

Transposition de Claisen

Annabelle Peyronnet

13 juin 2022

Manip possibles : extractions, lavage, indice de réfraction, IR, RMN

Biblio : Drouin p.215

Intérêt : *transposition, effet de solvant (faire avec un autre solvant non donneur de liaisons H pour comparer, cf questions, A lancer vite car 2h de chauffage !*

1 Protocole et théorie détaillée

Sécurité éthylène glycol néphrotoxique (toxique pour les reins)

Protocole Dans un tricol de 100 mL, ajouter une olive aimantée, 3,50 g d'éther d'allyle et de 4-tolyle = oxyde d'allyle et de phényle (3,57 mL), 20 mL d'éthylène glycol. Adapter un réfrigérant à eau, chauffer à 200°C pendant 2h. Revenir à T amb et ajouter un bain de glace.

Introduire 20 mL d'eau et 8 mL de soude à 10 mol/L dans le ballon (y aller doucement c'est très concentré, le faire dans bain de glace?). Transvaser dans une ampoule à décanter. Séparer phase organique et phase aqueuse et séparer (elle sera à jeter mais garder de côté si jamais) la phase organique. Extraire avec 8 mL n-pentane la phase aqueuse. (Enlever la phase organique comme dit plus haut).

Acidifier la phase aqueuse avec 18 mL d'acide chlorhydrique à 6 mol/L (revenir dans un erlen au cas où pour le faire, changement de couleur de jaune à blanc). Extraire ensuite 2 fois la phase aqueuse avec 10 mL de n-pentane. Réunir les phases organiques (pas la première et la deuxième mises à part) et les laver avec 8 mL de chlorure de sodium saturé, sécher sur MgSO_4 , filtrer sur coton, évaporer le solvant au rotavap.

Caractérisations : indice de réfraction (1,5310), IR, RMN

Théorie En chauffant on a le bilan ci dessous :

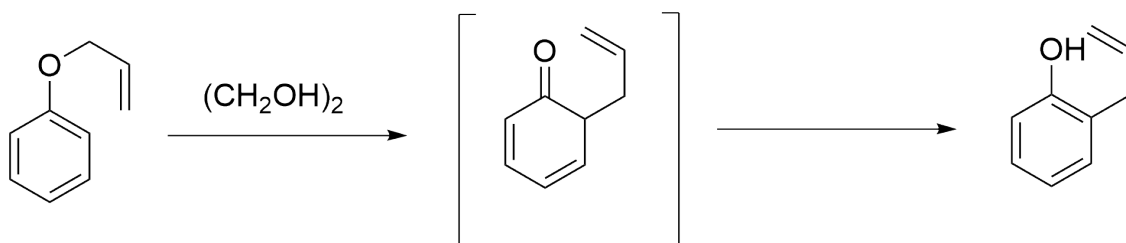


FIGURE 1 – Bilan de la réaction

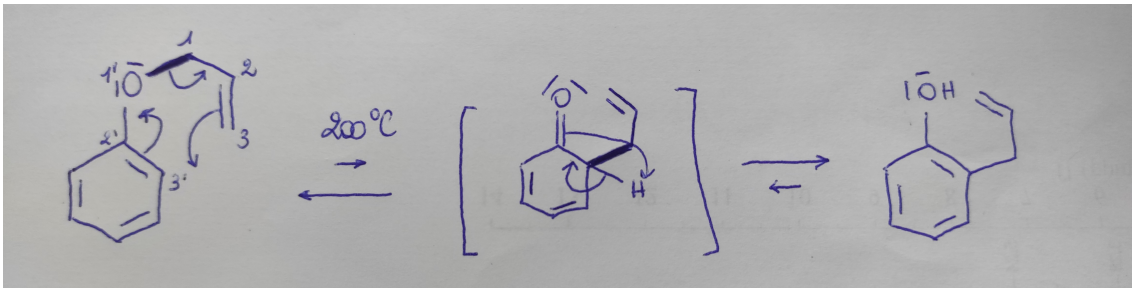


FIGURE 2 – Mécanisme (ne pas recopier les fleches de l'IR central, c'est un équilibre cétoénolique)

2 Questions typiques

Tout

- transposition de Claisen ? transposition sigmatropique [3,3] autorisée thermiquement
- choix du solvant ? l'état de transition est polaire, les solvants donneurs de liaisons H le stabilise et accélèrent donc la réaction. Ici le solvant peut donner deux liaisons H donc stabilise beaucoup.
- Utilité des traitements ? On commence par ajouter de la soude et de l'eau : déprotone le phénol (composé que l'on veut récupérer) qui passe en phase aqueuse (on l'isole du réactif qui reste en phase organique qu'on élimine). Ensuite on extrait la phase aqueuse avec du n-pentane pour éliminer le réactif restant et on dégage la phase organique. Puis on acidifie la phase aqueuse pour reformer le phénol, qui va passer en phase organique, on extrait la phase aqueuse pour le récupérer et on garde cette fois ci les phases organiques. Puis préséchage à NaCl et séchage sur sulfate de magnésium.