

III 469662

ELA GAVRILIU

ANCUȚA CIUREA

LUCIA IVAN

**TRAVAUX PRATIQUES
DE
CHIMIE ORGANIQUE**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

Cota III 469662
Inventar C 199803225

DANIELA GAVRILIU

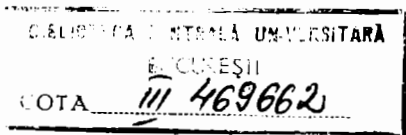
ANCUȚA CIUREA

LUCIA IVAN

**TRAVAUX PRATIQUES
DE
CHIMIE ORGANIQUE**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998**

Referenți științifici: Prof. univ. dr. DINU ZĂVOIANU
Prof. univ. dr. ADALGIZA CIOBANU



© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 220 - 4

Avant-Propos

Ce manuel est particulièrement destiné aux étudiants de la section “chimie en langue française” et a été élaboré en conformité avec le nouveau programme de l’enseignement.

Son but est d’être un “cours appliqué” de la première partie de la Chimie Organique générale. L’ouvrage a été réalisé dans le cadre du programme “Tempus” qui a accordé la possibilité d’effectuer deux stages à l’Université de Caen. Nous tenons d’exprimer notre gratitude à l’office Tempus et particulièrement au professeur Dr. Max Robba de l’Université de Caen et aux tous ceux de nos collègues qui nous ont aidé dans ce travail.

Les auteurs

TABLE DES MATIERES

I. SÉCURITÉ AU LABORATOIRE	1
II. RÉACTIONS DE SUBSTITUTION	5
A. Substitution aromatique électrophile	5
B. Substitution nucléophile	9
1. Acide acétylsalicylique	14
2. m-Nitrobenzoate de méthyle	15
3. Acide picrique	16
4. Acétanilide	17
5. p-Nitroacetanilide	18
6. p-Nitroaniline	19
7. Acétophénone	21
8. m-Dinitrobenzène	22
9. Dichlorodiphényltrichloroéthane (D.D.T.)	25
10. p-Nitrosophénol	24
11. Acide sulfanilique	25
13. Bromure de n-butyle	27
12. 2,4-Dinitro-phénylhydrazine	26
14. Chlorure de tertio-butyle	29
15. Benzoate de méthyle	30
16. p-Acétylaminophénol (paracétamol)	31
17. Oxyme de la cyclohexanone	32
18. N-Hydroxyphthalimide	
III. RÉACTIONS D'ADDITION	34
A. Addition nucléophile	34
B. Addition électrophile	35
1. Dibenzylidène-acétone	37
2. Cyanhydrine de l'acétone	38
3. 1,2-Dibromo-cyclohexane	39

IV. RÉACTIONS D'OXYDATION	41
1. Anthraquinone	43
2. Methyl-ethyle ceton	44
3. Acide benzoïque	46
V. RÉACTIONS DE RÉDUCTION	47
1. Ethylbenzène	48
2. Diphenyl méthanol	50
VI. RÉACTION D'ÉLIMINATION	52
1. Cyclohexène	55
VII. RÉACTION DE DIELS ET ALDER	56
1. Anhydride endo-cis-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2 ..	57
2. Anhydride 9,10-endo-dihydroantracèn-succinique.	59

SÉCURITÉ AU LABORATOIRE

Le travail en laboratoire, et particulièrement dans un laboratoire de chimie organique, entraîne la manipulation de produits qui peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs. La prévention est la première démarche élémentaire de sécurité. Prévenir les accidents c'est tout à la fois avoir une bonne connaissance du travail à effectuer, exercer une protection personnelle efficace, étiqueter, entreposer et éliminer correctement les produits chimiques. De plus, il faut avoir connaissance du travail réalisé par les voisins et être conscient de dangers qu'il peut présenter.

Après avoir manipuler les produits chimiques et avant de quitter le laboratoire, il est recommandé de se laver les mains avec de l'eau et du savon car l'introduction de contaminants dans l'organisme s'effectue souvent par les mains.

On ne doit pas laisser les produits chimiques s'accumuler sur les paillasses. Lorsque le sol ou la paillasse sont contaminés par un produit peu volatil on nettoie en employant le torchon. On neutralise si c'est le cas, avec une solution d'hydrogénocarbonate pour les acides et avec une solution d'acide acétique pour les bases. Il faut porter des gants de protection pendant le nettoyage; l'espace affecté doit être rincé à l'eau, puis asséché. Lorsque la substance répandu est volatile, inflammable ou toxique et que la quantité renversée est importante, on doit éteindre les brûleurs, couper le courant des appareils électriques et ouvrir les fenêtres.

Risques d'intoxications. Risques d'incendie.

Certains produits chimiques présentent un risque d'intoxication ou d'irritation, soit par action immédiate, soit après une exposition prolongée ou répétée. Ils peuvent alors affecter l'organe ou le tissu qui sont en leur contact (l'œil, la peau) ou un organe éloigné (le foie, les poumons). Il est essentiel de lire attentivement l'étiquette du récipient contenant un produit chimique.

On ne doit jamais pipetter avec la bouche, mais employer une poire ou une pipette automatique en s'assurant que la pointe de la pipette est immergée sous la surface du liquide.

Les liquides et les solvants manipulés dans un laboratoire de chimie organique sont souvent volatils et inflammables, constituant ainsi des sources importantes d'intoxication ou d'incendie. Pour minimiser les risques

d'incendie on doit empêcher le plus possible la vapeur d'un liquide volatil de se dissiper dans le laboratoire en gardant toujours les récipients bien fermés. La manipulation de substances toxiques et inflammables doit être faite sous une hotte. On doit éviter d'inhaler les vapeurs des solvants organiques. On ne doit jamais ouvrir à l'air libre un appareil pendant le chauffage. Avant d'allumer un brûleur, on doit vérifier l'absence de liquides volatils et inflammables dans le voisinage.

Comme liquides inflammables d'usage courant au laboratoire on peut énumérer: éther diéthylique, éther de pétrole, acétone, sulfure de carbone, benzène, acétate d'éthyle, hexane, heptane, méthanol, éthanol etc.

Il existe certaines substances très toxiques dont l'effet à court terme est rapide. De faibles quantités de ces substances peuvent provoquer la mort. Le tableau no. 1 donne la liste des principales substances de cette catégorie.

Tableau no. 1 Substances très toxiques.

Nom	Formule
cyanures inorganiques	CN ⁻
composés du mercure	Hg ⁺ , Hg ²⁺
monoxyde de carbone	CO
chlorure	Cl ₂
fluor	F ₂
acide cyanhydrique	HCN
acide fluorhydrique	HF
sulfure d'hydrogène	H ₂ S
dioxyde d'azote	NO ₂
ozone	O ₃
phosgène	COCl ₂
chlorure de thionyle	SOCl ₂
trichlorure de phosphore	PCl ₃
pentachlorure de phosphore	PCl ₅

Une autre catégorie regroupe les substances dont les vapeurs sont très toxiques et irritantes et dont les effets toxiques sont chroniques. Une exposition prolongée, même en présence de faibles quantités de ces

substances, peut entraîner des effets insidieux graves. Le tableau no. 2 fournit une liste partielle de ces produits.

Tableau no. 2 Substances toxiques et irritantes.

Nom	Formule
chlorure d'acétylène	CH_3COCl
nitriles	RCN , ArCN
chlorure d'allyle	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
chlorure de benzyle	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$
bromure de benzyle	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Br}$
brome	Br_2
sulfure de carbone	CS_2
acroléine	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$
alcool allylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
benzène	C_6H_6
crotonaldéhyde	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

Le benzène est un produit à effets cumulatifs nocifs: l'inhalation des vapeurs de benzène entraîne l'anémie et le cancer. On ne doit pas l'employer comme solvant d'usage courant, car un empoisonnement chronique est possible par suite de l'inhalation répétée de faibles quantités de benzène. On peut presque toujours le remplacer par le toluène, qui est moins toxique.

Le tétrachlorure de carbone présente également des risques particuliers. Outre qu'il soit cancérigène, il est absorbé rapidement par la peau et entraîne des désordres fonctionnels au niveau des reins et du foie. Chaque fois que c'est possible, on le remplace par un autre solvant chloré: trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, dichlorométhane.

Risques d'explosions

Certaines préparations en laboratoire peuvent exiger la manipulation de substances explosives ou conduire à la formation de telles substances. L'ignorance des risques associés à ces manipulations conduit souvent à des explosions ou à des incendies. Certaines substances et certains mélanges de substances risquent d'exploser en raison de leur sensibilité à la friction, aux

chocs, aux étincelles, à la lumière, aux oxydants ou aux réducteurs. Comme substances explosifs on peut énumérer:

- acétylène, acétylures de métaux lourds, polyacétylènes, quelques alcynes halogénés;

- sels solides de diazonium et composés diazoïques;

- nitrates de polyalcools (nitroglycérine);

- composés polynitrés: trinitrophénol (acide picrique) et ses sels de métaux lourds, trinitrobenzène, trinitrotoluène;

- sels métalliques des nitrophénols;

- peroxydes organiques;

- trichlorure, tribromure et triiodure d'azote.

De plus, les substances organiques facilement oxydables comme les alcools, les glycols, les sucres, la cellulose, de même que les métaux en poudre, le phosphore et le soufre, peuvent réagir violement ou provoquer des explosion s'ils sont mélangés avec les oxydants suivants:

- acide perchlorique, chlorates et perchlorates;

- chromates, dichromates, trioxyde de chrome;

- acide nitrique concentré et nitrate d'ammonium;

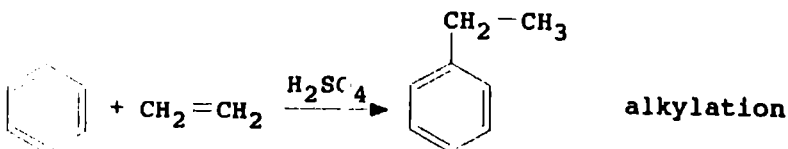
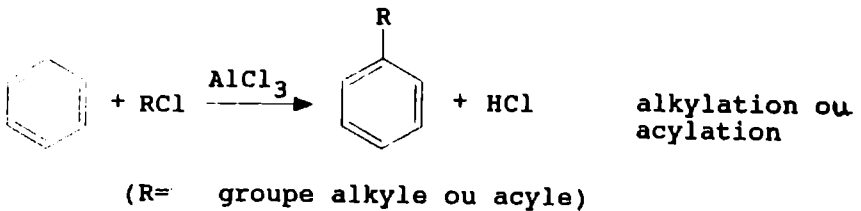
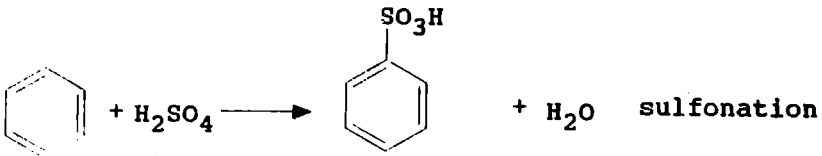
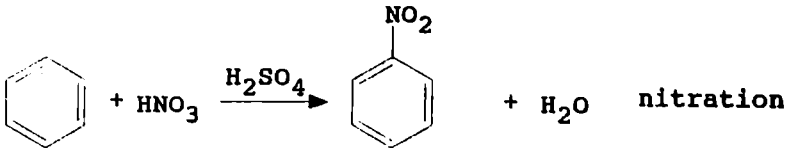
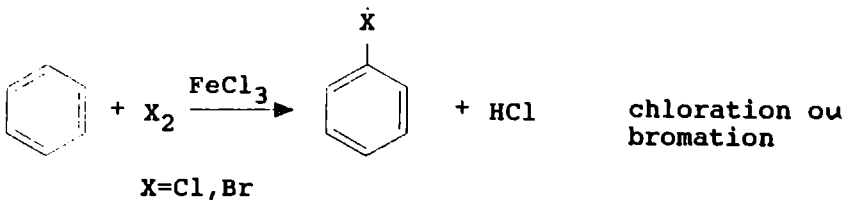
- permanganates.

REACTIONS DE SUBSTITUTION

A.SUBSTITUTION AROMATIQUE ÉLECTROPHILE

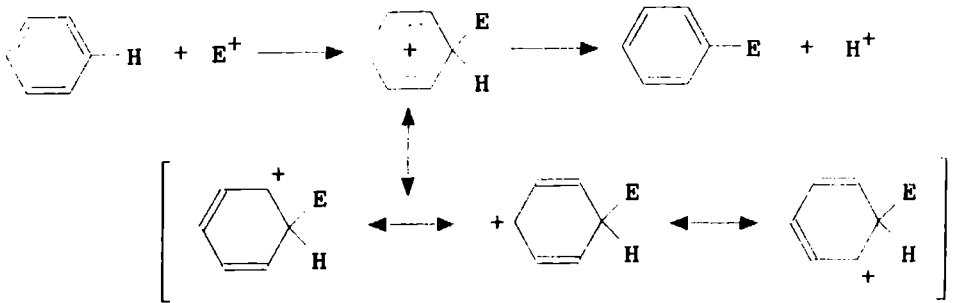
Les réactions les plus courantes des composés aromatiques impliquent la substitution d'autres atomes ou de groupes d'atomes à un hydrogène du cycle.

Voici quelques réactions de substitution typiques du benzène:



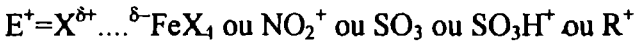
De nombreux faits indiquent que toutes ces réactions mentionnées mettent en jeu l'attaque du cycle benzénique par un réactif électrophile. Le catalyseur agit comme un acide ou un acide Lewis et il transforme l'électrophile faible dans un électrophile fort.

Bref, la substitution aromatique électrophile a lieu en deux étapes. Dans la première, l'électrophile se fixe sur le cycle aromatique en donnant un ion benzénonium. La charge positive de ce carbocation est délocalisée par résonance sur les carbones en ortho et en para de celui qui porte le substituant:



Dans la deuxième étape, cet ion intermédiaire perd un proton.

Les électrophile dans les réactions de substitution aromatique courantes sont:



Les substituants déjà présents sur le cycle aromatique déterminent la position que prendra le nouveau substituant.

