

Réaction de Diels–Alder du 2,4-Hexadien-1-ol avec l’anhydride maléique

Biblio : JCE McDaniel Vol. 74 No. 12 December 1997 P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F. 75005 Paris, France

Montages : MC1, MC5

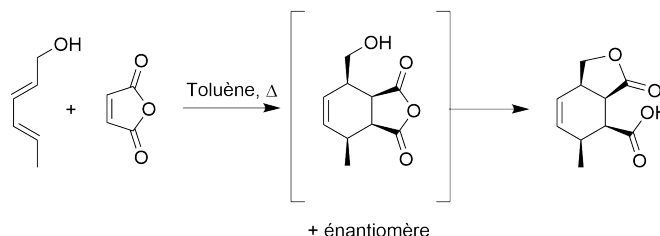


Figure 1: Equation bilan de la cycloaddition

1 Produits :

- Acétate d'éthyle

| Composés | M(g mol ⁻¹) | d | état | T _{fus} | T _{eb} | quantité | danger |
|----------------------------|-------------------------|---|---------|------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|
| anhydride maléique | 98,056 | / | Solide | 53 °C | 202 °C | 10,2 mmol = 1,00 g | H302, H314, H317 e |
| (2E,4E)-hexa-2,4-dien-1-ol | 98.14 | / | Solide | 30,5 °C | 80,0 °C | 10,2 mmol = 1,00 g | |
| Toluène | / | / | liquide | -95 °C | 110,58 °C | solvant | H225, H304, H315, H336, |
| Acide acétique | | | liquide | | / | | |

2 Phases de manipulation :

- Modélisation informatique
- CCM
- Essorage
- Recristallisation
- RMN
- IR
- Point de fusion

3 Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 50 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté, introduire environ exactement 10,2 mmol = 1,00 g d'anhydride maléique et 10,2 mmol = 1,00 g d'(E,E)-hexa-2,4-dièn-1-ol, préalablement légèrement chauffé pour faciliter le prélèvement.

Suspendre les réactifs dans 20 mL de toluène et porter le mélange à reflux jusqu'à solubilisation.

Maintenir le reflux pendant 30 min.

Suivre l’avancement de la réaction par chromatographie sur couche mince (éluant 100% acétate d’éthyle), jusqu’à disparition du diène.

Laisser revenir le milieu réactionnel à température ambiante : un solide jaunâtre précipite.

SEPARER LE MELANGE EN DEUX

Essorer sous vide, en lavant le solide avec du toluène froid, et sécher le brut réactionnel.

Recristalliser la moitié du brut dans du toluène. Si des impuretés solides sont encore présentes à chaud malgré un ajout conséquent de toluène, procéder à une filtration à chaud.

Laisser revenir le filtrat à température ambiante.

Essorer sous vide le solide cristallisé blanc ainsi obtenu.

4 Caractérisations :

Déterminer la température de fusion ($T_{\text{table}} = 161\text{ °C}$) du brut et du brut recristallisé.

Acquérir le spectre infra-rouge des deux bruts et des réactifs. Acquérir le spectre RMN du brut recristallisé en milieu DMSO- d^6 .

