

**TRAVAUX PRATIQUES DE  
CHIMIE ORGANIQUE**

**Troisième Série**

**I- CREATION DE LIAISON C-C**

**II- REACTION MULTICOMPOSANTS DE BIGINELLI**

**III- AMENAGEMENT FONCTIONNEL ET ACTIVATION DE FONCTION**

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| ROTATION DES MANIPULATIONS   | 3         |
| RECOMMANDATIONS GENERALES  | 3         |
| RISQUES CHIMIQUES  | 4         |
| <br>   |           |
| <b>I- CREATION DE LIAISON C-C</b>                                      |           |
| <b>I-A Préparation et réactivité d'un halogénure d'organomagnésium</b> | <b>9</b>  |
| I.A.1 Préparation du bromure de pentylmagnésium                        | 9         |
| I.A.2 Dosage du bromure de pentylmagnésium                             | 11        |
| I.A.3 Addition nucléophile   | 13        |
| <br>   |           |
| <b>I-B Couplage de Suzuki</b>  | <b>15</b> |
| <br>   |           |
| <b>II- REACTION MULTICOMPOSANTS DE BIGINELLI</b>                       | <b>18</b> |
| <br>   |           |
| <b>III- AMENAGEMENT FONCTIONNEL ET ACTIVATION DE FONCTION</b>          | <b>20</b> |
| III.A Réaction de Baeyer-Villiger                                      | 20        |
| III.B Tosylation du citronellool                                       | 8         |

# ROTATION DES MANIPULATIONS

Pour que vous puissiez voir un maximum de manipulations et optimiser ainsi le temps passé en TP, les binômes sont regroupés par paire/trio pour réaliser l'ensemble du I, du II ou du III par séance. Il vous faut donc préparer l'ensemble d'une manipulation et expliquer les parties que vous aurez réalisées aux autres binômes et réciproquement. Les manipulations entrant facilement dans les 4 heures de TP, des mini-montages seront également réalisés.

| Date                       | Manipulation IA                    | Manipulation IB        | Manipulation II | Manipulation IIIA | Manipulation IIIB |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Mercredi<br>04<br>novembre | Estelle/Luc P/<br>Timothée/Gabriel | Axel/Gaëtan            | Luc G/Gaëtan    | Paul-Emile/Lisa   | Maxime/Naia       |
| Jeudi 12<br>novembre       | Axel/Luc G/Lisa/Naia               | Estelle/Paul-<br>Emile | Luc P/Maxime    | Timothée/Gaëtan   | Gabriel/Gaëtan    |
| Mercredi<br>18<br>novembre | Paul-<br>Emile/Maxime/Gaëtan       | Naia/Timothée          | Lisa/Gabriel    | Estelle/Axel      | Luc P/Luc G       |

## RECOMMANDATIONS GENERALES

Nous souhaitons attirer votre attention sur plusieurs points concernant la sécurité au laboratoire :

- Toute personne pénétrant dans le laboratoire doit porter une **blouse** et des **lunettes de sécurité**. *Le port des lentilles de contact est interdit.*
- Les produits et les solvants toxiques doivent être manipulés dans une **hotte ventilée**, avec des gants. Les chaussures doivent être fermées et les jambes couvertes (pas de shorts ou jupes courtes qui exposent les jambes aux projections éventuelles).
- En cas de brûlure par acide ou base, aller rapidement sous le robinet ou la douche et laver à grande eau ; faire prévenir l'enseignant en même temps.
- Les quantités de produits indiquées dans les modes opératoires de la littérature ne sont pas toujours appropriées. Il faut donc les adapter en fonction des méthodes d'analyse et de purification choisies. En fin de manipulation il faut prévoir environ :
  - 10 g de liquide pour une distillation,
  - 5 g de solide pour une recristallisation,
  - moins d'1 g de produit pour une méthode analytique (CPV, CCM, ...).

Nous ne demandons pas de compte-rendu à la fin des travaux pratiques. Cependant, nous vous conseillons vivement d'en rédiger un pour vous-même, contenant notamment les réponses aux questions posées dans cet énoncé.

## RISQUES CHIMIQUES

Pour chaque réactif utilisé dans les différentes manipulations proposées, les codes correspondants aux phrases de risque et de sécurité (H/P : classification actuelle, R/S : classification antérieure à 2010) ont été indiqués. Il est vivement conseillé, avant chaque manipulation, de regarder la signification de ces codes en se reportant aux phrases H et P répertoriées ci-dessous.