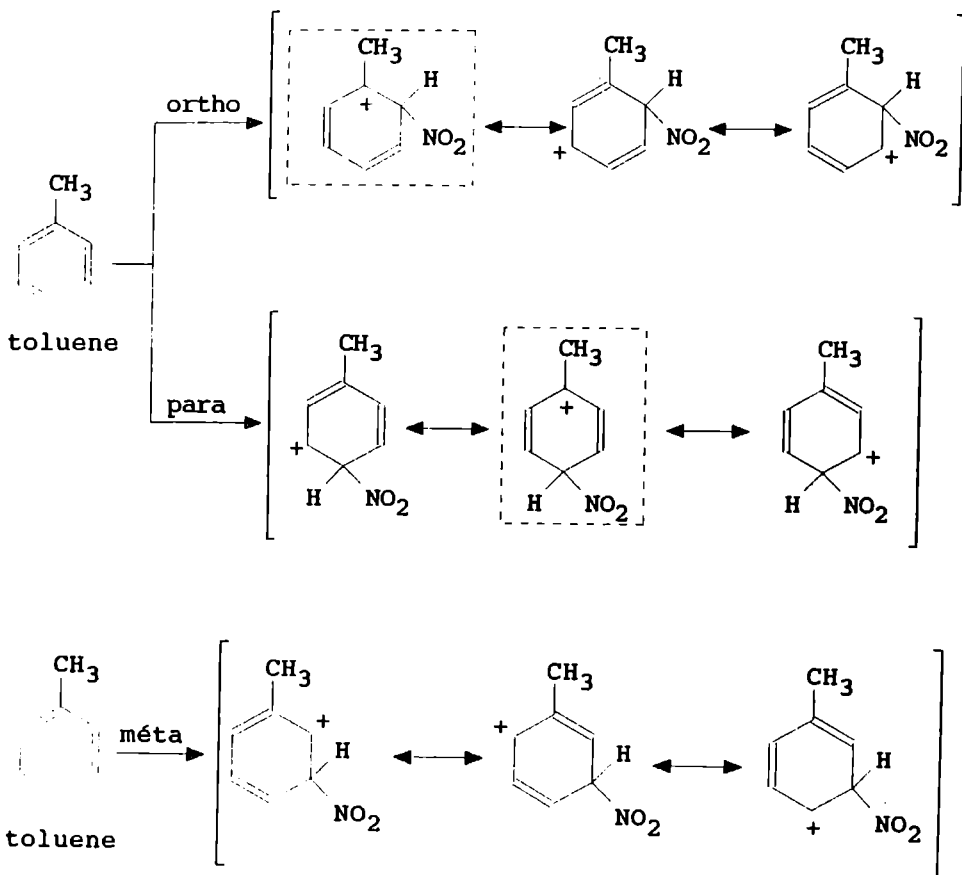
Les effets orienteurs des groupes fonctionnels courants sont:

1. Groupes ortho et para orienteurs: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ (alkyle, R)
 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$
 $-OH$, $-OCH_3$, $-OR$
 $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$

Pour les dérivés qui portent l'un des substituants énumérés ci-dessus, on remarque que, dans les cas de substitution en ortho ou en para, l'une des

trois formes limites du cation benzénium intermédiaire (celle qui est encadrée) a sa charge positive sur le carbone porteur du premier substituant. Carbocation tertiaire, cette forme limite est plus stable que les autres, qui sont des carbocations secondaires. Aucune forme limite de ce genre n'apparaît dans l'hybride de résonance intermédiaire de la substitution en méta.

Par exemple, la nitration du toluène est favorisée en ortho et para.

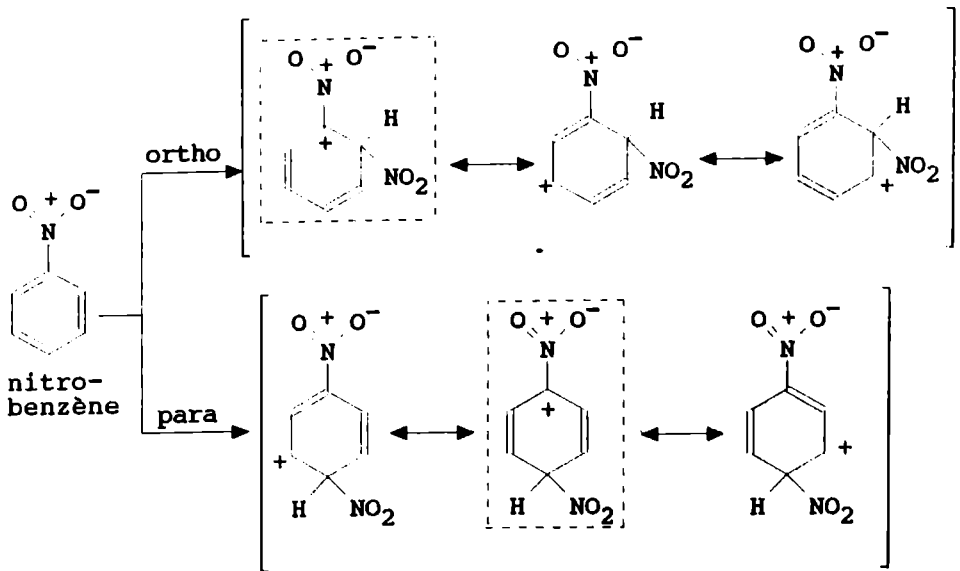


2. Groupes méta orienteurs:

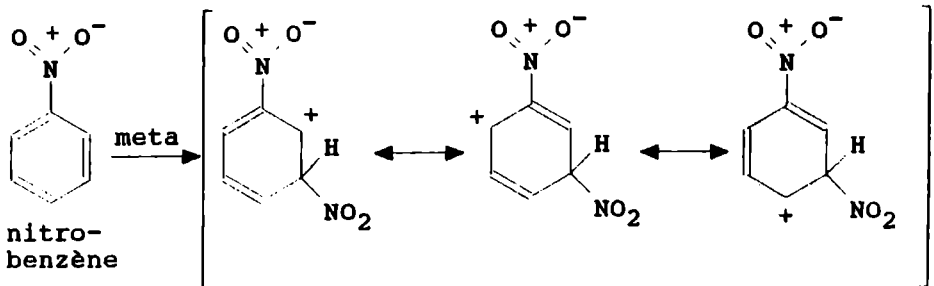
-NO₂, -SO₃H
 -COR, -COOH, -COOR
 -CN

Pour les dérivés aromatiques qui portent l'un des substituants énumérés ci-dessus, on obtient par substitution électrophile l'isomère méta. On examine de la même manière la nitration du nitrobenzène:

-attaque en ortho et para:



-attaque en méta:



On peut remarquer que l'une des trois formes limites de l'hybride de résonance intermédiaire de la substitution en ortho et en para (celle qui est encadrée) a deux charges adjacentes positives, une disposition particulièrement défavorable, ce qui n'est pas le cas dans la substitution en méta. En conséquence, c'est la substitution en méta qui l'emporte.

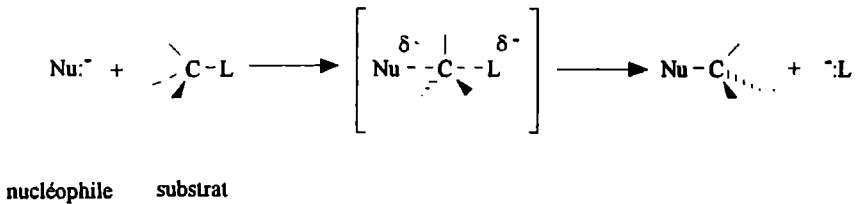
B.SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

Le nucléophile, qui peut être neutre ou négatif, est un réactif qui apporte une paire d'électrons pour créer une liaison covalente avec un atome de carbone.

Il y a deux mécanismes extrêmes de substitution nucléophile: SN_2 (substitution nucléophile bimoléculaire) et SN_1 (substitution nucléophile monomoléculaire).

A.Le mécanisme SN_2 :

Le mécanisme SN_2 est un processus en une seule étape qu'on peut représenter par l'équation suivante:



Le nucléophile Nu:^- attaque par l'arrière le carbone de la liaison C-L. A l'état de transition, le nucléophile et le groupe partant L sont tous deux plus ou moins liés au carbone, siège de la substitution. Puis, tandis que le groupe partant s'en va avec sa paire d'électrons, le nucléophile apporte au carbone une autre paire d'électrons.

Le chiffre 2 qu'on utilise ici symbolise une réaction bimoléculaire, car deux molécules, le nucléophile et le substrat, interviennent dans l'étape-clé.

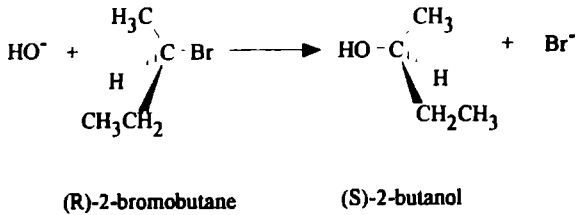
Comment est-ce-qu'on peut reconnaître qu'un nucléophile et un substrat donnés réagissent selon un mécanisme SN_2 ?

1. Le nucléophile et le substrat intervenant tous les deux dans la réaction, la vitesse est globalement du deuxième ordre; elle est proportionnelle à la concentration de l'un et de l'autre.

$$v = k[\text{Nu}][\text{substrat}]$$

Si l'on double la concentration en nucléophile on constate que la réaction va deux fois plus vite; il en va de même si l'on double la concentration en substrat.

2. La réaction a lieu avec inversion de configuration. Si l'on traite, par exemple, le (R)-2-bromobutane par de la soude, on obtient le (S)-2-butanol.

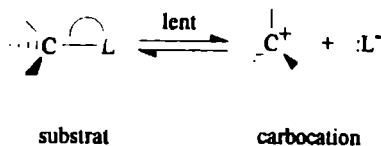


L'attaque de l'ion hydroxyle ayant lieu à l'arrière de la liaison C-Br quand s'effectue la substitution, il y a inversion des trois groupes liés au carbone sp^3 . On appelle souvent ce changement de configuration l'inversion de Walden.

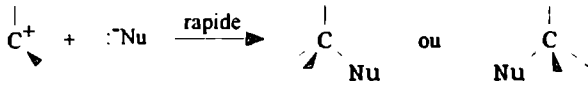
3. Quand un substrat R-L réagit par un mécanisme SN_2 , la réaction est la plus rapide si R est un alkyle primaire et la plus lente si R est tertiaire, la vitesse étant intermédiaire quand R est un alkyle secondaire. Le mécanisme SN_2 permet d'interpréter cela, l'arrière du carbone qui subit la substitution étant très encombré quand R est tertiaire - d'où une réaction lente - et très dégagé quand R est primaire - d'où une réaction rapide.

B. Le mécanisme SN_1

La réaction SN_1 est un processus en deux étapes. Dans la première, il y a dissociation du substrat, c'est-à-dire rupture de la liaison entre le carbone et le groupe partant.



Les électrons de la liaison s'en vont avec le groupe partant et un carbocation est ainsi formé. Dans la seconde étape, le carbocation se combine avec le nucléophile en donnant le produit.



Bien que le mécanisme de cette substitution ait lieu en deux étapes, elle est unimoléculaire, parce que l'étape lente de la réaction ne met en jeu que le substrat; le nucléophile n'intervient pas du tout dans cette étape.

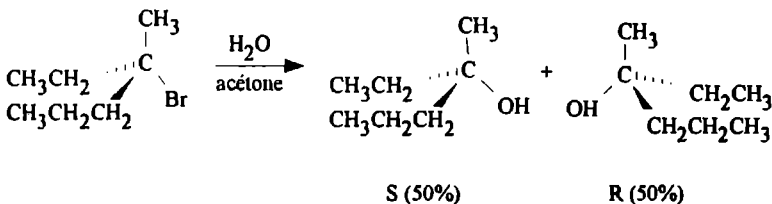
Comment est-ce qu'on peut reconnaître qu'un nucléophile et un substrat donnés réagissent selon un mécanisme SN_1 ?

1. La vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration du nucléophile, puisque le nucléophile n'intervient pas dans la première étape, celle qui détermine la vitesse. La réaction est du premier ordre :

$$v = k[\text{substrat}]$$

Et, sitôt formé, le carbocation réagit avec le nucléophile.

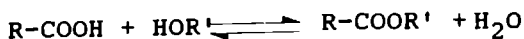
2. Quand le carbone du groupe partant est chiral, il se produit la racémisation. Le carbone positif du carbocation, étant hybridé sp^2 et plan, peut être attaqué sur chacune de ses deux faces par le nucléophile et donner ainsi le mélange équimoléculaire de deux énantiomères, c'est-à-dire la racémisation. Par exemple, la réaction du (S)-3-bromo-3-méthylhexane avec l'eau donne l'alcool racémique:



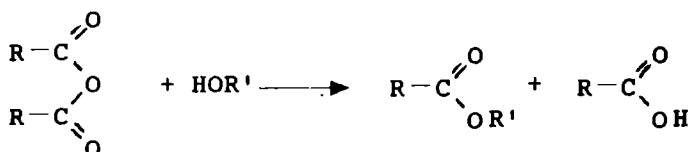
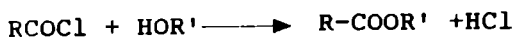
3. Quand un substrat R-L réagit selon un mécanisme SN_1 , la réaction est la plus rapide quand R est alkyle tertiaire et la plus lente quand R est alkyle primaire. Les réactions SN_1 procédant par l'intermédiaire de carbocations, l'ordre des réactivités est le même que celui des stabilités des carbocations: tertiaire > secondaire > primaire. Autrement dit, les réactions sont d'autant plus rapides qu'il est facile de former le carbocation.

Un type spécial de réaction de substitution est la réaction d'estérification.

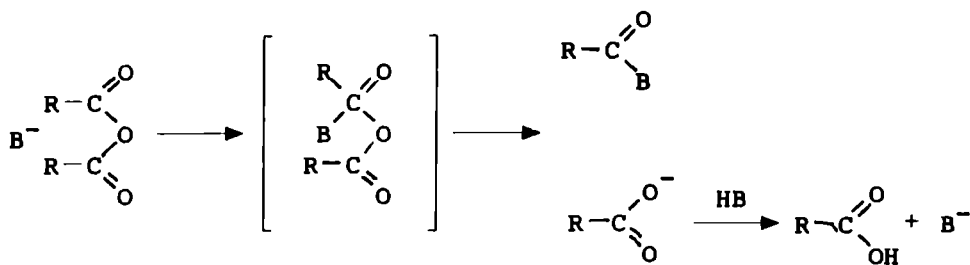
La réaction d'estérification met en jeu l'hydrogène mobile d'un alcool ou d'un phénol et le groupe hydroxyle d'un acide organique.



