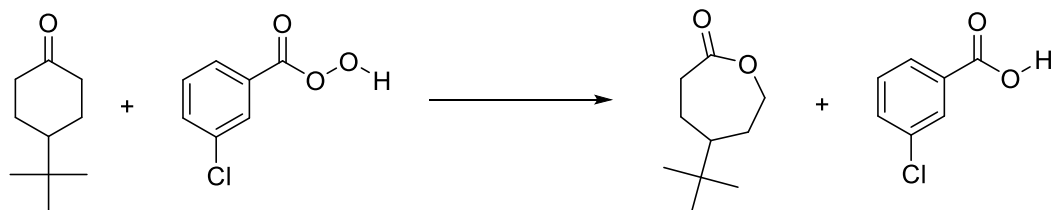


III - Autour de la chimie verte

III.A. Lactonisation de Baeyer-Villiger

Référence : *JCE 2005 p.1837, A solvent-free Baeyer-Villiger Lactonization for the undergraduate organic laboratory : Synthesis of γ -*t*-butyl- ϵ -caprolactone. John J. Esteb, J. N. Hohman, D. E. Schlamadinger, A. M. Wilson.*

Réaction :



Techniques : extraction/lavage, recristallisation

Caractérisations : IR, RMN, point de fusion, CCM

Durée : 2h

Données sur les réactifs :

Réactifs	M (g.mol ⁻¹)	éq	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Sécurité
4- <i>tert</i> -butylcyclohexanone	154,25	1	47-50	113-116	H : 302 ; 412 P : 273 ; 301 ; 312 ; 330
<i>m</i> -CPBA	172,57	2	69-71		H : 242 ; 315 ; 317 ; 319 ; 335 P : 210 ; 235 ; 280 ; 302 ; 352 ; 370 ; 378 ; 410

Mode opératoire :

To a erlenmeyer was added 0.50 g (3.2 mmol) of 4-*tert*-butylcyclohexanone and 1.12 g (6.49 mmol) of *m*-chloroperoxybenzoic acid. After about 2 min, the reaction began to become warm and bubble, and the mixture was stirred with a spatula once every 5 min for 30 min. Upon completion, the reaction mixture was treated with 20% aqueous sodium bisulfite solution to decompose the excess peroxyacid. The mixture was transferred to a separating funnel, shaken, and the ether layer isolated. The ether layer was washed thoroughly with aqueous sodium bicarbonate solution. The organic fraction was collected, dried with MgSO₄, filtered into a round-bottomed flask, and the solvent removed by rotary evaporation. The γ -*t*-butyl- ϵ -caprolactone may be recrystallized from a minimal quantity of hot cyclohexane.

Remarque protocole :

- Lors de l'agitation du milieu réactionnel, triturer avec une spatule si nécessaire pour réunir le solide.

- Pensez à calculer la quantité de matière en bisulfite de sodium à ajouter pour être sûr de neutraliser tout le peracide. Vous pouvez aussi faire un test au papier iodo amidonné pour vérifier que le milieu n'est plus oxydant.

Résultats :

Purity of the product was assessed through melting point determinations (mp 57.5–58.5 °C). Typical student yields are in the 50–80% range.

Analyses du produit obtenu :

- **CCM** réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2) : très concluante.
- **IR** : très peu d'écart entre la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de la cétone et de la lactone mais distinguable.
- **RMN** : Très concluant avec un déblindage des protons du CH₂ en α de l'oxygène de la lactone.
- **Point de fusion**

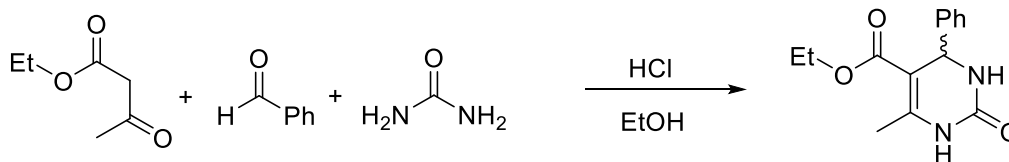
Questions :

- a) Donner le mécanisme de la réaction.
- b) Cette réaction peut-elle être régiosélective ?
- c) Donner d'autres utilités de l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque.
- d) Quels sont les risques d'utilisation de l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque ?
- e) Pourquoi 2 équivalents de mCPBA sont utilisés ?

III.B. Réaction multicomposants de Biginelli

Références : Xavier Bataille; Erwan Beauvineau, Actualité chimique, mai 2009, p.42-49

Réaction : formation de cycle, réaction multicomposantes, chimie « verte »



Techniques : synthèse micro-onde, filtration/lavage, CCM, recristallisation

Durée : 1-2h

Données sur les réactifs :

Réactifs	M (g.mol ⁻¹)	Eq	d	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Sécurité
Urée	60,06	1		132-135		-
Acétoacétate d'éthyle	130,14	1.52 eq.	1.029	-	181	-
Benzaldehyde	106.12	1 eq.	1.044		178	H : 302 ; 312 ; 315 ; 319 ; 335 ; 412 P : 261 ; 273 ; 301 ; 312 ; 302 ; 352 ; 304 ; 340 ; 312 ; 305 ; 351 ; 338

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter :

- 750 mg d'urée
- 1,3 mL de benzaldehyde
- 2,4 mL d'acétoacétate d'éthyle
- 7 mL d'EtOH
- environ 10 gouttes de HCl à 12 M (où 37%)

Recouvrir l'erlenmeyer avec un entonnoir, et le mettre au micro-onde SANS agitateur magnétique. Régler le micro-onde à 800 W et chauffer 4*20 s. Entre chaque chauffage, agiter et remettre de l'éthanol si besoin (attention l'erlenmeyer peut être chaud). Veiller à bien suspendre le solide entre chaque chauffage afin d'éviter qu'il colle au fond de l'erlenmeyer.

Récupérer le solide obtenu par essorage en ajoutant si besoin le minimum d'EtOH froid, puis laver le solide à l'EtOH froid. Recristalliser si besoin le produit dans l'EtOH (environ 20 mL pour 1 g de brut).

Remarque protocole :

La recristallisation n'est peut-être pas nécessaire, vérifier la température de fusion avant de la faire.

Analyses du produit obtenu :

- **CCM** réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (2/8)
- **RMN** : dans DMSO assez concluante, on retrouve les signaux du produit.
- **Point de fusion** : ($T_{f \text{ référence}} = 206-207 \text{ °C}$)

Questions :

- a) Quelle est l'intérêt d'une réaction multicomposants ?
- b) Commenter cette réaction en terme de chimie verte.
- c) Quels sont les intérêts d'un chauffage au micro-onde ?
- d) Pourquoi utilise-t-on de l'éthanol comme solvant ?