvent être réduits en alcools en utilisant de l'hydrogène gazeux et un catalyseur métallique. Proposer deux raisons pour lesquelles l'utilisation de Borohydrure de sodium est préférée à l'hydrogénation catalytique pour la préparation de diphénylméthanol.

2- Donner le mécanisme détaillé de la réaction mise en jeu.

3- Calculer le rendement de votre synthèse.

4- Déterminer le point de fusion du produit recrystallisé.

Manipulation 9 : Condensation type Claisen

Préparation de la Benzoylacétone

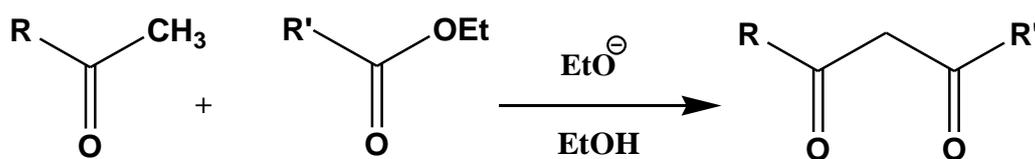
I- Objectifs

- Préparer la Benzoylacétone via une réaction de type Claisen.
- Tester la réactivité des énolates des cétones sur des esters

II- Principe :

La réaction de type Claisen met en jeu l'addition d'un énolate d'une cétone (carbanion) sur des centres carbonyles porteurs d'un groupe partant potentiel (ester). L'intermédiaire tétraédrique formé dans l'étape d'addition réagit alors en éliminant le groupe partant.

Dans ces conditions, La transformation globale aboutit à l'acylation de l'énolate d'une cétone.



III- Mode opératoire :

Dans un ballon de 250mL contenant 50mL d'éthanol absolu, introduire avec précaution 2,9 g du sodium, finement coupé, préalablement pesé dans l'éther de pétrole. Quand tout le sodium est dissous évaporer l'alcool au rotavapor jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche. Ajouter 0,25 mole d'acétate d'éthyle à l'aide d'une ampoule à addition à l'éthylate de sodium obtenu. Equiper le ballon d'un réfrigérant et l'entourer d'un bain de glace. Ajouter sous agitation 14,5 mL (0,125 mole) d'acétophénone par l'ampoule à addition. La solution jaune obtenue est laissée sous agitation pendant 2 heures, puis abandonnée une nuit au réfrigérateur. En début de séance suivante ; triturer le solide dans un béccher avec de l'éther diéthylique (50mL), le filtrer sous vide. Dissoudre le solide dans l'eau froide et acidifier la solution avec de l'acide acétique. Filtrer la benzoylacétone ainsi obtenue et la sécher à l'air. Déterminer le point de fusion (Tf littérature = 61 ° C).

V- Questions :

- 1- Donner le mécanisme de la préparation de Benzoïne
- 2- Calculer le rendement de votre synthèse.
- 3- Déterminer le point de fusion du produit recristallisé.

Manipulation 10 : Réduction sélective de 1,4-Chalcone avec le Zinc /NH₄Cl

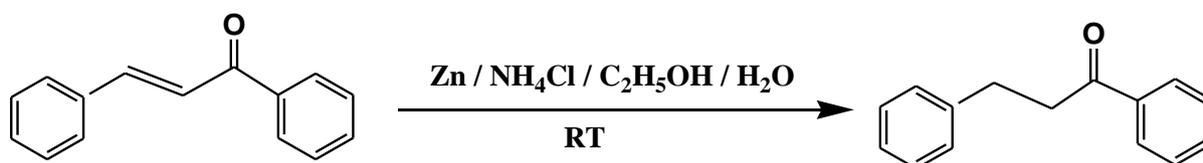
Préparation de Benzyl acétophenone

I- Objectifs

- Réduction de la double liaison carbone-carbone d'un carbonyle α,β -insaturé.
- Mettre en évidence l'aspect sélectif de la réaction de réduction de la chalcone vis-à-vis du système Zn / NH₄Cl / C₂H₅OH / H₂O.

II- Principe :

La Réduction Chimiosélective des carbonyles conjugués est une transformation très utilisée en synthèse organique. L'addition 1,4 ou 1,2 dépend fortement de l'agent de réduction utilisé. De nombreuses méthodes de la réduction 1,2 des composés carbonylés α,β -insaturés sont connues, les plus employées sont des réactions de réduction avec des agents à base d'hydrures métalliques ou des réactions d'hydrogénation catalytique. Cependant, la réduction 1,4 de la double liaison carbone-carbone est moins développée, souvent difficile à réaliser. Le système Zn / NH₄Cl / C₂H₅OH / H₂O employé dans cette expérience permet la réduction de la double liaison carbone-carbone de la Chalcone, dans des conditions très douces avec une grande sélectivité. L'intérêt de cette méthode réside dans l'emploi d'un réactif peu coûteux, facile à utiliser et respectueux de l'environnement.



III- Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer de 250mL sont introduits, 0,104g (0,5 mmol) de Chalcone, 50 ml d'éthanol à 95% et 8mL d'eau contenant 1,07g (20mmol) de Chlorure d'ammonium. Agiter vigoureusement, puis ajouter en trois petites portions 0,195 g (3mmol) de Zinc en poudre (les additions doivent se faire dans un intervalle du temps de 15mn). Après l'addition complète du Zinc, l'agitation est poursuivie pendant 15 mn supplémentaire. Le solide en suspension est éliminé par filtration et l'éthanol du filtrat est chassé sous pression réduite. Ajouter 20mL d'eau glacée puis placer l'erlenmeyer dans un bain de glace. Après filtration, le produit brut est recristallisé dans l'éthanol. Déterminer le point de fusion (Tf littérature = 68-69 ° C).

IV- Questions :

- 1- Préciser le rôle de l'éthanol
- 2- Quelle est la composition de la phase étherée et celle de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?
- 3- Pourquoi traite-t-on ensuite la phase aqueuse avec de l'éther diéthylique ?
- 4-Quelle est la nature du gaz qui se dégage lors du premier lavage des phases organiques réunies avec la solution de chlorure d'ammonium? Quel est le but de ces lavages ?
- 5- Calculer le rendement global de la réaction.