### Liste détaillée des codes et phrases de danger H

|   |   |
|---|---|
| <p><b>Mentions de danger relatives aux dangers physiques</b></p> <p><b>H200</b> : Explosif instable.<br/> <b>H201</b> : Explosif ; danger d'explosion en masse.<br/> <b>H202</b> : Explosif ; danger sérieux de projection.<br/> <b>H203</b> : Explosif ; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection.<br/> <b>H204</b> : Danger d'incendie ou de projection.<br/> <b>H205</b> : Danger d'explosion en masse en cas d'incendie.<br/> <b>H220</b> : Gaz extrêmement inflammable.<br/> <b>H221</b> : Gaz inflammable.<br/> <b>H222</b> : Aérosol extrêmement inflammable.<br/> <b>H223</b> : Aérosol inflammable.<br/> <b>H224</b> : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.<br/> <b>H225</b> : Liquide et vapeurs très inflammables.<br/> <b>H226</b> : Liquide et vapeurs inflammables.<br/> <b>H228</b> : Matière solide inflammable.<br/> <b>H240</b> : Peut exploser sous l'effet de la chaleur.<br/> <b>H241</b> : Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur.<br/> <b>H242</b> : Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur.<br/> <b>H250</b> : S'enflamme spontanément au contact de l'air.<br/> <b>H251</b> : Matière auto-échauffante ; peut s'enflammer.<br/> <b>H252</b> : Matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer.<br/> <b>H260</b> : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.<br/> <b>H261</b> : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables.<br/> <b>H270</b> : Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant.<br/> <b>H271</b> : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant.<br/> <b>H272</b> : Peut aggraver un incendie ; comburant.<br/> <b>H280</b> : Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l'effet de la chaleur.<br/> <b>H281</b> : Contient un gaz réfrigéré ; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.<br/> <b>H290</b> : Peut être corrosif pour les métaux.</p> <p><b>Mentions de danger relatives aux dangers pour la santé</b></p> | <p><b>H350i</b> : Peut provoquer le cancer par inhalation.<br/> <b>H360F</b> : Peut nuire à la fertilité.<br/> <b>H360D</b> : Peut nuire au fœtus.<br/> <b>H361f</b> : Susceptible de nuire à la fertilité.<br/> <b>H361d</b> : Susceptible de nuire au fœtus.<br/> <b>H360FD</b> : Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.<br/> <b>H361fd</b> : Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.<br/> <b>H360Fd</b> : Peut nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.<br/> <b>H360Df</b> : Peut nuire au fœtus. Susceptible de nuire à la fertilité.</p> <p><b>Mentions de danger relatives aux dangers pour l'environnement</b></p> <p><b>H400</b> : Très toxique pour les organismes aquatiques.<br/> <b>H410</b> : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.<br/> <b>H411</b> : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.<br/> <b>H412</b> : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.<br/> <b>H413</b> : Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.</p> <p><b>INFORMATIONS ADDITIONNELLES SUR LES DANGERS</b></p> <p><b>Propriétés physiques</b><br/> <b>EUH 001</b> : Explosif à l'état sec.<br/> <b>EUH 006</b> : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.<br/> <b>EUH 014</b> : Réagit violemment au contact de l'eau.<br/> <b>EUH 018</b> : Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.<br/> <b>EUH 019</b> : Peut former des peroxydes explosifs.<br/> <b>EUH 044</b> : Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.</p> <p><b>Propriétés sanitaires</b><br/> <b>EUH 029</b> : Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.<br/> <b>EUH 031</b> : Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.</p> |
|---|---|

**H300** : Mortel en cas d'ingestion.  
**H301** : Toxique en cas d'ingestion.  
**H302** : Nocif en cas d'ingestion.  
**H304** : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.  
**H310** : Mortel par contact cutané.  
**H311** : Toxique par contact cutané.  
**H312** : Nocif par contact cutané.  
**H314** : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.  
**H315** : Provoque une irritation cutanée.  
**H317** : Peut provoquer une allergie cutanée.  
**H318** : Provoque des lésions oculaires graves.  
**H319** : Provoque une sévère irritation des yeux.  
**H330** : Mortel par inhalation.  
**H331** : Toxique par inhalation.  
**H332** : Nocif par inhalation.  
**H334** : Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.  
**H335** : Peut irriter les voies respiratoires.  
**H336** : Peut provoquer somnolence ou vertiges.  
**H340** : Peut induire des anomalies génétiques.  
**H341** : Susceptible d'induire des anomalies génétiques.  
**H350** : Peut provoquer le cancer.  
**H351** : Susceptible de provoquer le cancer.  
**H360** : Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.  
**H361** : Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.  
**H362** : Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.  
**H370** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.  
**H371** : Risque présumé d'effets graves pour les organes.  
**H372** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.  
**H373** : Risque présumé d'effets graves pour les organes.

**EUH 032** : Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.  
**EUH 066** : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.  
**EUH 070** : Toxique par contact oculaire.  
**EUH 071** : Corrosif pour les voies respiratoires.

#### **Propriétés environnementales**

**EUH 059** : Dangereux pour la couche d'ozone.  
**EUH 201** : Contient du plomb. Ne pas utiliser sur les objets susceptibles d'être mâchés ou sucés par des enfants.  
**EUH 201A** : Attention! Contient du plomb.  
**EUH 202** : Cyanoacrylate. Danger. Colle à la peau et aux yeux en quelques secondes. À conserver hors de portée des enfants.  
**EUH 203** : Contient du chrome (VI). Peut déclencher une réaction allergique.  
**EUH 204** : Contient des isocyanates. Peut produire une réaction allergique.  
**EUH 205** : Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique.  
**EUH 206** : Attention! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits. Peut libérer des gaz dangereux (chlore).  
**EUH 207** : Attention! Contient du cadmium. Des fumées dangereuses se développent pendant l'utilisation. Voir les informations fournies par le fabricant. Respectez les consignes de sécurité.  
**EUH 209** : Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation.  
**EUH 209A** : Peut devenir inflammable en cours d'utilisation.  
**EUH 210** : Fiche de données de sécurité disponible sur demande.  
**EUH 401** : Respectez les instructions d'utilisation pour éviter les risques pour la santé humaine et l'environnement.