5 Interprétation :

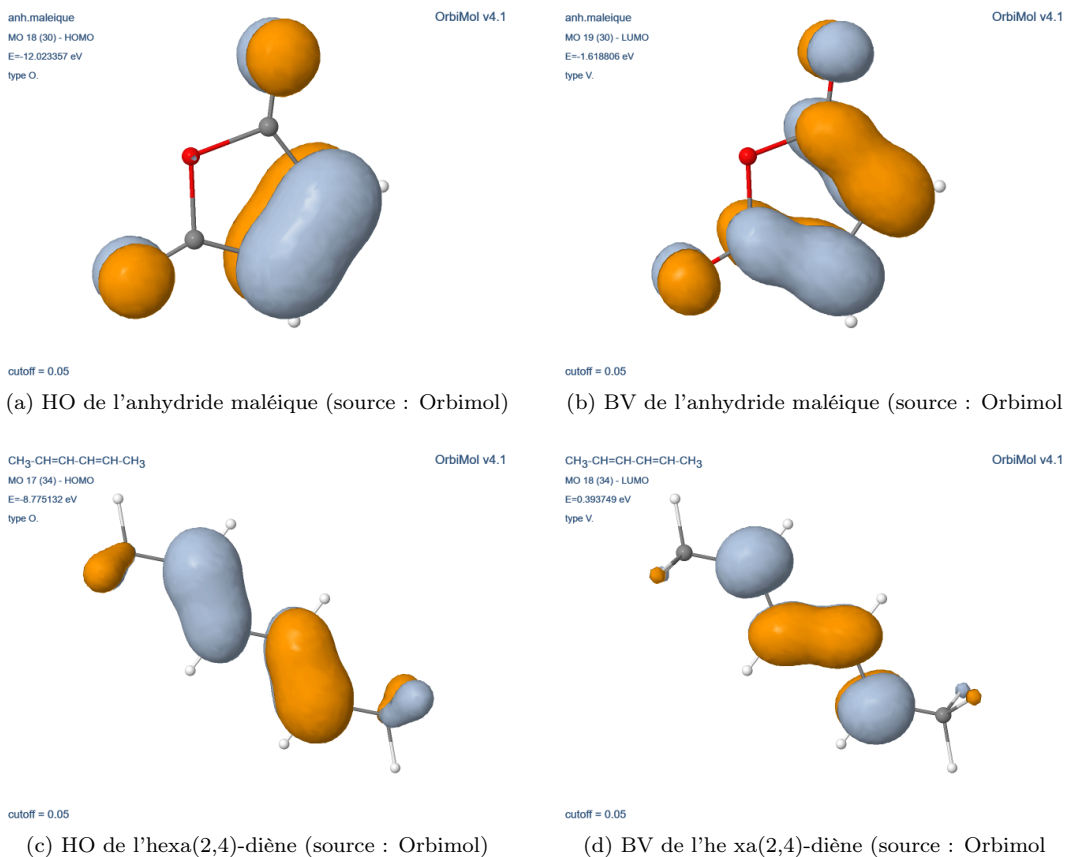


Figure 2: HO et BV de l’anhydride maléique et de l’hexa(2,4)-diène

Calculs pour l’interaction :

$$E_{\text{BV,maleique}} - E_{\text{HO,diene}} = 10,39\text{ eV}$$

$$E_{\text{BV,diene}} - E_{\text{HO,maleique}} = 12,01\text{ eV}$$

L’interaction majoritaire est alors entre l’anhydride maléique et l’hexa(2,4)-diène.

On n'a que quatre produits possibles dûs à la symétrie de l'anhydride. On a alors quatre produits possibles (figure 3).

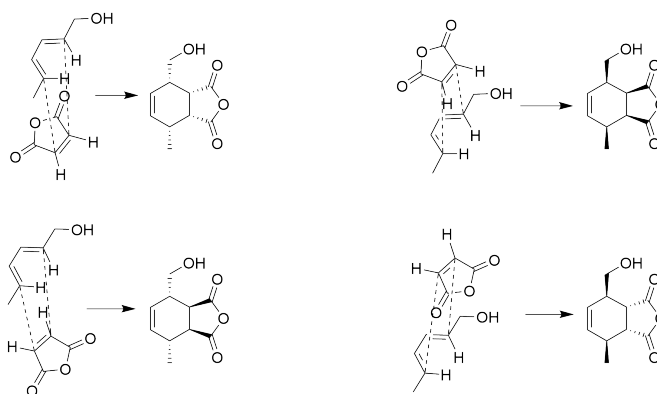


Figure 3: Quatre approches possibles et leurs produits associés

On voit que les deux énantiomères issus de l'approche ENDO sont les seuls à pouvoir former la lactone lors de la seconde étape.

b)