Cette réaction est lente et réversible. L'utilisation de chlorure ou d'anhydride d'acide, en évitant la formation d'eau, facilite l'estérification et permet d'attendre de bons rendements en ester.

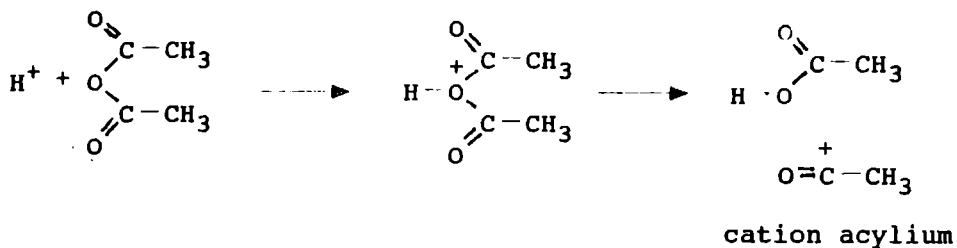


Généralement, les anhydrides d'acides réagissent par substitution nucléophile du carbonyle.

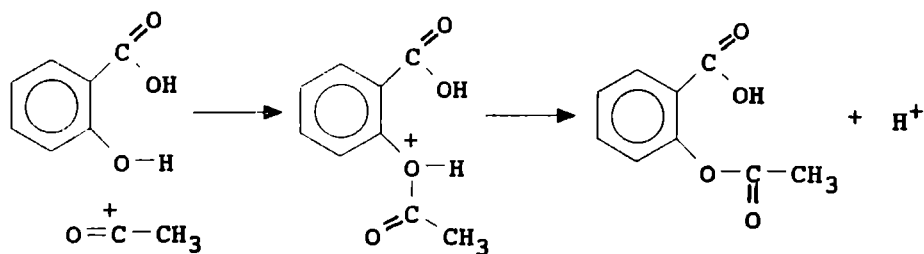


Un exemple très connu de réaction d'estérification est l'obtention d'acide acétylsalicylique à partir d'acide salicylique.

L'acide acétylsalicylique s'hydrolysant spontanément en milieu alcalin, on utilise dans cette manipulation un catalyseur acide, l'acide sulfurique, qui permet la formation d'un cation acylium.



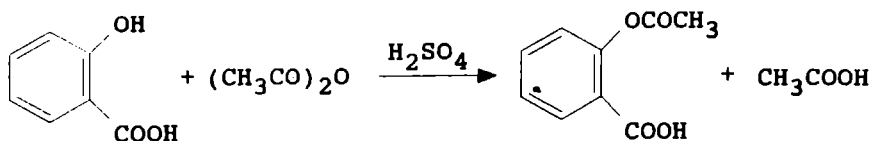
L'attaque du cation sur l'hydroxyle phénolique de l'acide salicylique conduit à la formation de l'ester.



II.1. ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE

L'acétylation de la fonction phénolique de l'acide o-hydroxybenzoïque (acide salicylique) par l'anhydride acétique conduit à l'acide acétylsalicylique.

L'acide acétylsalicylique ou aspirine est un médicament très utilisé pour ses propriétés antipyrétiques, analgésiques et anti-inflammatoires.



Matières premières:

Acide salicylique	5 g (0,036 mole)
Anhydride acétique	6,5 cm ³ (7,033 g; 0,069 mole)
Acide sulfurique concentré	0,5 cm ³ (0,92g ; 0,0094 mole)

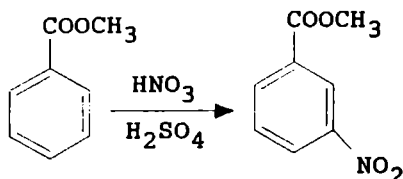
Mode opératoire:

Dans un ballon de 50 cm³ équipé d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube de garde à chlorure de calcium on introduit 5 g d'acide salicylique et 6,5 cm³ d'anhydride acétique. On chauffe le mélange réactionnel au bain-marie à 60-70° C jusqu'à l'obtention d'une solution claire, puis on rajoute 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On continue le chauffage pendant 20 minutes à 85-90° C, en agitant de temps en temps. On laisse refroidir le mélange réactionnel et on le verse sous agitation dans 80 cm³ d'eau. On filtre les cristaux d'acide acétylsalicylique et on les essore.

Le rendement de la réaction est de 65-75%. Par recristallisation dans l'eau on obtient des belles aiguilles d'acide acétylsalicylique, qui fondent à 133-135° C.

II.2. m-NITOBENZOATE DE METHYLE

La nitration est généralement réalisée avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés. Dans la préparation du m-nitro-benzoate de méthyle à partir de benzoate de méthyle, l'acide sulfurique sert non seulement à faciliter la formation d'ion nitronium NO_2^+ , mais aussi à dissoudre le benzoate de méthyle.



Matières premières:

Benzoate de méthyle	11 cm ³ (12g; 0,088 mole)
Acide sulfurique concentré	32 cm ³ (56,45g; 0,576 mole)
Acide nitrique concentré	8 cm ³ (7,05g; 0,112 mole)
Méthanol	

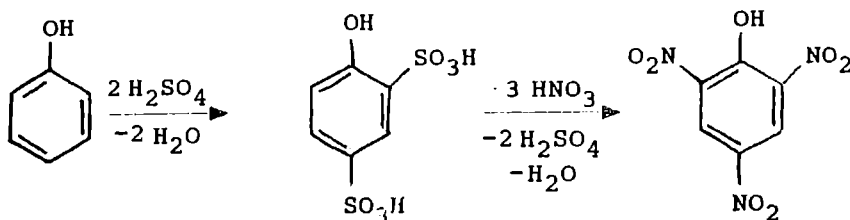
Mode opératoire :

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome on introduit 24 cm³ d'acide sulfurique concentré. On refroidit à environ 0°C puis on coule 11cm³ de benzoate de méthyle . On refroidit de nouveau à environ 5° C. On rajoute en 45 minutes environ, sous vive agitation, un mélange refroidi de 8 cm³ d'acide nitrique concentré et 8 cm³ d'acide sulfurique concentré. Pendant la coulée, on doit maintenir la température entre 5 et 15° C. Lorsque tout le réactif a été introduit on continue l'agitation à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes. On jete le mélange réactionnel sur 100 g de glace broyée, en agitant vigoureusement. On filtre sur buchner et on lave sur le papier filtre les cristaux avec beaucoup d'eau glacée, puis on essore.

Un rendement de 70% en produit recristallisée dans le méthanol est satisfaisant. Le produit pur a le point de fusion 78° C.

II.3. ACIDE PICRIQUE

La nitration du phénol avec acide nitrique dilué conduit à mono-nitrodérivé. Pour obtenir les polynitrophénols il faudrait utiliser comme réactif l'acide nitrique concentré. Mais celui-ci peut oxyder les phénols. C'est la raison pour laquelle on ne peut pas obtenir les polynitrophénols par nitration directe; on fait d'abord une sulfonation et puis la nitration avec acide nitrique concentré.



Le 2,4,6-trinitrophénol (l'acide picrique) est obtenu par la nitration d'acide 1-hydroxy-benzène-2,4-disulfonique, qui est résistant à l'action oxydante de l'acide nitrique concentré.

Matières premières:

Phénol	1,8 g (0,019 mole)
Acide sulfurique concentré	5,1 cm ³ (9,384 g; 0,095 mole)
Acide nitrique concentré	15 cm ³ (22,5 g; 0,357 mole)

Mode opératoire :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on mélange 1,8 g de phénol et 5,1 cm³ d'acide sulfurique concentré et on chauffe pendant 30 minutes au bain-marie; ainsi on obtient l'acide disulfonique. On refroidit extérieurement le ballon dans un bain glacé et on ajoute lentement, sous agitation, 15 cm³ d'acide nitrique concentré. La solution se colore en rouge foncé et il se dégage des vapeurs nitreuses (Note 1). On chauffe pendant 30 minutes au bain-marie, ou laisse refroidir et on ajoute 20 cm³ d'eau froide. On filtre les cristaux sur buchner.

On obtient de produit pur (p.f.=122°C) par recristallisation dans l'éthanol dilué, dans un rapport éthanol : eau de 1 : 2 (v/v). L'acide picrique se présente sous forme de paillettes jaunes (Note 2).

Note 1: ATTENTION! Opérer sous une hotte bien ventilée.

Note 2: ATTENTION! L'acide picrique est explosif; des quantités plus grandes d'acide picrique sont stockées seulement en état humide (avec environ 10% eau).

II.4. ACÉTANILIDE

L'acétanilide et ses dérivés sont des intermédiaires importants de l'industrie pharmaceutique; le groupement acétamide $\text{CH}_3\text{CONH-}$ lié d'un noyau benzénique est présent dans un grand nombre de composés employés comme analgésique. En outre, l'acétylation de l'aniline est souvent pratiquée pour protéger la fonction amine ou pour diminuer la réactivité des substitutions électrophiles sur le noyau; la fonction amine est ensuite facilement régénérable par hydrolyse.



Matières premières:

Aniline	6,5 cm ³ (8,4 g; 0,09 mole)
Acide acétique glacial	12 cm ³ (12,6g; 0,21 mole)

Mode opératoire:

Dans un ballon de 50 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 6,5 cm³ d'aniline et 12 cm³ d'acide acétique glacial. On porte à reflux pendant 4 heures. Après le chauffage on verse le mélange réactionnel dans 100 cm³ d'eau, en agitant. On filtre sur buchner les cristaux d'acétanilide et

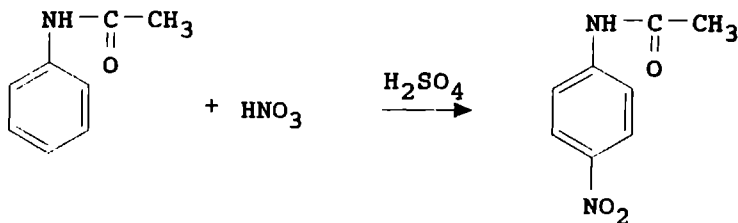
on les lave sur le papier filtre avec de l'eau acidifiée avec acide chlorhydrique. Le rendement de la réaction est de 90%.

L'acétanilide recristallisée dans l'eau a le point de fusion 114-115° C.

II.5. p-NITROACETANILIDE

La transformation de l'acétanilide en p-nitroacétanilide est généralement effectuée en vue de la préparation de la p-nitroaniline par une hydrolyse ultérieure de la fonction amide. En effet, la nitration directe de l'aniline conduit à l'obtention d'un mélange contenant des produits d'oxydation et les différents isomères de position.

La nitration de l'acétanilide se fait avec du mélange sulfonitrique et conduit à ortho et para-nitroacétanilide. Les deux isomères sont séparables sur la base de la différence de solubilité dans des solvants adéquats (eau, éthanol); le p-nitroacétanilide est insoluble dans l'eau, tandis que l'o-nitroacétanilide reste en solution.



Matières premières:

Acétanilide	10 g (0,074 mole)
Acide acétique	9,5 cm ³ (10 g; 0,166 mole)
Acide sulfurique concentré	6,9 cm ³ (12,7 g; 0,129 mole)
Acid azotique concentré	4 cm ³ (6 g; 0,082 mole)

Mode opératoire:

Dans un erlèn de 100 cm³ on dissout 10 g d'acétanilide dans 9,5 cm³ d'acide acétique. En agitant vivement, on ajoute 4,3 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe et une solution claire en résulte. On entoure l'erylèn d'un mélange réfrigérant de glace et de sel. Dans le même

temps on prépare un mélange de 2,6 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 4 cm³ d'acide nitrique concentré. Quand la température dans l'érlyn atteint 0 à 2°C, on commence à introduire le mélange sulfonitrique. Cette introduction doit être lente, effectuée sous vive agitation, sans que la température n'atteigne 10°C. Lorsque tout le mélange sulfonitrique a été introduit, on enlève le bain réfrigérant. On laisse reposer pendant 30 minutes à température ambiante. On jette le mélange réactionnel sur 50 g de glace broyée; la p-nitroacétanilide brute va cristalliser. Après 15 minutes on filtre sous vide et on lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'eau, puis avec d'une solution à 10 % d'hydrogencarbonate de sodium, et finalement avec de l'eau.

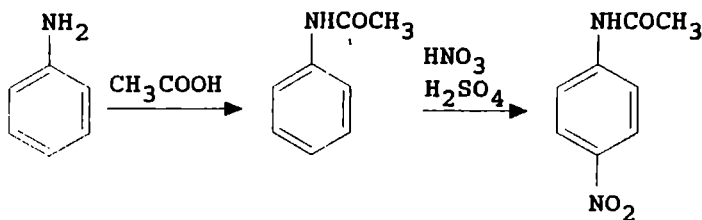
On recristallise le produit brut dans l'éthanol. L'isomère ortho, très soluble dans l'éthanol, reste dans le filtrat final.

Le rendement en p-nitroacétanilide pure (p.f.=214-215°C) est de 65-70 %.

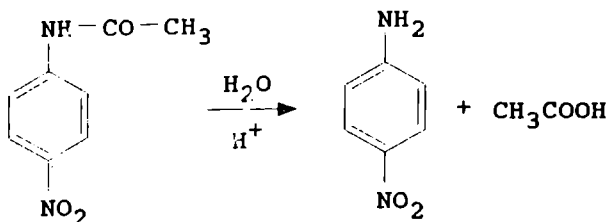
II.6. p-NITROANILINE

Les nitroanilines sont des intermédiaires de synthèse présentant un intérêt industriel. Une de leurs principales applications est la préparation de colorants par copulation du sel de diazonium dérivé de la fonction amine.

La synthèse de la p-nitroaniline à partir de l'aniline peut être effectuée selon la voie suivante:



La transformation de la p-nitroacétanilide en p-nitroaniline peut être réalisée par hydrolyse acide.