## Liste détaillée des codes et phrases de prudence P

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Prévention</b></p> <p><b>P101</b> : En cas de consultation d'un médecin, garder à disposition le récipient ou l'étiquette.</p> <p><b>P102</b> : Tenir hors de portée des enfants.</p> <p><b>P103</b> : Lire l'étiquette avant utilisation.</p> <p><b>P201</b> : Se procurer les instructions avant l'utilisation (explosibles, mutagénicité, toxicité...).</p> <p><b>P202</b> : Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité (explosibles, mutagénicité, toxicité...).</p> <p><b>P210</b> : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer.</p> <p><b>P220</b> : Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.</p> <p><b>P221</b> : Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles.</p> <p><b>P222</b> : Ne pas laisser au contact de l'air.</p> <p><b>P223</b> : Éviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée.</p> <p><b>P230</b> : Maintenir humidifié avec...</p> <p><b>P231</b> : Manipuler sous gaz inerte.</p> <p><b>P232</b> : Protéger de l'humidité.</p> <p><b>P233</b> : Maintenir le récipient fermé de manière étanche.</p> <p><b>P234</b> : Conserver uniquement dans le récipient d'origine.</p> <p><b>P235</b> : Tenir au frais.</p> <p><b>P240</b> : Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.</p> <p><b>P241</b> : Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant.</p> <p><b>P242</b> : Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.</p> <p><b>P243</b> : Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.</p> <p><b>P244</b> : S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction.</p> <p><b>P250</b> : Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements.</p> <p><b>P251</b> : Récipient sous pression : ne pas perforer, ni brûler, même après usage.</p> <p><b>P260</b> : Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.</p> <p><b>P261</b> : Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.</p> <p><b>P262</b> : Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements.</p> <p><b>P263</b> : Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement.</p> <p><b>P264</b> : Se laver... soigneusement après manipulation.</p> <p><b>P270</b> : Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant le produit.</p> <p><b>P271</b> : Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.</p> | <p><b>P310</b> : Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin</p> <p><b>P311</b> : Appeler un centre antipoison ou un médecin</p> <p><b>P312</b> : Appeler un centre antipoison ou un médecin en cas de malaise</p> <p><b>P313</b> : Consulter un médecin</p> <p><b>P314</b> : Consulter un médecin en cas de malaise</p> <p><b>P315</b> : Consulter immédiatement un médecin</p> <p><b>P320</b> : Un traitement spécifique est urgent</p> <p><b>P321</b> : Traitement spécifique</p> <p><b>P322</b> : Mesures spécifiques</p> <p><b>P330</b> : Rincer la bouche</p> <p><b>P331</b> : NE PAS faire vomir</p> <p><b>P332</b> : En cas d'irritation :</p> <p><b>P333</b> : En cas d'irritation ou d'éruption cutanée :</p> <p><b>P334</b> : Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide :</p> <p><b>P335</b> : Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau</p> <p><b>P336</b> : Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones</p> <p><b>P337</b> : Si l'irritation oculaire persiste :</p> <p><b>P338</b> : Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p> <p><b>P340</b> : Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer</p> <p><b>P341</b> : S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer</p> <p><b>P342</b> : En cas de symptômes respiratoires :</p> <p><b>P350</b> : Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon</p> <p><b>P351</b> : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes</p> <p><b>P352</b> : Laver abondamment à l'eau et au savon</p> <p><b>P353</b> : Rincer la peau à l'eau/se doucher</p> <p><b>P360</b> : Rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau la peau et les vêtements contaminés avant de les enlever</p> <p><b>P362</b> : Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation</p> <p><b>P363</b> : Laver les vêtements contaminés avant réutilisation</p> <p><b>P370</b> : En cas d'incendie :</p> <p><b>P371</b> : En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités :</p> <p><b>P372</b> : Risque d'explosion en cas d'incendie</p> <p><b>P373</b> : NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs</p> <p><b>P374</b> : Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales</p> <p><b>P375</b> : Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion</p> <p><b>P376</b> : Obturer la fuite si cela peut se faire sans danger</p> |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| <p><b>P272</b> : Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail.</p> <p><b>P273</b> : Eviter le rejet dans l'environnement.</p> <p><b>P280</b> : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.</p> <p><b>P281</b> : Utiliser l'équipement de protection individuel requis.</p> <p><b>P282</b> : Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection des yeux/du visage.</p> <p><b>P283</b> : Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.</p> <p><b>P284</b> : Porter un équipement de protection respiratoire.</p> <p><b>P285</b> : Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.</p> <p><b>P231+P232</b> : Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité.</p> <p><b>P235+P410</b> : Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire.</p> <p><b>Intervention</b></p> <p><b>P301</b> : En cas d'ingestion :</p> <p><b>P302</b> : En cas de contact avec la peau :</p> <p><b>P303</b> : En cas de contact avec la peau (ou les cheveux) :</p> <p><b>P304</b> : En cas d'inhalation :</p> <p><b>P305</b> : En cas de contact avec les yeux :</p> <p><b>P306</b> : En cas de contact avec les lentilles :</p> <p><b>P307</b> : En cas d'exposition :</p> <p><b>P308</b> : En cas d'exposition prouvée ou suspectée :</p> <p><b>P309</b> : En cas d'exposition ou d'un malaise</p> | <p><b>P377</b> : Fuite de gaz enflammé : ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger</p> <p><b>P378</b> : Utiliser... pour l'extinction</p> <p><b>P380</b> : Évacuer la zone</p> <p><b>P381</b> : Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger</p> <p><b>P390</b> : Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants</p> <p><b>P391</b> : Recueillir le produit répandu</p> <p><b>Stockage</b></p> <p><b>P401</b> : Stocker...</p> <p><b>P402</b> : Stocker dans un endroit sec</p> <p><b>P403</b> : Stocker dans un endroit bien ventilé</p> <p><b>P404</b> : Stocker dans un récipient fermé</p> <p><b>P405</b> : Garder sous clef</p> <p><b>P406</b> : Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en... avec doublure intérieure résistant à la corrosion</p> <p><b>P407</b> : Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes</p> <p><b>P410</b> : Protéger du rayonnement solaire</p> <p><b>P411</b> : Stocker à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F</p> <p><b>P412</b> : Ne pas exposer à une température supérieure à 50°C/122°F</p> <p><b>P413</b> : Stocker les quantités en vrac de plus de... kg/... lb à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F</p> <p><b>P420</b> : Stocker à l'écart des autres matières</p> <p><b>P422</b> : Stocker le contenu sous...</p> <p><b>Elimination</b></p> <p><b>P501</b> : Éliminer le contenu/récipient dans...</p> |
|--|---|