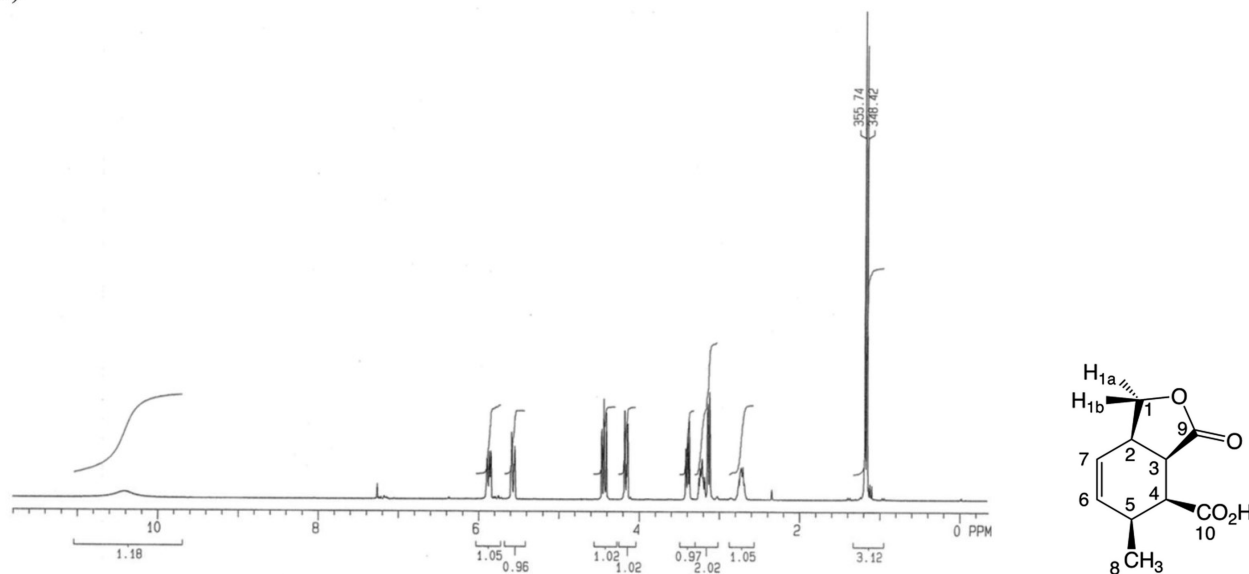


Figure 4: Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 (source : J. E. Hanson and L. Boisvert, ACS Symposium Series 2021, Vol. 1376) et produit isolé

Nom du produit : 4- Methyl- 7-oxo- 8-oxabicyclo[4.3.0]non-2-en- 5-carboxylic (Brettle, R.; Cummings, D. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 2385)

- H3 and H4 are both doublet of doublets due to the presence of two non-equivalent 3-bond couplings;
- H1a and H1b appear as doublet of doublets due to the presence of one 3-bond coupling to H2, as well as the 2-bond coupling between the diastereotopic H1a and H1b protons
- H6 and H7 are doublet of doublet of doublets, due to two 3-bond couplings, plus an additional long-range 4-bond coupling (to H2 and H5, respectively)
- H2 and H5 are complex multiplets that are not readily analyzed, but students can still determine all the coupling constants between these protons and their neighbors by analysis of the splitting of those neighbors.

| Proton | déplacement chimique |
|--------|----------------------|
| H1a | 4.46 |
| H1b | 4.20 |
| H2 | 3.23 |
| H3 | 3.40 |
| H4 | 3.16 |
| H5 | 2.75 |
| H6 | 5.90 |
| H7 | 5.58 |
| H8 | 1.19 |
| OH | 10.4 |

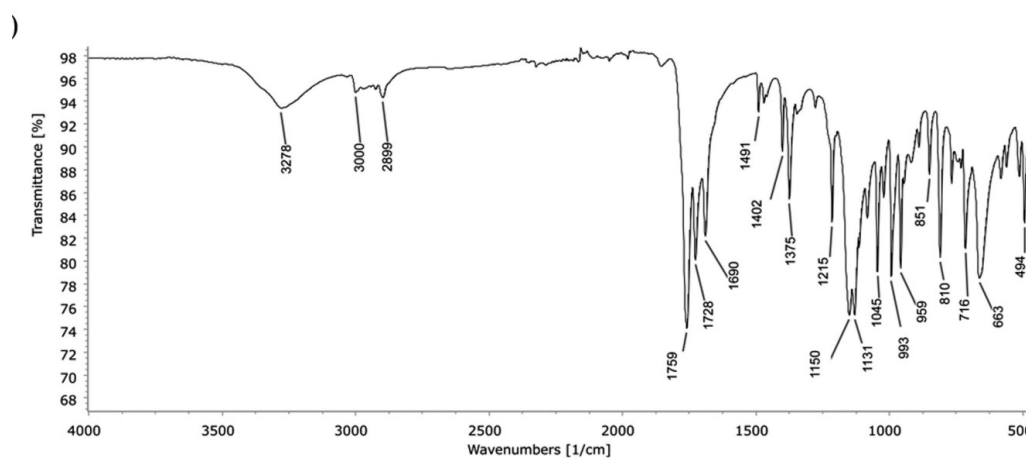


Figure 5: Spectre infra-rouge du produit $\nu = 3\,260\text{ cm}^{-1}$ (OH), $1\,765$ (lactone CO), $1\,730\text{ cm}^{-1}$ (CO_2H), 1690 (C=C)

| $p + q$ | Thermiquement autorisé | Photochimiquement autorisé |
|----------|------------------------|----------------------------|
| $4n$ | $ps + qa$ ou $pa + qs$ | $ps + qs$ ou $pa + qa$ |
| $4n + 2$ | $ps + qs$ ou $pa + qa$ | $ps + qa$ ou $pa + qs$ |

Table 1: Règles de Woodward-Hoffmann dans les cycloadditions $[p+q]$ (ref : ici)