Matières premières:

p-Nitroacetanilide	4,5 g (0,032 mole)
Acide sulfurique, solution à 70%	22,5 cm ³ (36,22 g; 0,369 mole)

Mode opératoire:

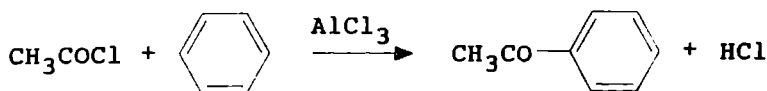
Dans un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux on porte à ébullition pendant 30 minutes un mélange de 4,5 g de p-nitroacetanilide et 22,5 cm³ de solution à 70% d'acide sulfurique (Note 1). La p-nitroaniline est alors présente dans le mélange réactionnel sous forme de sulfate.

On verse lentement, en agitant, le mélange réactionnel chaud dans environ 50 cm³ d'un mélange en quantités à peu près égales d'eau et de glace broyée. On ajoute un excès de solution à 10% d'hydroxyde de sodium pour précipiter la p-nitroaniline. Après refroidissement on filtre sous vide le produit brut. On lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'eau froid jusqu'à pH=7. Après essorage et séchage à l'air libre on calcule le rendement qui peut attendre 95%. On recristallise dans l'éthanol dilué. Le produit pur fond à 146-148°C.

Note 1: ATTENTION! Pour préparer la solution à 70% d'acide sulfurique on introduit l'acide sulfurique concentré par petites portions, en agitant, dans eau.

II.7. ACÉTOPHÉNONE

L'acétophénone est obtenue par la condensation du chlorure d'acétyle sur benzène en présence de chlorure d'aluminium. On utilise un rapport molaire benzène : chlorure d'aluminium de 3 :1.



Matières premières:

Benzène sec	12,5 cm ³ (11g; 0,14 mole)
Chlorure d'aluminium anhydre	6,4 g (0,045 mole)
Chlorure d'acétyle	3,4 cm ³ (3,75 g; 0,045 mole)
Acid chlorhydrique conc.	50 cm ³

Mode opératoire :

Dans un tricol équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, surmonté d'un tube de garde à chlorure de calcium, on introduit 6,4 g de chlorure d'aluminium anhydre et 12,5 cm³ de benzène sec (préalablement distillé sur P₂O₅). Le ballon est refroidi dans un bain d'eau froide (ne pas utiliser d'eau glacée, le benzène pourrait cristalliser). Sous vive agitation on coule lentement 3,4 cm³ de chlorure d'acétyle; pendant la coulée la température ne doit pas dépasser 45°C. Lorsque tout le chlorure d'acétyle a été ajouté, on chauffe le mélange réactionnel au bain-marie à 50°C pendant 45 minutes. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon, avec agitation, dans un béccher contenant 50 g de glace et 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (Note 1).

La solution benzénique est ensuite isolée à l'aide d'une ampoule à décanter, puis lavée une fois à l'eau, une fois avec une solution à 5 % de soude caustique et de nouveau à l'eau jusqu'à pH neutre.

Après séchage pendant 20 minutes sur chlorure de calcium on filtre la phase organique pour éliminer le solide, puis on distille. On recueillera

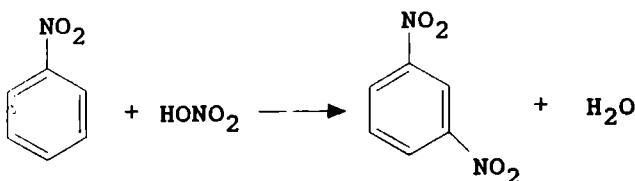
d'abord l'excès de benzène (p.e.=80°C), puis, sous pression réduite, l'acétophenone (p.e.=202°C, p.f.=20°C)

Le rendement de la réaction est environ 60 %.

Note 1: ATTENTION ! Cette hydrolyse est exothermique.

II.8. m-DINITROBEZÈNE

Pour préparer le m-dinitrobenzène on traite le nitrobenzène par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.



Matières premières:

Nitrobenzène	4,8 cm ³ (5,8 g; 0,047 mole)
Acide nitrique fumant	4 cm ³ (6 g; 0,094 mole)
Acide sulfurique concentré	5,6 cm ³ (10,3 g; 0,102 mole)

Mode opératoire :

Dans un ballon, on introduit 4 cm³ d'acide nitrique fumant puis on ajoute avec précaution 5,6 cm³ d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On ajoute 4,8 cm³ de nitrobenzène, par portions, en ayant soin de bien agiter (Note 1). On fixe un réfrigérant à reflux et on chauffe ensuite une heure au bain-marie en agitant fréquemment. On laisse refroidir à température ambiante, puis on verse avec précaution le contenu du ballon dans 20 cm³ d'eau froide, contenus dans un bœcher placé dans la glace. Le m-dinitrobenzène précipité est filtré sur buchner; on lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'eau froide et on essore. Le m-dinitrobenzène brut est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

Le rendement en produit pur (p.f.=89-90°C) est de 60%.

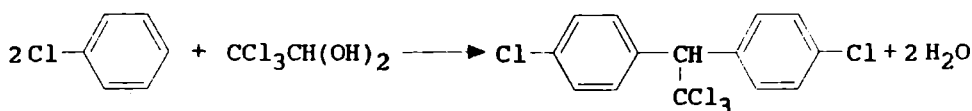
Note 1: ATTENTION! Effectuer ces opérations sous une hotte bien ventilée.

II.9. DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE (D.D.T.)

Les pesticides sont des produits destinés à combattre les ennemis des cultures ou des récoltes (qu'il s'agisse de parasites ou de ravageurs), des parasites ou des agents vecteurs de maladies infectieuses ou parasitaires.

En 1939, Muller a mis en évidence l'action insecticide du D.D.T., synthétisé en 1874 par Zeidler.

Pour sa synthèse on condense, en présence d'acide sulfurique concentré, le chlorobenzène sur de l'hydrate de chloral :



Matières premières:

Acide sulfurique concentré	32 cm ³ (58,8 g; 0,6 mole)
Oléum à 20 % en SO ₃	4,5 cm ³ (8 g; 0,08 mole)
Chlorobenzène	7 cm ³ (7,5 g; 0,066 mole)
Hydrate de chloral	6 g (0,036 mole)

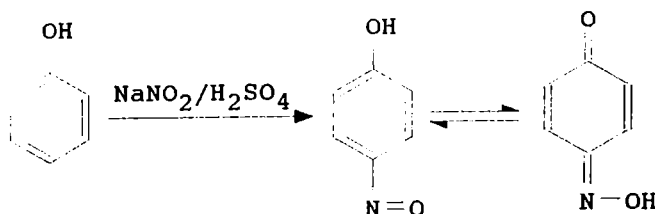
Mode opératoire:

Dans un tricol de 250 cm³ équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique, on introduit successivement 32 cm³ d'acide sulfurique concentré, 4,5 cm³ d'oléum à 20 % en SO₃, 7 cm³ de chlorobenzène et 6 g d'hydrate de chloral. On agite énergiquement. On chauffe à 60° à l'aide d'un bain-marie et on maintient cette température pendant 1 heure. On verse la masse réactionnelle dans un mélange de 50 cm³ d'eau et 100 g de glace.

Le produit de réaction se sépare sous forme d'une couche huileuse, qui se solidifie. On filtre sur buchner, on lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'eau, puis avec d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium, et finalement avec de l'eau jusqu'à neutralité.

La recristallisation dans l'alcool conduit au produit pur, avec le point de fusion 108°C. Le rendement de réaction est 65%.

II.10. p-NITROSOPHÉNOL



Matières premières:

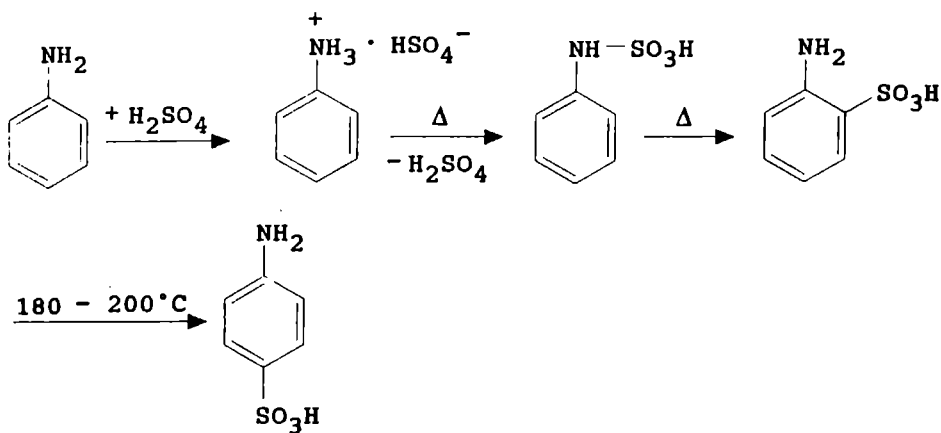
Phénol	6, 3g (0,06 mole)
Nitrite de sodium	5, 6g (0,08 mole)
Acide sulfurique, solution à 98%	8, 4cm ³ (15,6g; 0,16 mole)
Hydroxyde de sodium	2,8g (0,07 mole)

Mode opératoire:

Dans un bécher de 250 ml on introduit 6,3 g de phénol liquide et une solution de 2,8 g d'hydroxyde de sodium dans 140 cm³ d'eau. On refroidit le mélange réactionnel à une température comprise entre 0 et 5° C, à l'aide d'un bain d'eau glacée, et on ajoute 5,6g de nitrite de sodium. On introduit goutte à goutte une solution obtenue en diluant avec précautions 4,2 cm³ d'acide sulfurique 98% dans 42 cm³ d'eau. Pendant toute la coulée, la température doit être maintenue entre 0° et 5° C à l'aide d'un refroidissement permanent. On agite le mélange réactionnel pendant 2 heures, tout en maintenant la température entre 0 et 5°C. Le précipité brun formé est filtré sous pression réduite ; on lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'eau. Le point de fusion du produit pur est 133-134° C. Le rendement de la réaction est 80%.

II.11. ACIDE SULFANILIQUE

Par la réaction de l'aniline avec l'acide sulfurique concentré se forme l'acide 4-amino-benzènesulfonique (acide sulfanilique). Cette réaction est la somme de plusieurs réactions intermédiaires: le sulfate d'ammonium, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'amine, se déshydrate par chauffage en acide sulfamique. Celui-ci, sous l'influence de la chaleur s'isomérise en acide amino-2-arylsulfonique qui à température élevée (180-200° C), se transpose en acide amino-4-sulfonique :



Matières premières:

Aniline	7,5 cm ³ (7,8 g ; 0,0825 mole)
Acide sulfurique, solution à 98%	13,5 cm ³ (24,84 g ; 0,2475 mole)

Mode opératoire:

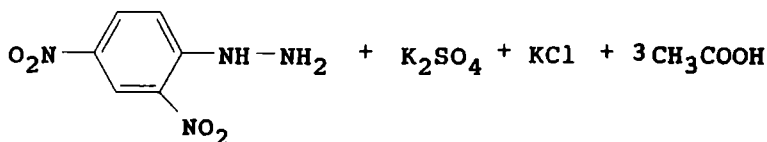
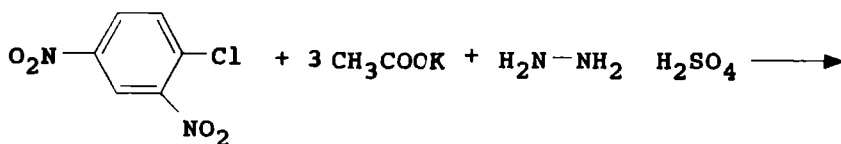
Dans un tricol de 100 cm³ équipé d'une ampoule à couler, d'un réfrigérant à air et d'un thermomètre on introduit 13,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On fait couler goutte à goutte 7,5 cm³ d'aniline fraîchement distillée à l'aide de l'ampoule à couler. On chauffe sur bain d'air et on maintient la température de la masse réactionnelle pendant trois heures entre 180 et 185 ° C, en prenant bien garde aux surchauffes qui pourraient entraîner sa carbonisation.

La fin de la réaction peut être vérifiée par la prise de quelques gouttes de mélange réactionnel qui sont diluées avec de l'eau et traitées avec d'hydroxyde de sodium; si l'aniline ne se sépare pas, la réaction est terminée.

A la fin de la réaction on laisse refroidir le mélange réactionnel à la température ambiante et on le verse dans eau froide. L'acide sulfanilique précipite. On filtre les cristaux sous pression réduite et on les lave sur le papier filtre avec de l'eau froide.

On recristallise dans l'eau. Le rendement habituellement obtenu se situe entre 60-65 % en produit de bonne pureté. Le composé fond à 288° C, avec décomposition.

II.12. 2,4-DINITRO-PHÉNYLHYDRAZINE



Matières premières:

Sulfate d'hydrazine	7g (0,05 mole)
Acétate de potassium	17g(0,17 mole)
2,4-Dinitro-chlorobenzène	10,125 g (0,05 mole)
Ethanol	75 cm ³

Mode opératoire :

I. Préparation de la solution d'hydrazine:

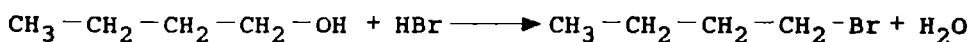
Dans un ballon de 100 cm³ on introduit 25 cm³ d'eau et 7g de sulfate d'hydrazine et on ajoute 17g d'acétate de potassium. On porte le mélange à ébullition pendant 5 minutes, puis on le refroidit vers 70° C. On ajoute 15 cm³ d'éthanol et on filtre le solide sur buchner; on lave les cristaux sur le papier filtre avec 15 cm³ d'éthanol chaud.

II. Préparation de la 2,4-dinitro-phénylhydrazine:

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 10,125 g de 2,4-dinitro-chlorobenzène dans 50 cm³ d'éthanol. On ajoute la solution d'hydrazine (I) et on chauffe le mélange à reflux pendant 1h en agitant. La majeure partie du produit se sépare pendant les dix premières minutes. Un dégagement considérable de chaleur se produit pendant cette séparation. On refroidit bien le mélange réactionnel, on filtre sur buchner et on lave les cristaux sur le papier filtre d'abord avec 10 cm³ d'éthanol chaud pour enlever le dérivé halogéné non transformé et puis avec 10 cm³ d'eau chaude. Le solide pèse 6 g et fond à 190-192° C avec décomposition; il est suffisamment pur pour la plupart des emplois. En distillant le filtrat alcoolique on peut obtenir une nouvelle quantité de produit moins pur, qu'on recristallise dans l'alcool n-butylique (30cm³ par gramme). Le rendement total est 81-85%.