## Etiquetage et classifications actuels

|   |   |   |
|---|---|---|
|    | <br>F - Facilement inflammable           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Brûle facilement ou très facilement !</b><br/><i>Tenir éloigné de toute étincelle ou source de chaleur et des produits comburants.</i></li> </ul> |
|    | <br>O - Comburant                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Fait brûler les autres substances !</b><br/><i>Tenir éloigné de toute étincelle ou source de chaleur et des produits combustibles.</i></li> </ul> |
|    | <br>T - Toxique                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Poison mortel !</b><br/><i>Ne pas toucher sauf nécessité. Manipuler avec précautions, toujours porter des gants.</i></li> </ul>                   |
|  | <br>N - Dangereux pour l'environnement | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Tue les animaux et les plantes !</b><br/><i>Ne pas jeter dans les égouts, récupérer dans un récipient spécial après utilisation.</i></li> </ul>   |
|  | <br>Xi - Nocif                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Dangereux en cas de contact !</b><br/><i>Manipuler avec précautions, bien se laver les mains par la suite.</i></li> </ul>                         |
|  |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Récipient contenant un gaz sous pression !</b><br/><i>Manipuler avec précautions.</i></li> </ul>  |
|  |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Dangereux pour la santé !</b><br/><i>Manipuler avec précautions, bien se laver les mains par la suite.</i></li> </ul>                             |

# Manipulations IA : Préparation et réactivité d'un halogénure d'organomagnésium

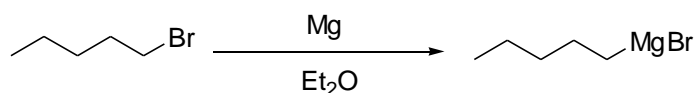
Chacun des élèves réalise le I.A ; l'un utilise le bromure de pentylmagnésium pour le doser (I.B) et l'autre pour réaliser une addition nucléophile (I.C).

## I.A.1- Préparation du bromure de pentylmagnésium

### Références :

- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale, E. Martinand-Lurin et R. Grüber, P. 419 (543.078/MART)
- JCE 1986 p.92, Mushroom Odors : Student synthesis of the odoriferous compounds of the Matsutake mushroom, W. F. Wood and M. Fesler.

**Réaction :** Synthèse d'un organomagnésien



**Technique :** manipulation délicate des organomagnésiens

**Caractérisation :** dosage (cf. Partie I.A.2)

**Durée :** 1h

**Données sur les réactifs :**

| Réactifs       | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | éq. | d    | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité                               |
|----------------|--------------------------|-----|------|------------------------------|---------------------|----------------------|--|
| 1-bromopentane | 151,05                   | 1   | 1,22 | 1,444                        | -95                 | 130                  | H 226 315 303 401 411<br>P 261 280 273 |
| Magnésium      | 24,31                    | 1   | 1,74 | -                            | 648                 | 1090                 | H 228 261<br>P 210 231+232 422         |

### Mode opératoire :

Dans un ballon tricol sec de 250 mL équipé d'un réfrigérant muni d'une garde à CaCl<sub>2</sub>, d'une ampoule de coulée isobare, d'un bouchon septum et d'un barreau aimanté, introduire 0,8 g (32,9 mmol) de magnésium finement broyé et 10 mL d'éther diéthylique anhydre (1).

Introduire dans l'ampoule de coulée une solution de 1-bromopentane (4 mL, 32,3 mmol) dans 10 mL d'éther diéthylique anhydre. Environ 1 à 2 mL de cette solution sont versés dans le ballon contenant le magnésium. On doit constater l'apparition d'un trouble ainsi qu'un échauffement du ballon qui traduisent le démarrage de la réaction (2). Ajouter alors goutte-à-goutte la solution de 1-bromopentane en adaptant le rythme de façon à maintenir un reflux modéré

dans le mélange réactionnel **(3)**. Une fois l'addition complète et le reflux terminé, maintenir l'agitation pendant 15 minutes supplémentaires. L'organomagnésien ainsi synthétisé peut être dosé (*Partie I.A.2*) et/ou être utilisé dans une réaction ultérieure (*Partie I.A.3*).

### Résultats :

Pour connaître la quantité d'organomagnésien formé, on procèdera au dosage de celui-ci.

### Remarques :

**(1)** La synthèse d'un organomagnésien nécessite des conditions très strictes de manipulation : il faut éviter au maximum la présence d'eau et de dioxygène qui entraîneraient sa destruction. Pour cela la verrerie utilisée est placée à l'étuve, les solvants sont anhydres et l'idéal est d'effectuer la synthèse sous atmosphère inerte en présence d'un flux d'azote ou d'argon. Ici, afin de diminuer le temps de la manipulation et au vu des rendements corrects obtenus, on se contente d'utiliser une garde à  $\text{CaCl}_2$  qui permet de limiter l'entrée de l'humidité de l'air dans le montage. Par contre, le dosage effectué dans la partie B sera réalisé sous atmosphère de  $\text{N}_2$ .

**(2)** Si au bout de quelques minutes la réaction n'a toujours pas démarré, on peut envisager une activation du métal par du diiode ou du 1,2-dibromoéthane.

On peut également commencer par additionner du dérivé halogéné non dilué ; l'éther est alors ajouté dans l'ampoule (attention aux densités) une fois que la réaction a démarré.

**(3)** Prévoir un bain d'eau glacée à proximité au cas où la réaction s'emballerait.

**(4) La clé de la réussite est dans le bon broyage du magnésium.**

### Caractéristiques du produit :

Les organomagnésiens correspondent à des intermédiaires de synthèse extrêmement importants et couramment utilisés en synthèse organique. Ils réagissent avec de nombreuses classes de composés, tels que les aldéhydes, les cétones, les esters, les nitriles ou encore les époxydes. Ils conduisent à la formation d'une grande variété de composés : des alcools primaires, secondaires et tertiaires, des cétones, des acides carboxyliques... Ils présentent aussi l'intérêt de permettre la création de liaisons simples C-C.

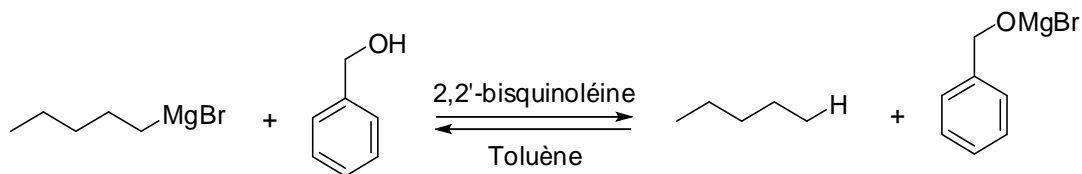
### Questions :

- Proposer un mécanisme pour la formation de l'organomagnésien.
- Quelles sont les espèces présentes dans la solution en fin de réaction ?
- Quel est le rôle de l'éther diéthylique ?
- Donner les équations-bilans correspondant à la réaction d'un organomagnésien avec l'eau et avec le dioxygène. Quelles autres réactions parasites sont envisageables ?
- Pourquoi ajoute-t-on le 1-bromopentane goutte à goutte ?
- Proposer un mécanisme d'activation par le diiode et par le 1,2-dibromoéthane.

## I.A.2- Dosage du bromure de pentylmagnésium

Référence : *Synthèse organique : une approche expérimentale*, A. Fuxa, p. 49 (547.078/FUXA)

Réaction : Réaction acido-basique, mise en évidence de la basicité des organomagnésiens



Technique : manipulation sous N<sub>2</sub>

Durée : 1h

Données sur les réactifs :

| Réactifs                   | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | d     | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité  |
|----------------------------|--------------------------|-------|------------------------------|---------------------|----------------------|---|
| Bromure de pentylmagnésium | 175,36                   | -     | -                            | -                   | -                    | H 224 261 302 314 336<br>P 210 231+232 261 280<br>305+351+338 422 |
| Alcool benzylique          | 108,14                   | 1,045 | 1,539                        | -16                 | 203                  | H 302 332<br>P 305+352+313  |
| Toluène                    | 92,14                    | 0,865 | 1,496                        | -93                 | 110                  | H225 304 315 336 361d 373<br>P210 261 281 301+310 331             |
| 2,2'-bisquinoléine         | 256,30                   | -     | -                            | 193-196             | -                    |   |

Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, maintenu sous atmosphère de diazote (1), et surmonté d'une burette graduée de 25 mL contenant une solution à 0,1 M d'alcool benzylique dans le toluène anhydre, introduire 10 mL d'éther diéthylique anhydre (2) et une pointe de spatule de 2,2'-bisquinoléine. Ajouter quelques gouttes de la solution à titrer jusqu'à persistance de la coloration rose (3). Additionner goutte-à-goutte la solution d'alcool benzylique jusqu'à décoloration. Noter le volume ajouté V<sub>0</sub>.

Introduire à l'aide d'une seringue 1,0 mL de la solution à titrer et ajouter la solution d'alcool benzylique jusqu'à une nouvelle décoloration. Noter le volume total ajouté V<sub>1</sub>.

Résultat :

La concentration en organomagnésien est donnée par la relation  $(V_1 - V_0) \times 0,1$  si les volumes sont exprimés en mL.

### Remarques :

(1) Le ballon tricol est fermé par deux bouchons à jupe rabattable : dans l'un, on plante un ballon de baudruche rempli de  $N_2$ , l'autre sert à ajouter l'organomagnésien *via* une seringue. La burette est fixée au-dessus du ballon et plongera dans le ballon à travers un bouchon à trou.

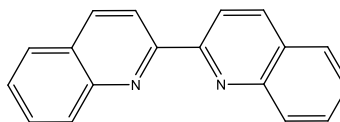
(2) L'éther diéthylique est prélevé à la seringue sous atmosphère de diazote.

(3) Le flux d'azote peut entraîner une décoloration (traces d'eau ?) ; il faut se placer sous atmosphère fermée d'azote.

### Principe du dosage :

Ce dosage illustre la forte basicité des organomagnésiens. Le pKa du couple ( $RH$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $X^-$  /  $RMgX$ ) est aux alentours de 50. Le dosage réalisé ici est un dosage acido-basique colorimétrique. L'indicateur coloré utilisé est la 2,2'-bisquinoléine. Sa structure est présentée ci-dessous.

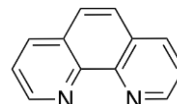
**Structure de la 2,2'-bisquinoléine**



Le réactif de Grignard forme un complexe coloré avec la 2,2'-bisquinoléine. En ajoutant l'alcool benzylique, on détruit l'organomagnésien et la couleur due au complexe disparaît.

On réalise d'abord un "blanc" en ajoutant quelques gouttes de la solution à titrer jusqu'à persistance de la coloration pour détruire les traces d'eau présente dans l'éther.

La méthode décrite ici peut également être utilisée pour doser les organolithiens. Dans ce cas, l'indicateur coloré utilisé est l'orthophénanthroline.



### Questions :

- Justifier l'origine de la couleur du complexe ?
- Ce dosage est-il applicable à d'autres organométalliques ? Si oui, lesquels ?
- Justifier l'intérêt d'un tel dosage.
- Quelles sont les conditions pour qu'une réaction soit exploitée dans un dosage ?

### Bibliographie supplémentaire :

- BUP 629 (1), Jean-Pierre Foulon, pp.363-369

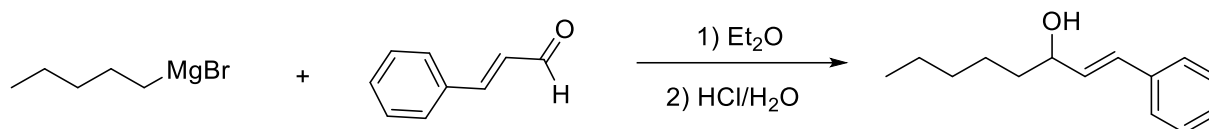
## I.A.3- Addition nucléophile de l'organomagnésien

### Références:

- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale, E. Martinand-Lurin et R. Grüber, P. 419 (543.078/MART)
- JCE 1986 p.92, Mushroom Odors : Student synthesis of the odoriferous compounds of the Matsutake mushroom, W. F. Wood and M. Fesler.