II.13. BROMURE DE n-BUTYLE

Le bromure de n-butyle ou le 1-bromo-butane est préparé par l'halogénéation de l'alcool n-butylique en utilisant comme réactif une solution concentrée de bromure de potassium et d'acide sulfurique en excès.



Matières premières:

n-Butanol	15 cm ³ (12,15g ; 0,165 mole)
Bromure de potassium	23,25g (0,195 mole)
Hydroxyde de sodium, solution 10%	15 cm ³
Acide sulfurique, solution à 98%	17,25 cm ³ (31,5g ; 0,315 mole)

Mode opératoire:

Dans un ballon à fond rond muni d'un réfrigérant ascendant d'eau, on introduit 15 cm³ de n-butanol et 23,25g de bromure de potassium. On refroidit dans un bain de glace et on introduit lentement 17,25 cm³ d'acide sulfurique concentré; on agite et on refroidit pendant toute la coulée. On chauffe à reflux pendant 2 heures. Deux phases se forment pendant le chauffage parce que le bromure de n-butyle formé par la réaction est insoluble en milieu aqueux.

On refroidit à la température ambiante. On monte une installation pour distillation simple et on distille jusqu'à ce que le distillat ne contienne plus de bromure de n-butyle(le distillat est totalement soluble dans l'eau) et que la température en tête de colonne ait atteint environ 105° C.

On transvase le distillat dans une ampoule à décanter, on lave avec 15 cm³ d'eau, puis avec une solution d'hydrogénosulfite de sodium pour éliminer les traces de brome et de nouveau la phase organique avec de l'eau. La phase organique se trouve dans la couche inférieure.

On reintroduit la couche organique dans l'ampoule à décanter bien asséchée, on ajoute tout en agitant 15 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à environ 5° C. On laisse reposer environ 10 minutes. Il se forme deux couches: la couche supérieure qui contient la bromure de n-butyle et la couche inférieure qui contient l'acide sulfurique et les composés organiques y solubilisés: n-butanol, butylène et dibutyle éther.

On recueille la couche supérieure et on la lave avec 15 cm³ de solution 10% d'hydroxyde de sodium pour éliminer les traces d'acide sulfurique, et puis avec de l'eau jusqu'à pH neutre. On sèche la phase organique avec du chlorure de calcium et on rectifie le bromure de n-butyle en recueillant la fraction bouillant à 100-103°C.

Le rendement de la réaction est 30% et le bromure de n-butyle pur a le point d'ébullition 101,3° C.

II.14. CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

Pour préparer un chlorure d'alkyle la réaction s'effectue à la température ambiante si l'alcool de départ est tertiaire :



Matières premières:

Alcool butylique tertiaire	12,5 cm ³ (9,8 g; 0,133 mole)
Acide chlorhydrique concentré	38,6 cm ³ (17 g; 0,465 mole)
Bicarbonate de sodium, solution à 5 %	10 cm ³

Mode opératoire :

Dans une ampoule à décanter de 100 cm³ on introduit 12,5 g d'alcool butylique tertiaire et 38,6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré refroidi à environ 10°C.

On agite pendant 20 minutes, en veillant à purger fréquemment. On obtient alors deux couches: la couche aqueuse acide inférieure qui contient l'alcool non-réagit et la couche organique supérieure constituée par le chlorure de tertiobutyle formé.

On sépare la phase aqueuse et on lave rapidement la couche organique avec 10 cm³ d'une solution à 5 % d'hydrogencarbonate de sodium (Note 1), puis avec de l'eau jusqu'à pH neutre. On sèche la phase organique avec chlorure de calcium anhydre. On filtre pour éliminer le desséchant. Par la distillation du filtrat on obtient le chlorure de tertiobutyle pur qui à le point d'ébullition 52°C.

Un rendement de 70 % en produit de bonne pureté est satisfaisant.

Note: ATTENTION ! Il se produit un dégagement gazeux.

II.15. BENZOATE DE METHYLE

Le benzoate de méthyle est utilisé en parfumerie. Il peut être obtenu par l'estérification directe de l'acide benzoïque avec l'alcool méthylique en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur.



Matières premières:

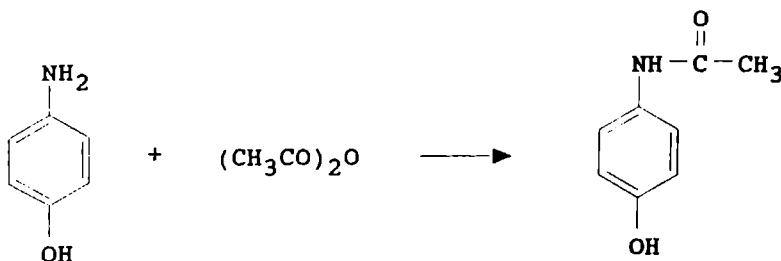
Acide benzoïque	12,5 g(0,102 mole)
Méthanol	34,5 cm ³ (27,2 g; 0,85 mole)
Acide sulfurique concentré	5 cm ³ (9,2 g; 0,09 mole)
Ether ethylique	50cm ³
Bicarbonate de sodium,solution à 5 %	50cm ³
Acide chlorhydrique 6N	

Mode opératoire:

Dans un bicol on introduit 12,5 g d'acide benzoïque et 34,5 cm³ de méthanol. On coule lentement, en agitant, 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On équipe le bicol d'un réfrigérant et d'un agitateur. On chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant 2 heures, en agitant. On refroidit à la température ambiante et on coule le mélange réactionnel sur 50 cm³ d'eau dans une ampoule à décanter. On ajoute 50 cm³ d'éther diéthylique dont une partie sert à rincer le ballon. On agite (Note 1) et on sépare la couche aqueuse. On lave successivement la couche organique avec 50 cm³ d'eau, 50 cm³ de solution à 5% d'hydrogencarbonate de sodium et 50 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium. Le bicarbonate de sodium retire l'acide benzoïque qui n'a pas réagi. On sèche avec du sulfate de magnésium ou de sodium anhydre. On distille l'éther et le méthanol. On rectifie le benzoate de méthyle à pression réduite. La température d'ébullition du benzoate de méthyle à 24mm Hg est de 97°C.

Le rendement de la réaction est environ 70 %.
 Note 1: ATTENTION ! Suppression!

II.16. p-ACETYLAMINOPHENOL (PARACETAMOL)



Matières premières:

p-Aminophénol	11 g (0,1 mole)
Anhydride acétique	12 cm ³ (12,9 g; 0,127 mole)

Mode opératoire:

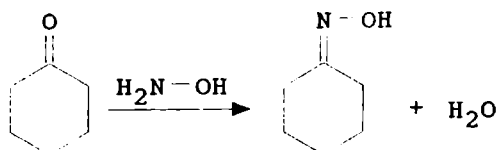
Dans un tricol équipé d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on introduit le p-aminophénol en suspension dans 30 cm³ d'eau et on ajoute 12 cm³ d'anhydride acétique. On agite le mélange vigoureusement et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le solide se dissout. Après 10 minutes on refroidit, on filtre le dérivé solide acétylé au buchner et on lave les cristaux sur le papier filtre avec un peu d'eau froide.

On dissout le produit essoré dans de la soude diluée à froid (NaOH solution à 10%), on ajoute une spatule de charbon animal, on agite 5 minutes à froid, on filtre, puis on reprécipite le produit par addition d'acide chlorhydrique au point de neutralisation. Ce traitement éliminera les traces de p-aminophénol diacétylé qui a pu se former. Le groupement acétyle accroché à l'azote n'est pas touché par la soude diluée à froid mais celui accroché à l'oxygène est hydrolysé. On recristallise le produit brut dans l'eau, en obtenant le paracétamol pur qui fond à 168° C.

II.17. OXYME DE LA CYCLOHEXANONE

L'oxyme de la cyclohexanone est un intermédiaire important dans l'industrie, pour l'obtention de l' ϵ -caprolactame.

On prépare l'oxyme de la cyclohexanone par la réaction de la cyclohexanone avec l'hydroxylamine.



Matières premières:

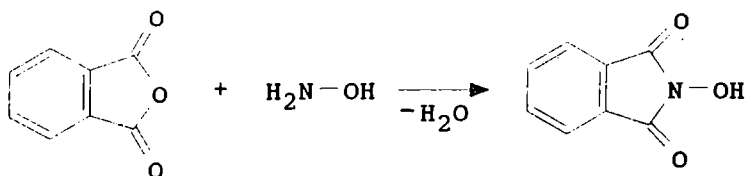
Cyclohexanone	5ml (4,75g ; 0,048 mole)
Hydroxylamine chlorhydrate	4g (0,057 mole)
Carbonate de sodium	3,5g(0,033 mole)

Modé opératoire:

Dans un erlèn on introduit 5 ml de cyclohexanone et une solution de 4g de chlorhydrate de d'hydroxylamine dans 10 ml d'eau. On ajoute, goutte à goutte, une solution de 3,5 g de carbonate de sodium anhydre et 10 ml d'eau, sous agitation et refroidissement dans un bain d'eau glacée. Pendant la coulée la température du mélange réactionnel ne doit pas dépasser 20° C.

Après 15-20 minutes de la fin d'introduction de la solution de carbonate de sodium on filtre sous pression réduite les cristaux d'oxyme. Le rendement de la réaction est 80%. Le point de fusion du produit obtenu est 88-89° C.

II.18. N-HYDROXYPHTHALIMIDE



Matières premières:

Chlorhydrate d'hydroxylamine	1,8g (0,025 mole)
Carbonate de sodium anhydre	2,1g (0,019 mole)
Anhydride phtalique	4,2g (0,028 mole)

Modé opératoire:

Dans un ballon à fond rond de 100 ml on introduit 10 ml d'eau froide et 1,8 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après dissolution complète on ajoute 2,1g de carbonate de sodium anhydre. Dans cette solution on introduit en deux portions, sous agitation, 4,2 g d'anhydride phtalique. Après la dissolution de l'anhydride phtalique on chauffe le mélange réactionnel pendant 1 heure sur bain d'eau.

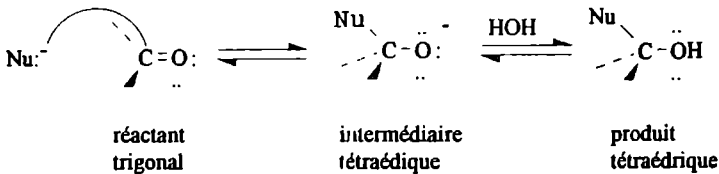
Après le refroidissement on filtre sur buchner le N-hydroxyphthalimide obtenu et on lave les cristaux sur le papier filtre avec 15-20 ml d'eau froide et on les sèche.

On obtient des cristaux blancs (point de fusion 223-224° C) avec un rendement de 60%.

III. RÉACTIONS D' ADDITION

A. ADDITION NUCLÉOPHILE

La double liaison carbone-oxygène est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . L'oxygène étant beaucoup plus électronégatif que le carbone, les électrons de la liaison double carbone-oxygène sont attirés par l'oxygène et celle-ci est très polarisée. Due au déplacement des électrons de cette liaison vers l'oxygène, les nucléophiles attaquent le carbone, qui porte une charge positive partielle. Quand la réaction est conduite dans un solvant hydroxylé comme un alcool ou l'eau, elle s'achève par la fixation d'un proton sur l'oxygène négatif:

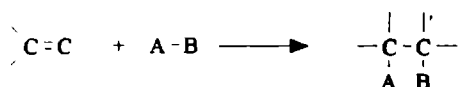


Le carbone du carbonyle, qui est trigonal et hybridé sp^2 dans l'aldéhyde ou la cétone de départ, devient tétraédrique et hybridé sp^3 dans le produit.

En général, les cétones sont un peu moins réactives que les aldéhydes avec les nucléophiles. Il y a deux raisons à cela. La première est d'ordre stérique. Le carbone du carbonyle des cétones est plus encombré que celui des aldéhydes. Et comme, dans l'addition nucléophile, la fixation d'un nouveau groupe sur le carbone hybridé sp^2 (avec des angles de 120°) le transforme en carbone hybridé sp^3 (avec des angles de $109^\circ 28'$) il apparaît moins de tension dans les additions aux aldéhydes que dans les additions aux cétones. La seconde raison est d'ordre électronique. On sait que les groupes alkyles sont plus donateurs d'électrons que l'hydrogène. Chez les cétones, ils tendent donc à neutraliser la charge positive partielle du carbone du carbonyle, diminuant ainsi sa réactivité avec les nucléophiles.

B.ADDITION ÉLECTROPHILE

La réaction la plus commune des alcènes est l'addition :



Dans l'addition le groupe A du réactant se fixe sur l'un des carbones de la double liaison, tandis que la groupe B se fixe sur l'autre.

Plus que les électrons σ , les électrons π constituent la partie faible de la double liaison et sont exposés aux réactifs. Ce sont eux qui entrent en jeu dans les additions aux alcènes, la double liaison intervenant comme pourvoyeuse d'électrons aux réactifs accepteurs.

On appelle électrophile les réactifs accepteurs d'électrons. Ce sont, soit des cations, soit d'autres espèces neutres manquant d'électrons.

Considérons, par exemple, l'addition des acides aux alcènes. Le proton H^+ est l'électrophile attaquant. Quand il s'approche de la double liaison, les deux électrons π de celle-ci forment une liaison entre ce proton et l'un des deux carbones. L'autre carbone acquiert donc une charge positive, d'où la naissance d'un carbocation (aussi appelé ion carbonium).

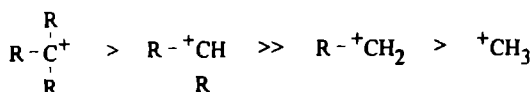


En général, le carbocation (ion carbonium) est extrêmement réactif, car il n'a que six (et non pas huit) électrons autour du carbone positif. Il se combine rapidement avec les espèces qui peuvent lui apporter deux électrons.

Les équations montrent les étapes intervenant dans les additions de H-Cl , $\text{H-OSO}_3\text{H}$ et H-OH à une double liaison:

L'étude de nombreuses réactions mettant en jeu un carbocation intermédiaire et l'étude directe de carbocations en solutions fortement acides (où ils sont stables et où ils ont une certaine durée de vie) ont montré que la présence de groupes alkyles sur le carbone positif stabilise les carbocations.

On peut classer ces carbocations en tertiaires, secondaires ou primaires, selon que le carbone positif porte trois, deux ou un seul groupe alkyle. De nombreuses études ont montré que leur stabilité décroît dans l'ordre suivant:



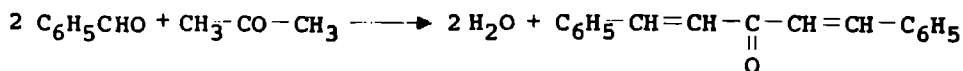
Une raison de cet ordre des stabilités c'est qu'un carbocation est d'autant plus stable que sa charge positive peut être délocalisée sur les atomes voisins. Dans ces cations, cette délocalisation s'opère par un certain glissement vers le carbone positif, de la densité électronique existant au niveau des liaisons. Plus il y a d'atomes de carbone environnant le carbone positif, plus il y a de liaisons σ aidant à la délocalisation de la charge. C'est la raison principale de l'ordre de stabilité des carbocations jusqu'ici observé.

On peut maintenant de nouveau énoncer la règle de Markovnikov:

l'orientation de l'addition d'un réactif dissymétrique à une liaison dissymétrique est telle qu'elle met en jeu le carbocation intermédiaire le plus stable.

III.1. DIBENZYLIDENE-ACETONE

Les aldéhydes, et plus particulièrement les aldéhydes aromatiques, se condensent sur le méthylène en α d'une fonction cétonique. On obtient ainsi en utilisant l'aldéhyde benzoïque, des dérivés benzyliéniques. Quand il y a deux méthylènes en α du carbonyle, on peut condenser deux molécules d'aldéhydes.



Matières premières:

Benzaldéhyde	2,5 cm ³ (2,61 g; 0,024 mole)
Acétone	1 cm ³ (0,79 g; 0,013 mole)
Hydroxyde de sodium	2,45 g (0,061 mole)
Alcool	

Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 cm³ équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur on introduit une solution de 2,45 g de soude caustique dans 25 cm³ d'eau et 20 cm³ d'éthanol. Il est préférable d'ajouter l'éthanol à la solution aqueuse après refroidissement.

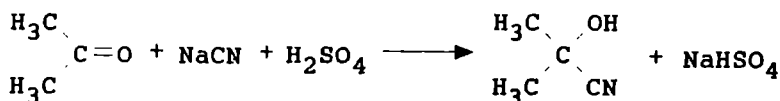
Dans un tube à essai on mélange 2,5 cm³ de benzaldéhyde et 1 cm³ d'acétone; on bouche immédiatement le tube à essai pour éviter l'évaporation de l'acétone qui bout à 56,5° C.

On ajoute à la solution d'hydroxyde de sodium maintenue entre 20 et 25° C, la moitié du mélange benzaldéhyde-acétone, en agitant vigoureusement. Après 15 minutes on ajoute le reste du mélange. On continue l'agitation pendant 30 minutes après la fin de l'addition.

On filtre le précipité sur buchner et on le lave sur le papier filtre avec de l'eau glacée. On contrôle les lavages avec du papier indicateur de pH, en les arrêtant quand le pH du filtrat est neutre. On essore le produit brut.

Le rendement de la réaction est de 75-80%.

Après recristallisation dans l'éthanol la dibenzylidène-acétone fond à 111° C.

III.2. CYANHYDRINE DE L'ACÉTONEMatières premières:

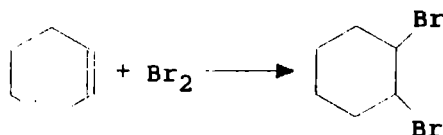
Cyanure de sodium	4,75g (0,097 mole)
Acétone	8,9 ml(7,03g; 0,12 mole)
Acide sulfurique, solution 40%	18,2 ml(9,5g.; 0,097 mole)

Modé opératoire:

Dans un tricol muni d'un agitateur efficace, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit une solution de 4,75 g de cyanure de sodium dans 12 ml d'eau et puis 8,9 ml d'acétone. On refroidit le ballon dans un bain de glace, en agitant énergiquement le mélange réactionnel. On fait couler lentement, en 3 heures, 18,2 ml de solution 40% d'acide sulfurique, tout en maintenant la température entre 10° et 20° C. Après l'addition de l'acide on continue l'agitation pendant un quart d'heure puis on laisse reposer le ballon pour permettre au bisulfate de sodium de se déposer. En général, une couche de cyanhydrine de l'acétone se forme. On filtre le bisulfate de sodium sur buchner et on lave les cristaux sur le papier filtre avec de l'acétone. On sépare la couche organique du filtrate. On extrait la couche aqueuse trois fois avec 10 ml d'éther. On réunit les extraits et la cyanhydrine antérieurement séparée et on sèche sur sulfate de sodium anhydre.

On distille sur bain d'eau l'éther et l'acétone et puis on distille le résidu sous pression réduite. On sépare la cyanhydrine à 78-82° C/15 mm Hg.

NOTE: Attention! Effectuer la réaction sous une hotte bien ventilée.

III.3. 1,2-DIBROMO-CYCLOHEXANEMatières premières:

Cyclohexène	6,15g (0,075 mole)
Brome	3,3cm ³ (10,5g ;0,065 mole)
Tétrachlorure de carbone	22,5cm ³

Mode opératoire :

Dans un tricol muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit une solution de 6,15g cyclohexène dans un mélange de 15 cm³ tétrachlorure de carbone et 0,75 cm³ d'éthanol absolu. On introduit le ballon dans un mélange glace-sel. On met en marche l'agitateur et, lorsque la température est descendue à -5° C, on ajoute au moyen de l'ampoule à brome une solution de 3,3 cm³ de brome dans 7,5 cm³ de tétrachlorure de carbone. On doit effectuer cette addition à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas -1° C. Si la température n'est pas surveillée avec soin, le rendement est faible à cause de la réaction de substitution. Même à la basse température indiquée, il se forme une certaine quantité de produit de substitution si l'on n'utilise pas un excès de cyclohexène.

Quand l'addition du brome est terminée, on distille au bain-marie le tétrachlorure de carbone et l'excès de cyclohexène et puis on distille le produit sous pression réduite. Le dibromocyclohexane pur distille à 99-100°C/ 16 mm Hg. Le rendement de la réaction est 95 %. Pour conserver le 1,2-dibromocyclohexane, le mieux est de l'introduire, en l'exposant le moins longtemps possible à l'air, dans des flacons bouchés ensuite hermétiquement, car l'exposition à l'air provoque la décomposition du produit qui noircit fortement.

IV. RÉACTION D'OXYDATION

L'oxydation d'un composé organique consiste à augmenter le nombre de ses atomes d'oxygène ou à diminuer celui de ses atomes d'hydrogène. Les principales méthodes d'oxydation utilisées dans les procédés industriels ou au laboratoire sont les suivantes:

- l'oxydation directe par l'air ou l'oxygène pur; cette réaction peut être effectuée par catalyse hétérogène ou homogène, par voie biologique ou sans catalyseur;

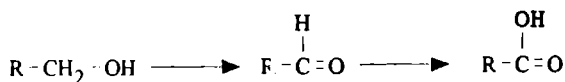
- la déshydrogénation catalytique à haute température, l'hydrogène éliminé étant éventuellement brûlé avec de l'air;

- l'oxydation par des composés inorganiques autres que l'oxygène; les oxydants les plus utilisés sont le mélange de dichromate de sodium et d'acide sulfurique (mélange sulfochromique), le permanganate de potassium en milieu neutre, acide ou basique, l'acide nitrique concentré, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, certains oxydes ou peroxydes métalliques et certains sels oxygénés;

- l'oxydation par des composés organiques tels que, par exemple, les hydroperoxydes ou les peracides.

Oxydation des alcools primaires

Un alcool primaire est oxydé en aldéhyde ou en acide carboxylique:



L'aldéhyde est obtenu par l'action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué.

Pour éviter les réactions parasites sur l'aldéhyde formé, il est préférable de l'éliminer au fur et à mesure de sa production. Les principales réactions parasites sont:

- l'oxydation de l'aldéhyde en acide; pour limiter cette oxydation, l'oxydant est introduit lentement dans l'alcool, de manière à ce que ce dernier soit en excès stoechiométrique;

- la formation d'hémiacétal favorisée par l'acidité du milieu, oxydé ensuite en ester;

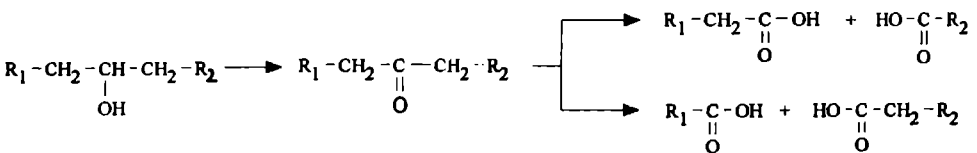
- la formation probable d'ester entre l'alcool non transformé et l'acide produit par oxydation excessive.

L'acide carboxylique est obtenu soit par l'action d'une solution faiblement basique de permanganate de potassium, soit par l'action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué. L'agent basique utilisé avec le permanganate de potassium est généralement une solution de carbonate de sodium.

L'emploi d'une solution sulfochromique conduit à la formation parasite d'ester et, de ce fait, donne habituellement un rendement moins bon que celui obtenu avec une solution basique de permanganate. Cependant, le rendement peut être amélioré en isolant l'ester et en l'hydrolysant.

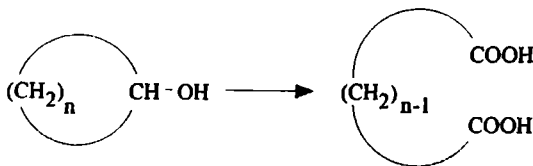
Oxydation des alcools secondaires

L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone; si l'oxydant est suffisamment fort, la cétone est à son tour oxydée et donne des acides de dégradation:



La cétone est obtenue par l'action d'une solution de dichromate alcalin dans l'acide sulfurique dilué. Bien que le risque de réactions parasites soit moindre que pour l'oxydation d'un alcool primaire, il est souhaitable, chaque fois que c'est possible, d'éliminer la cétone au fur et à mesure de sa formation.

L'oxydation dégradative en acides est surtout utilisée pour la préparation d'acide dicarboxylique à partir d'un alcool secondaire cyclique:



Oxydation des chaînes latérales aromatiques.

L'oxydation des chaînes latérales hydrocarbonées aromatiques conduit à la formation d'acide carboxylique juxtanucléaire:

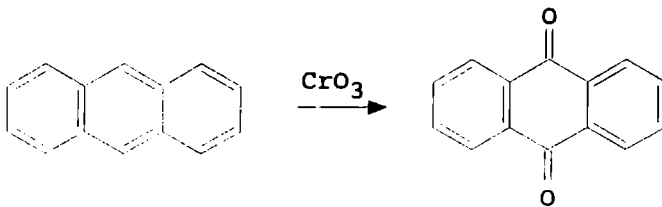


Le groupement méthyle est la chaîne latérale le plus fréquemment oxydée. Cependant la réaction est aussi possible avec des groupements contenant plusieurs atomes de carbone: éthyle, isopropyle etc; la dégradation de ces derniers donne du dioxyde de carbone et, comme avec le groupement méthyle, un acide carboxylique juxtanucléaire. Lorsque le noyau aromatique est substitué par plusieurs chaînes latérales hydrocarbonées, toutes sont oxydées.

Cette réaction est réalisée aisément avec des composés aromatiques dont le noyau n'est pas substitué par des groupements différents de ceux oxydables (toluène, xylènes etc.) ou est substitué par des groupements désactivants (nitrotoluène, chlorotoluène etc.). Par contre, elle n'est pas applicable aux composés dont le noyau est activé car, l'oxydation peut conduire à l'ouverture du cycle.

IV.1. L'ANTHRAQUINONE

L'antraquinone est préparée par l'oxydation de l'anthracène au moyen d'une solution d'anhydride chromique dans acide acétique.



Matières premières:

Anthracène	1 g(0,005 mole)
Acide acétique, solution à 90%	50 cm ³ (52,5 g; 0,87 mole)
Anhydride chromique	2,5 g(0,025 mole)

Mode opératoire:

Dans un bicol de 250 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on introduit 1 g d'antracène en poudre et 30 cm³ de solution à 90 % d'acide acétique.

On prépare séparément une solution de 2,5 g d'anhydride chromique en 5 cm³ d'eau, puis on la dilue avec 20 cm³ d'acide acétique.

On ajoute lentement, pendant 30 minutes environ, cette solution chromique à la solution d'antracène au moyen de l'ampoule à brome; dans cette étape la température du mélange réactionnel doit rester au dessous de 20°C.

Lorsque l'addition est terminée, on chauffe pendant 1 heure à 40°C. Après refroidissement on verse le mélange réactionnel dans 100 cm³ d'eau froide. On filtre sur buchner l'antraquinone brute que l'on lave ensuite avec un peu d'eau et puis avec une solution chaude de soude à 1 % et finalement avec de l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores.

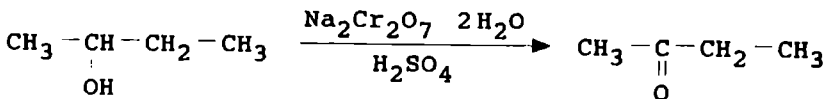
Pour purification le produit brut et 90 cm³ d'acide acétique sont placés dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux. On porte à ébullition. Si la dissolution n'est pas totale on ajoute de l'acide par portions de 10 cm³ en rétablissant l'ébullition après chaque addition, ceci jusqu'à complète dissolution. On ajoute un peu de noir de charbone. La solution bouillante est filtrée très rapidement (Note 1) et laissée refroidir (Note 2). Les cristaux jaune pâle sont essorés sur buchner et séchés à l'air (p.f. 286°C)

Note 1: Se placer sous la hotte et utiliser un chauffe-entonnioir pour éviter la cristallisation dans le filtre.