**ATTENTION ! Vous n'aurez pas le droit à l'acroléine en montage à l'oral donc vous pouvez suivre le protocole du Martinand-Lurin mais en changeant l'électrophile !**

**Réaction :** Addition nucléophile d'un organomagnésien sur une cétone ou un  $\alpha$ -éнал



**Mécanisme :** addition nucléophile sur une cétone ou addition 1,2 sur un dérivé carbonylé

**Techniques :** suivi par CCM, extraction/lavages dans l'ampoule à décanter, évaporation à l'évaporateur rotatif,

**Caractérisations :** IR, RMN, point de fusion

**Durée :** 1h30

**Données sur les réactifs :**

| Réactifs                   | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | Eq   | d    | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité   |
|----------------------------|--------------------------|------|------|---------------------|----------------------|--|
| Bromure de pentylmagnésium | 175,36                   | 1    | -    | -                   | -                    | H 224 261 302 314 336<br>P 210 231+232 261 280<br>305+351+338 422    |
| Cinnamaldéhyde             | 132,16                   | 0,95 | 1,05 | -9                  | 250                  | H 315 317 319 335<br>P261 264 260 280<br>304+340+312 333+313 337+313 |

**Remarque :** le bromure de pentylmagnésium est commercial ; si la préparation de l'organomagnésien ne présente pas d'intérêt pour le montage, pensez à utiliser ce réactif (après l'avoir dosé), ce qui vous fera gagner un temps précieux.

**Mode opératoire :**

Le ballon contenant l'organomagnésien synthétisé précédemment est placé dans un bain de glace. Une fois le mélange réactionnel refroidi, on ajoute goutte-à-goutte une solution de de

cinnamaldéhyde (30,0 mmol ou léger défaut par rapport à l'organomagnésien selon le résultat trouvé au dosage) dans 10 mL d'éther diéthylique (**attention, la réaction est très exothermique**).

Une fois l'addition terminée, on agite le mélange réactionnel pendant 10 minutes supplémentaires et on ajoute (avec précaution) au mélange réactionnel environ 40 mL d'une solution 2 M d'HCl (jusqu'à dissolution totale des sels formés) **(1)**. L'ajout se fera par l'ampoule de coulée.

La phase étherée est séparée au moyen d'une ampoule à décanter, traitée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium. L'éther diéthylique est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

### Résultats :

L'alcool obtenu devrait être un solide.

### Analyses du produit obtenu :

- **CCM réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2)** peu convaincante, à réaliser tout de même car les CCM sont une priorité.
- **IR** : Parfait : apparition d'une bande de vibration d'élongation de la liaison O-H et disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O. Ce qui prouve qu'il n'y a plus de réactif et qu'on a bien uniquement une régiosélectivité de l'attaque en 1,2.
- **RMN** : Bien : on retrouve tous les pics caractéristiques du produit mais il reste de nombreux pics aliphatiques témoins de la présence de pentane dans le milieu.
- Indice de réfraction ou point de fusion ?

### Remarques :

**(1)** Si tous les sels ne sont pas dissous avec le volume indiqué, terminez l'hydrolyse par l'ajout de quelques mL d'HCl concentré.

**(2)** Attention à l'hydrolyse acide, se mettre dans un bain de glace et y aller doucement !

### Caractéristiques de la réaction :

Les organomagnésiens s'additionnent préférentiellement sur un  $\alpha$ -éanal au niveau du groupement carbonyle (addition 1,2) et non au niveau de la double liaison C=C (addition 1,4). Les organomagnésiens sont en effet des "bases dures" : ils réagissent donc au niveau du groupement carbonyle qui constitue un site "acide dur".

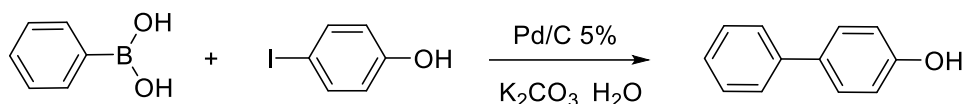
### Questions :

- a) A quoi sert l'ajout d'HCl ? Donner les équations-bilans correspondantes.
- b) Comment vérifier la régiosélectivité ?
- c) Interpréter les principales bandes observées sur les spectres IR du produit et des réactifs.

# Manipulations IB : Couplage de Suzuki

Référence : Martinand-Lurin, Grüber n°37

Réactions : formation de liaisons C-C, catalyse organométallique



Techniques : reflux, essorage, filtration, recristallisation

Caractérisations : point de fusion, suivi CCM

Durée : 2 h

Données sur les réactifs :

| Réactifs                   | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | éq    | d | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité                                       |
|----------------------------|--------------------------|-------|---|---------------------|----------------------|--|
| Acide phénylboronique      | 121,93                   | 1,1   | - | 216                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 304+340 305+351+338 |
| 4-iodophénol               | 220,01                   | 1,0   | - | 92                  | -                    | H 302 312 314<br>P 280 305+351+338 310         |
| Carbonate de potassium     | 138,21                   | 3,1   | - | 891                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 305+351+338         |
| Palladium sur charbon à 5% | -                        | 0,003 | - | -                   | -                    | -  |

Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 50 mL, introduire 250 mg d'acide phénylboronique, 450 mg de 4-iodophénol, 850 mg de carbonate de potassium **(1)** et 20 mL d'eau distillée. Agiter le mélange puis ajouter 12 mg de palladium sur charbon à 5%. Porter le mélange réactionnel au reflux pendant 30 minutes. Contrôler l'avancement de la réaction par chromatographie sur couche mince (éluant cyclohexane/EtOAc : 8/2). Une fois le 4-iodophénol entièrement consommé (~1h), laisser revenir le mélange réactionnel à température ambiante.

Afin de faire précipiter le produit de couplage, ajouter 4-5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L<sup>-1</sup> (vérifier l'acidité du milieu avec du papier pH) **(2)**. Essorer le précipité sur Büchner **(3)** puis dissoudre le solide obtenu dans 7 mL d'éthanol à 95%. Filtrer sur papier plissé le palladium sur charbon insoluble dans l'éthanol **(4)**. Ajouter 15 mL d'eau distillée au filtrat puis essorer sur Büchner le précipité formé puis le sécher à l'étuve.

Réaliser un spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit obtenu.

**Résultats** : Le 4-phénylphénol ( $M = 170,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est un solide blanc ( $r = 71\%$ )

**Analyses du produit obtenu** :

**CCM réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2)** peu convaincante car le produit et le réactif ont des  $R_f$  très proches ( $R_f(4\text{-iodophénol}) = 0,46$ ,  $R_f(4\text{-phénylphénol}) = 0,56$ )

- **CCM** : réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2) peu convaincante car le produit et le réactif ont des  $R_f$  très proches ( $R_f(4\text{-iodophénol}) = 0,46$ ,  $R_f(4\text{-phénylphénol}) = 0,56$ )
- **IR** : idem, n'apporte pas d'informations particulières
- **RMN** : Bien : on retrouve tous les pics caractéristiques du produit.

**Point de fusion** : caractéristique du produit ( $166^\circ\text{C}$  tabulé pour le 4-phénylphénol)

**Remarques** :

- (1) La réaction mise en jeu nécessite trois équivalents de carbonate de potassium : un équivalent pour former le 4-iodophénolate, un équivalent pour la transmétallation et un équivalent pour la formation du boronate.
- (2) La vérification du pH s'effectue avec une baguette de verre et un minimum de papier pH !
- (3) Mettre un papier filtre sur le Büchner pour ne pas le contaminer avec le palladium sur charbon.
- (4) Faire sécher le catalyseur et si le temps, relancer une réaction avec le catalyseur récupéré.
- (5) Attention à prendre un ballon assez grand au départ pour pouvoir ajouter de l'eau en cas de trop grande prise en masse du composé.
- (6) Attention à bien mettre la solution dans un bain eau/glacé lors de l'ajout de l'acide et y aller doucement (fort dégagement de  $\text{CO}_2$ ).
- (7) Pour gagner du temps dans les filtrations, vous pouvez effectuer une première filtration sur Büchner puis dissoudre le produit dans l'éthanol directement dans le Büchner en changement de fiole à vide pour le filtrer dans la foulée. Si un peu de Pd passe le filtre, faire une nouvelle filtration sur Buchner avec un peu de Célite.

**Caractéristiques de la réaction de couplage mise en jeu** :

Cette réaction de Suzuki s'inscrit dans le concept de chimie verte. En effet, la réaction se déroule dans l'eau et la base utilisée est un composé inorganique respectueux de l'environnement. La formation de la liaison C-C se fait via une réaction mettant en jeu un catalyseur à base de palladium (Pd/C) relativement peu onéreux, facile à récupérer et sans phosphine, ligand toxique pour l'environnement. Ce catalyseur peut être réutilisé jusqu'à cinq fois sans perte d'efficacité.

**Questions :**

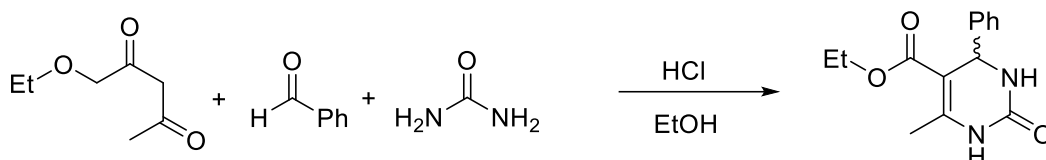
- a) Pourquoi est-il nécessaire d'acidifier le milieu en fin de réaction ?
- b) Quelle est l'espèce catalytiquement active ?
- c) Dessiner le cycle catalytique en nommant les différentes étapes mises en jeu et en calculant le DO du palladium et le nombre d'électrons du complexe aux différentes étapes.
- d) Quelles sont les étapes renversables ou non ? Justifiez.
- e) Quelle est la force motrice de cette réaction ?
- f) Citez d'autres catalyses organométalliques existantes ? Quelles sont leur particularité ?
- g) Commentez l'éluant utilisé. Est-il adéquat pour suivre de cette réaction ?
- h) Quel est le degré d'oxydation du bore dans cette réaction ? Connaissez-vous d'autres composés du bore ?

# Manipulations II : Réaction multicomposants de Biginelli

## Références :

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

**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 <sup>-1</sup> ) | Eq       | d     | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°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                  | H302 + H312 - H315<br>P264 - P270 - P280 - P301 +<br>P312 + P330 - P302 + P352 +<br>P312 - P501 |

## 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'erenmeyer 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'erenmeyer peut être chaud).