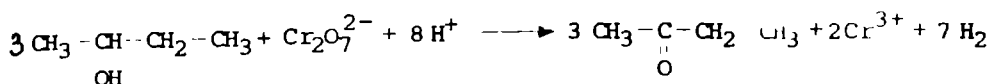
Note 2: Refroidir pas trop énergiquement, l'acide acétique risque de cristalliser.

IV.2. METHYL-ETHYL CETONE (BUTANONE-2)

Les alcools secondaires sont oxydables en cétones. C'est le cas du 2-butanol:



L'équation complète de la réaction est la suivante:



La butanone est éliminée au fur et à mesure de sa formation, par distillation de son mélange azeotropique aqueux.

Matières premières :

Alcool 2-butylique	14,8 cm ³ (12 g; 0,162 mole)
Dichromate de sodium dihydraté	32g(0,107mole)
Acide sulfurique concentré	20cm ³ (36,8g; 0,375mole)

Mode opératoire:

Le ballon de l'installation est muni d'une colonne de vigreux et d'une ampoule à brome et relié par l'intermédiaire d'un réfrigérant à un flacon récepteur refroidi extérieurement dans de l'eau glacée.

On introduit dans le ballon 12 g d'alcool 2-butylique, 30 cm³ d'eau et quelques grains de pierre ponce.

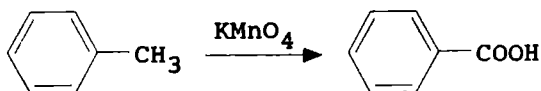
On dissout dans un bécher 32 g de dichromate de sodium dihydraté dans 40 cm³ d'eau, et on ajoute très lentement, en agitant constamment, 20cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse refroidir et on transvase la solution dans l'ampoule à brome.

On chauffe le ballon au bain d'air jusqu'à ce que l'alcool commence à bouillir. On arrête le chauffage et on coule la solution de dichromate à vitesse telle que la température en haut de la colonne ne dépasse pas 90-92° C. Quand l'addition de dichromate est terminée, on chauffe doucement le ballon. On recueille le liquide distillant à température inférieure à 95°C et on le sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Après la filtration du desséchant on distille de nouveau dans le même appareil (après avoir remplacé l'ampoule à brome par un bouchon) et on recueille ce qui passe entre 78 et 82°C. La méthyl-éthyl-cétone pure bout à 80°C alors que le 2-butanol bout à 99,5-100°C.

Il est difficile d'obtenir de la butanone exempte de 2-butanol. Un rendement de 65 % en produit rectifié exempt d'humidité est satisfaisant.

IV.3. ACIDE BENZOÏQUE

On peut obtenir l'acide benzoïque par l'oxydation du toluène avec permanganate de potassium.



Matières premières:

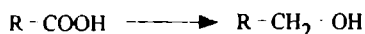
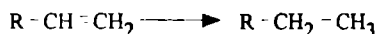
Toluène	5,7cm ³ (5g; 0,05 mole)
Permanganate de potassium	15g(0,094 mole)
Acid chlorhydrique concentré	7,5cm ³ (8,85g; 0,242 mole)
Ethanol	2cm ³

Mode opératoire:

Dans un ballon de 250 ml on introduit une solution de 7,5 g de permanganate de potassium dans 125 cm³ d'eau et après 5,7 cm³ de toluène. On porte au reflux pendant 1h 30 minutes et on ajoute encore 7,5 g de permanganate de potassium. On continue le chauffage pendant 1h 30 minutes. Si le mélange réactionnel est encore violet à cause du permanganate de potassium non réagit, on ajoute 2 ml d'éthanol pour réduire l'excès de permanganate de potassium. On filtre le dioxyde de manganèse sur filtre plissé. On concentre le filtrat jusqu'à demi du volume initial. On refroidit et on introduit goutte à goutte 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique. On filtre sur buchner l'acide benzoïque précipité. Le rendement de la réaction est de 70 %. Après recristallisation dans l'eau on obtient l'acide benzoïque pur, avec le point de fusion 121°C.

V. LA RÉACTION DE RÉDUCTION

La réduction d'un composé organique consiste à accroître le nombre de ses atomes d'hydrogène ou à diminuer celui de ses atomes d'oxygène. Ainsi, les équations suivantes, dans lesquelles R peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique, représentent des réductions:



Il existe une grande variété d'agents réducteurs dont le choix dépend, soit de la nature du composé à réduire, soit du degré de la réduction. Par exemple, la réduction d'un groupement carbonyle en alcool peut s'effectuer par hydrogénation catalytique, alors que sa transformation en groupement méthylène est possible par traitement en milieu acide par un amalgame de zinc (méthode de Clemmensen). Les réducteurs les plus couramment employés au laboratoire sont:

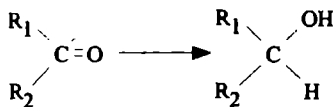
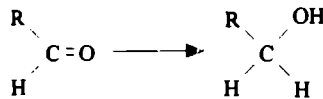
- l'hydrogène H_2 , en présence de catalyseur comme Pd, Pt ou Ni. Ce réactif est de loin le plus important ; il permet par exemple de réduire des liaisons doubles et triples des alcènes et des alcynes, le groupement carbonyle et le groupement nitro en amine;

- l'hydrure de lithium et d'aluminium LiAlH_4 et le borohydrure de sodium NaBH_4 ; outre qu'ils soient des agents réducteurs puissants, les hydrures métalliques sont généralement sélectifs: par exemple, ils réduisent en alcool la fonction carbonyle d'un composé, sans transformer la liaison double ou triple carbone-carbone de la même substance;

- l'étain, le fer ou le zinc avec l'acide chlorhydrique: ces réactifs sont fréquemment employés pour réduire un groupement nitré en amine;

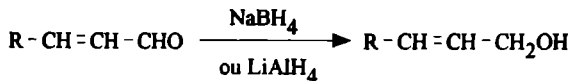
- le sodium en l'éthanol ou l'aluminium dans le 2-propanol (réduction de Meerwein-Pondorf-Verley).

La réduction des aldéhydes et des cétones par LiAlH_4 ou NaBH_4 :



L'hydruide de lithium et d'aluminium doit être employé dans un milieu totalement anhydre; sa manipulation exigeant beaucoup de précautions, on y recourt seulement pour la réduction de faibles quantités de produits. Ce réactif transforme en alcools: les aldéhydes et les cétones, les chlorures d'acides, les esters et les acides carboxyliques; il réduit en amines les nitriles et les composés nitrés. Sa sélectivité est celle que généralement, il ne réduit pas la double liaison carbone-carbone.

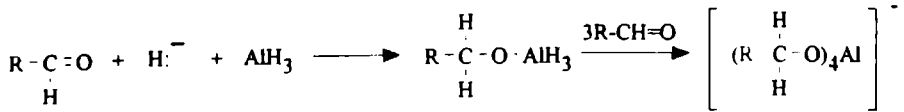
Le borohydruide de sodium est un réducteur plus sélectif, puisqu'il ne transforme en alcools que les aldéhydes et les cétones. Il est stable en milieu aqueux alcalin et dans un solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le 2-propanol. Comme l'hydruide de lithium et d'aluminium, il ne réduit pas la double liaison d'un alcène:



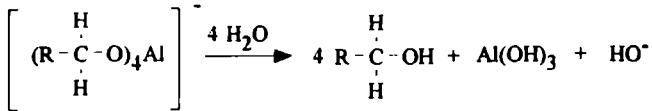
Au cours de ces réactions l'ion hydruide H^- est le réactif nucléophile attaquant le carbone du groupement carbonyle. À titre d'exemple, l'équation réactionnelle suivante représente le mécanisme simplifié de la réduction d'un aldéhyde en alcool par l'hydruide de lithium et d'aluminium existant sous la forme ionique, $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$.

-formation d'un ion alcoxyaluminium:



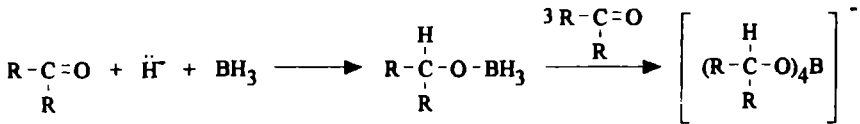


-hydrolyse:

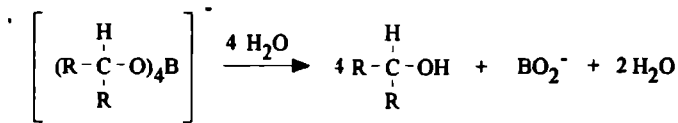


Pour la réduction d'une cétone par le borohydrure de sodium en solution aqueuse faiblement alcaline le mécanisme est pareil:

-formation d'un ion boroalcoxy:



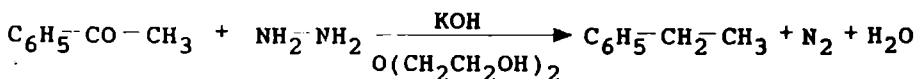
-hydrolyse:



Le mécanisme de la réaction montre que pour chaque mole d'hydrure, quatre moles d'aldéhyde ou de cétone sont transformées en alcool.

V.1. ETHYLBENZENE

L'éthylbenzène est obtenu par réduction de l'acétophénone par la méthode de Wolff-Kishner modifiée par Huang-Millon.



Matières premières:

Acétophénone	18 g(0,15 mole)
Diéthylèneglycol	150 cm ³ (177 g; 1,66 mole)
Hydrate d'hydrazine, solution à 90 %	15 cm ³
Potasse en pastilles	20 g

Mode opératoire:

Dans un bicol on introduit 18 g d'acétophénone, 150 cm³ de diéthylène glycol, 15 cm³ d'une solution à 90 % d'hydrate d'hydrazine et 20 g de potasse. Le bicol de l'installation est équipé d'un réfrigérant à reflux sur le col central, et d'un thermomètre plongeant dans le liquide.

On chauffe le mélange au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution de presque toute la potasse, puis à reflux, au bain d'air, pendant 1 heure.

On remplace le réfrigérant à reflux par un réfrigérant descendant muni d'une allonge à distiller, et on distille jusqu'à ce que la température dans le liquide atteigne 175 °. On introduit le distillat dans une ampoule à décanter et on sépare la couche supérieure d'hydrocarbure; on extrait deux fois la couche aqueuse avec 20 cm³ d'éther éthylique. On rassemble les phases organiques et on les sèche sur chlorure de calcium en poudre. On distille l'éther au bain-marie, puis l'éthyl-benzène à 135-136°.

Le rendement de la réaction est de 70 %.

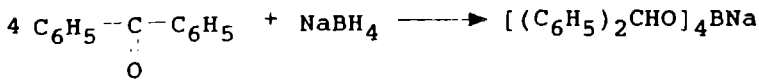
V.2. DIPHENYL METHANOL

La réduction des cétones aux alcools secondaires est réalisée avec les hydrures complexes.

Le borohydrure de sodium présente l'avantage d'être stable à l'air humide. Il peut être dissous dans l'eau froide sans décomposition importante. A température ordinaire il est rapidement hydrolysé, mais l'hydrolyse peut être supprimée si on opère en solution basique (pH ≈ 11,5).

La plupart de cétones organiques étant insolubles dans l'eau, il est nécessaire de les dissoudre dans l'alcool méthylique avant d'ajouter la solution aqueuse basique de borohydrure de sodium, or le borohydrure de sodium réagit assez rapidement avec le méthanol. Il est donc nécessaire

d'utiliser un excès de borohydrure de sodium et d'opérer au voisinage de 20°C.



Matières premières:

Benzophénone	3 g (0,017 mole)
Borohydrure de sodium	0,3 g (0,008 mole)
Hydroxyde de sodium 1N	

Mode opératoire:

Dans un erlèn de 250 cm³ on dissout 3 g de benzophénone dans 30 cm³ de méthanol.

Dans un erlèn de 50cm³ ou prépare une solution de 0,3g de borohydrure de sodium dans une solution préparée à partir de 0,5cm³ de soude 1N et 6 cm³ d'eau.

On ajoute goutte à goutte, au moyen d'une pipette, la solution de borohydrure de sodium dans la solution de benzophénone en agitant et en maintenant la température à 20° au moyen d'un bain d'eau. (Durée de l'addition: environ 10 minutes).

On retire le bain d'eau et on agite le mélange réactionnel pendant 15 minutes pour compléter la réaction.

On ajoute 50 cm³ d'eau, on agite et on refroidit dans un bain d'eau glacée; après environ 5 minutes le diphenyl méthanol précipite.

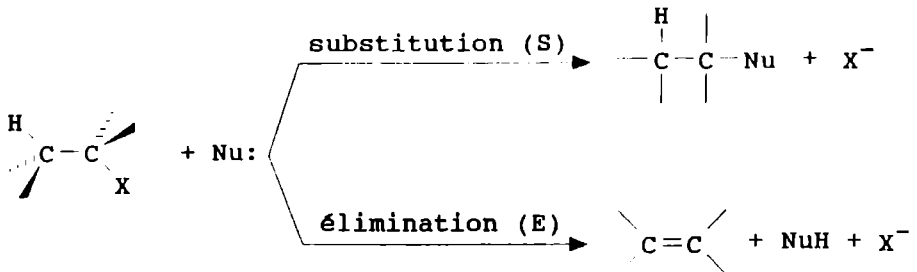
On filtre sur buchner et on essore les cristaux.

On recristallise dans l'éther de pétrole (p.f. 69°C.)

VI. REACTION D'ÉLIMINATION

Les réactions d'élimination sont des méthodes classiques de préparation des composés éthyléniques ou acétyléniques.

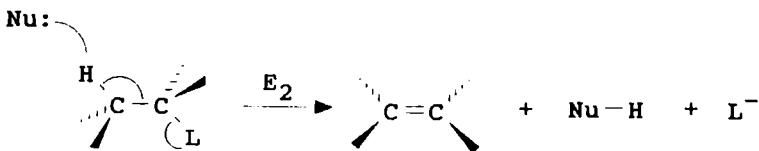
Quand on traite par un nucléophile un halogénure d'alkyle RX dont le carbone, voisin de celui qui est lié à l'halogène, porte au moins un hydrogène, il peut y avoir compétition entre réactions, la substitution et l'élimination:



Dans la réaction de substitution, le nucléophile remplace l'halogène X. Dans la réaction d'élimination, l'halogène X et l'hydrogène du carbone adjacent sont éliminés et une nouvelle liaison, une liaison π , est créée entre les deux atomes de carbone concernés.