Récupérer le solide obtenu par essorage en ajoutant si besoin le minimum d'EtOH froid, puis laver le solide à l'EtOH froid. Recristalliser 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 :**

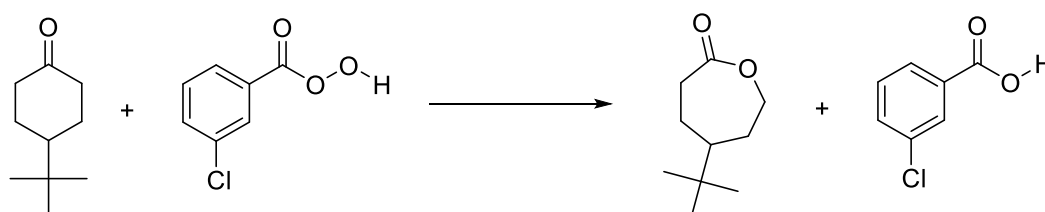
- **CCM réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (2/8)**
- **IR :**
- **RMN :**
- **Point de fusion :** ( $T_{f\text{ référence}} = 206-207\text{ °C}$ )

# Manipulations III : Aménagement fonctionnel et activation de fonction

## III.A – Lactonisation de Baeyer-Villiger

Référence : *JCE 2005 p.1837, A solvent-free Baeyer-Villiger Lactonization for the undergraduate organic laboratory : Synthesis of  $\gamma$ -*t*-butyl- $\epsilon$ -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<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | éq | T <sub>f</sub><br>(°C) | T <sub>eb</sub><br>(°C) | Sécurité   |
|--|-----------------------------|----|------------------------|-------------------------|--|
| 4- <i>tert</i> -<br>butylcyclohexanone | 154,25                      | 1  | 47-50                  | 113-<br>116             | H 302 412<br>P 301+312+330                                   |
| m-CPBA                                 | 172,57                      | 2  | 69-71                  |                         | H242 315 317 319 335<br>P220 261 280 305+351+338 410 411+235 |

Mode opératoire :

To a flask was added 0.50 g (3.2 mmol) of 4-*tert*-butylcyclohexanone and 1.12 g (6.49 mmol) of *m*-chloroperoxybenzoic acid. A reflux condenser was immediately attached to the flask. 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 MgSO<sub>4</sub>, filtered into a round-bottomed flask, and the solvent removed by rotary

evaporation. The off-white residue was washed with a small quantity of cold pentane and collected by suction filtration. The  $\gamma$ -*t*-butyl- $\epsilon$ -caprolactone may be recrystallized from a minimal quantity of hot hexane.

**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.

**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.
- **RMN :** Très concluant avec un déblindage des protons du CH<sub>2</sub> en  $\alpha$  de l'oxygène de la lactone.
- **Point de fusion (après recri) :** ?

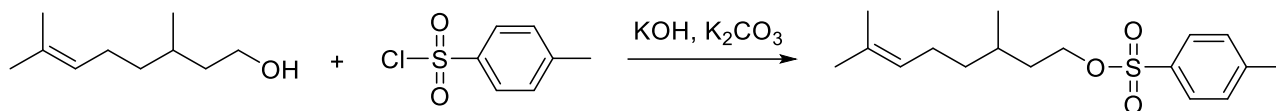
**Questions :**

- Donner le mécanisme de la réaction.
- Cette réaction peut-elle être régiosélective ?
- Donner d'autres utilités de l'acide *méta*-chloroperbenzoïque.
- Quels sont les risques d'utilisation de l'acide *méta*-chloroperbenzoïque ?

### III.B – Tosylation du citronellole

**Référence :** *JCE 2013 p.1231, A two-step synthesis of the laundry detergent perfume additive  $\beta$ -citronellyl tosylate, Cheryl M. Mascarenhas.*

**Réaction :**



**Techniques :** filtration, colonne, CCM

**Caractérisations :** CCM, IR, RMN

**Durée :** 1 h

**Données sur les réactifs :**

| Réactifs                       | M<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | Eq      | d     | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité                                   |
|--------------------------------|-----------------------------|---------|-------|---------------------|----------------------|--|
| citronellole                   | 156,3                       | 1       | 0,855 | -                   | -                    | H 315 317 319<br>P 280 305+351338          |
| Chlorure de tosylo             | 190,6                       | 2,9     | 1,11  | 67                  | 135                  | H 290 315 317 318<br>P 280 305+351+338+310 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,21                      | 3,55    | -     | -                   | -                    | H 315 319 335<br>P 305+351+338             |
| KOH                            | 56,11                       | 5,2+5,2 |       |                     |                      | H 290 302 314<br>P234+260+264+270+280      |

**Mode opératoire :**

Dans un mortier, placer 0,1 mL de citronellole (0,55 mmol) avec 160 mg de potasse (2,86 mmol) et broyer pendant 5 minutes. Ajouter 270 mg de carbonate de potassium (1,95 mmol) et broyer à nouveau. Ajouter 300 mg de chlorure de tosylo (1,58 mmol) et broyer pendant 5 minutes. Ajouter une seconde portion de potasse et broyer de nouveau.

Ajouter une pipette pasteur d'alcool tert-butyllique et mélanger.

Déposer le mélange sur une petite colonne chromatographique de silice et éluier avec de l'éther diéthylique. Récupérer la fraction de votre produit et évaporer le solvant.

**Remarque protocole :**

- Pour justifier le protocole, ne mettez qu'un équivalent de potasse en début de réaction. Le carbonate de potassium sert de support solide à la réaction.

- Le deuxième équivalent de potasse sert à neutraliser le chlorure de tosylate en excès.

#### **Analyses du produit obtenu :**

- **CCM réalisée avec comme éluant cyclohexane/AcOEt (8/2) :** très concluante ? (le produit révèle à l'UV mais l'alcool ne révèle qu'à l'acide phosphomolibdique).
- **IR :** plus de bande de vibration d'élongation de la liaison O-H
- **RMN :** Concluant et caractéristique du produit.
- **Point de fusion (après recristallisation) :** ?

#### **Questions :**

- A quoi sert la deuxième portion de potasse ajoutée ?
- Quel est le mécanisme de cette réaction ?
- Quel est l'intérêt de cette réaction ? Pourquoi s'agit-il d'une activation ?
- Proposer d'autres méthodes d'activation d'un alcool