Souvent, un nucléophile et un substrat donnés subissent simultanément les réactions de substitution et d'élimination. L'une ou l'autre peut prédominer, selon la structure du nucléophile, celle du substrat et des conditions réactionnelles. De même que pour la substitution, il y a deux principaux mécanismes d'élimination, qu'on désigne par les symboles E_2 et E_1 .

L'élimination E_2 est un processus bimoléculaire en une seule étape. Le nucléophile agit comme base et enlève le proton du carbone voisin de celui qui porte le groupe partant. Simultanément, le groupe partant s'en va et une double liaison est ainsi formée:

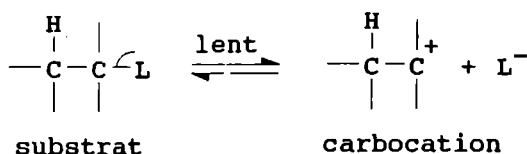


L'équation ci-dessus montre la conformation optimale E_2 . Les atomes H-C-C-L se trouvent dans un même plan, avec H et L en position transoïde (ou anti), si bien que les orbitales C-H et C-L sont correctement alignées pour pouvoir se recouvrir et former la nouvelle liaison π .

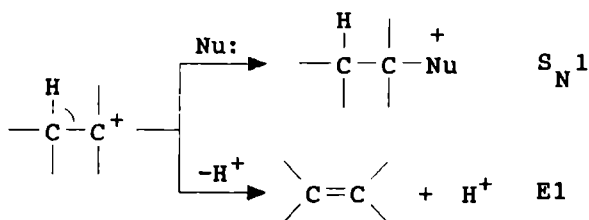
On constate que, comme celle de la substitution SN_2 , la vitesse de l'élimination E_2 , dans laquelle le nucléophile (qu'il vaut mieux appeler ici la base) et le substrat interviennent, dépend de la concentration de l'un et de l'autre. La réaction est du deuxième ordre.

$$v = k[\text{base}][\text{substrat}]$$

Le mécanisme E_1 implique d'abord la même première étape que celle du mécanisme SN_1 . Cette étape, lente, qui détermine donc la vitesse de la réaction, est l'ionisation du substrat qui donne un carbocation:



Deux réactions sont alors possibles pour la carbocation. Il peut, soit être attaqué par la nucléophile (c'est le processus SN_1), soit se stabiliser en perdant un proton du carbone positif et donner un alcène (c'est le processus E_1)



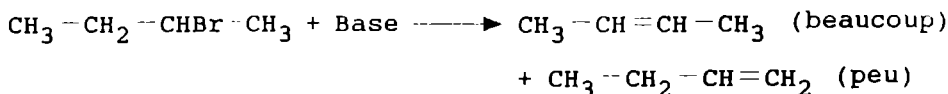
Avec les bases fortes et les nucléophiles forts et dans les solvants moins polaires, les halogénures tertiaires donnent surtout E_1 .

De même, comme la substitution SN_1 , l'élimination E_1 , où seul n'intervient que le substrat, est une réaction unimoléculaire. Sa vitesse ne

dépend que de la concentration de ce dernier. La réaction est du premier ordre.

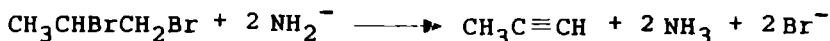
$$v = k[\text{substrat}]$$

Lorsqu'un halogénure d'alkyle peut, par déshydrohalogénéation basique comme celles-là, conduire à deux alcènes différant par la position de leur double liaison, l'alcène qui est formé en majorité est celui dont la double liaison est la plus substituée. On verra qu'il en est de même pour les alcènes formés par la déshydratation des alcools. Exemple:

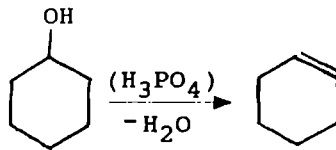


C'est la règle de Saytzev.

A un composé organique dihalogéné de la forme $-\text{CHX}-\text{CHX}-$ (dérivé dihalogéné "vicinal") ou de la forme $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-$ (dérivé dihalogéné "gémé"), on peut faire subir une double élimination au moyen de deux équivalents d'une base forte comme l'amidure de sodium ou la potasse alcoolique à chaud (une base forte est nécessaire car le deuxième stade est difficile) et obtenir ainsi un acétylénique. Exemples :



VI.1. CYCLOHEXÈNE



Matières premières:

Cyclohexanol	31,5 cm ³ (30 g; 0,3 mole)
Acide phosphorique, solution à 85%	5,2 cm ³ (8,82 g; 0,09 mole)

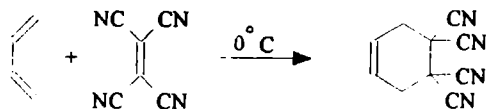
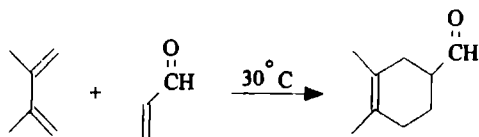
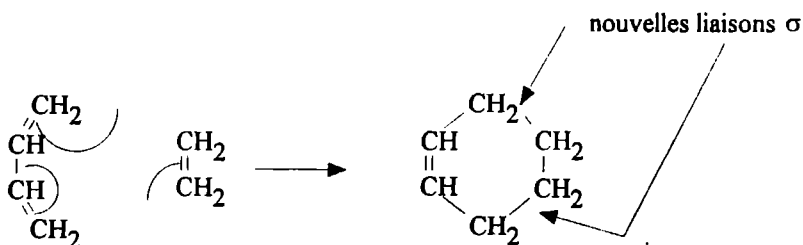
Mode opératoire:

Dans un bicol muni d'une ampoule à brome et d'une colonne rempli de perles de verre qui est reliée à un réfrigérant descendant, on introduit 5,2 cm³ solution à 85% d'acide phosphorique. On chauffe le bicol sur bain d'air et au moyen de l'ampoule à brome on introduit 31,5 cm³ de cyclohexanol. Après la fin de l'addition du cyclohexanol, on chauffe encore pendant 1 heure. Pendant toute l'opération la température au sommet de la colonne ne doit pas dépasser 90° C. Dans une ampoule à décanter on sépare la couche supérieure du distillat obtenu; on peut y ajouter du chlorure de sodium pour rompre l'émulsion. On sèche la couche organique sur sulfate de magnésium anhydre. On distille avec une bonne colonne le cyclohexène brut et on recueille la fraction bouillant à 81-83° C. Le rendement de la synthèse est de 80-85 %.

VII. SYNTHÈSE DIÉNIQUE (RÉACTION DE DIELS ET ALDER)

Le plus connue des cycloaddition - réactions dans lesquelles deux ou, dans certains cas, plus de deux molécules se combinent en formant un cycle - est la réaction de Diels et Alder ou synthèse diénique. C'est un type d'addition-1,4, dans laquelle est formé un cyclohexène par chauffage d'un diène conjugué avec un alcène (qu'on appelle le diénoophile) dont la double liaison est activée par un groupe (Z) capteur conjugué d'électrons, tel que: C=C, HC=O, RC=O, -COOR.

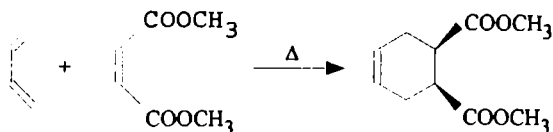
Exemples:



C'est un cyclohexène qui est ainsi formé, car une double liaison apparaît entre celles du diène original. La réaction, extrêmement riche, qui a valu à ses découvreurs le prix Nobel de chimie en 1950, est purement thermique. Elle a été longtemps mystérieuse, mais elle fait maintenant partie des réactions dites péricycliques (selon l'appellation de Woodward et Hoffmann). La naissance des deux liaisons et celle de la liaison du cycle sont simultanées, d'où la formation de molécules cycliques de stéréochimie précise.

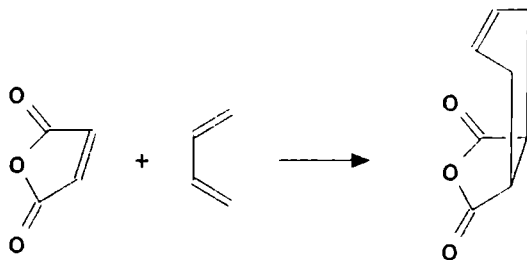
Dans la synthèse diénique, la stéréochimie du diène et celle du diénophile sont conservées.

Par exemple, le chauffage du butadiène avec le maléate d'éthyle, diester de géométrie *cis*, donne un seul produit de cycloaddition qui a conservé la stéréochimie *cis*.

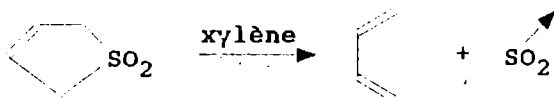


VII. 1. L'anhydride endo-cis-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2:

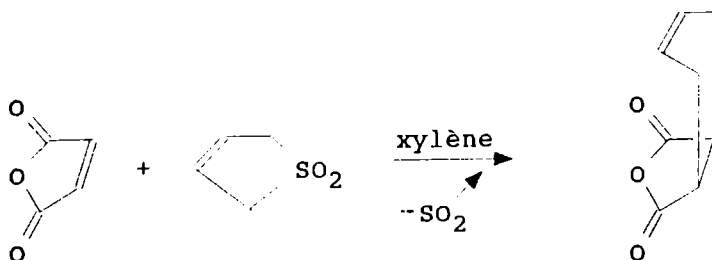
La synthèse diénique entre le butadiène et l'anhydride maléique qui est un bon diénophile conduit à l'obtention de l'anhydride endo-cis-4-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2.



Le butadiène est instable. Le 3-sulfolène est une source intéressante de butadiène: le 3-sulfolène possède une grande stabilité, étant solide à la température ambiante, mais il se décompose rapidement sous l'effet d'un chauffage modéré (110-130 °C) en butadiène et anhydride sulfureux. Cette décomposition peut être réalisée en chauffant le sulfolène-3 dans le xylène à reflux.



Globalement la réaction s'écrit :



Matières premières:

3-Sulfolène	4g(0,033 mole)
Anhydride maléique	2,4g(0,024 mole)
Xylène anhydre	2cm ³

Mode opératoire :

Dans un ballon à fond rond de 50 cm³ on place 4 g de 3-sulfolène et 2,4 g d'anhydride maléique finement pulvérisé. On ajoute 2 cm³ de xylène anhydre et un grain de pierre ponce. On agite pour effectuer une dissolution partielle en bouchant le flacon pour le préserver de l'humidité atmosphérique.

On adapte un réfrigérant à reflux et on chauffe au bain d'air de manière à obtenir un très doux reflux . On doit maintenir ce reflux pendant 30 minutes.

Après 5 minutes de refroidissement on ajoute 25 cm³ de benzène anhydre et une pincée de charbon actif pour décolorer la solution. On chauffe à ébullition sur le bain d'air et on filtre à chaud sur un filtre plissé. On recueille le filtrat dans un ballon de 100 cm³ sec.

On adapte sur le ballon un réfrigérant à reflux. On chauffe au bain d'air et on ajoute par le haut du réfrigérant de l'éther de pétrole jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant à chaud (environ 60 cm³). On laisse refroidir à la température ambiante.

On enlève le réfrigérant, on bouche le flacon avec du coton pour préserver le produit de l'humidité, et on le laisse refroidir dans l'eau glacée.

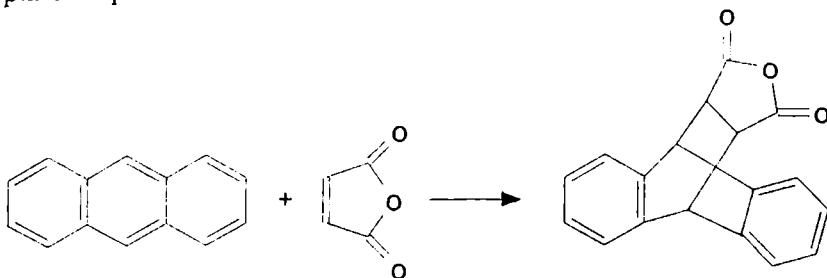
On essore le précipité obtenu sur buchner.

Le rendement calculé par rapport à l'anhydride maléique est

Le point de fusion.

VII. 2. B.L'anhydride 9,10-endo-dihydroantracène-succinique:

L'antracène peut se comporter comme diène dans la réaction de Diels et Alder (synthèse diénique) avec l'anhydride maléique qui joue le rôle de diénophile ou philodiène.



Matières premières:

Antracène

1,8 g (0,01 mole)

Anhydride maléique

1g (0,01 mole)

Benzène

20 ml

Mode opératoire:

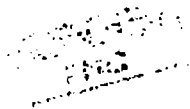
Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant très efficace on introduit 1,8 g d'antracène, 1g d'anhydride maléique et 20 ml de benzène. On porte à reflux pendant 2 heures, en agitant manuellement par intermittence. On laisse refroidir à l'air libre, sous la hotte, puis dans un bain d'eau glacée. On filtre les cristaux sur buchner. Le rendement en produit brut est de 90%. Le produit pur fond à 262-263° C, avec décomposition.

BIBLIOGRAPHIE

1. M.Chavanne, G.J.Beaudoin, A.Jullien, E.Flamand, *Chimie organique expérimentale*, II^{ème} édition 1991, Mont-Royal Québec, Modulo éditeur.
2. D. Zavoianu, C.Bornaz, O.Cuza, A.Nicolae, *Lucrari practice de chimie organica*, editura Universitatii Bucuresti 1994.
3. ***-*Synthèse organiques*, vol II, Masson y C.éditeurs 1949, Paris.
4. ***-*Organicum*, Ed.Stiintifica si enciclopedica 1982, Bucuresti.
5. H.Hart et J.M.Conia, *Introduction à la chimie organique*, 1993, Interéditions.

VERIFICAT
2017





**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 421/1998,
la Tipografia Editurii Universității din București**

VERIFICAT
2007

ISBN 973 - 575 - 220 - 4

Lei 4800