



Réaction de Wittig

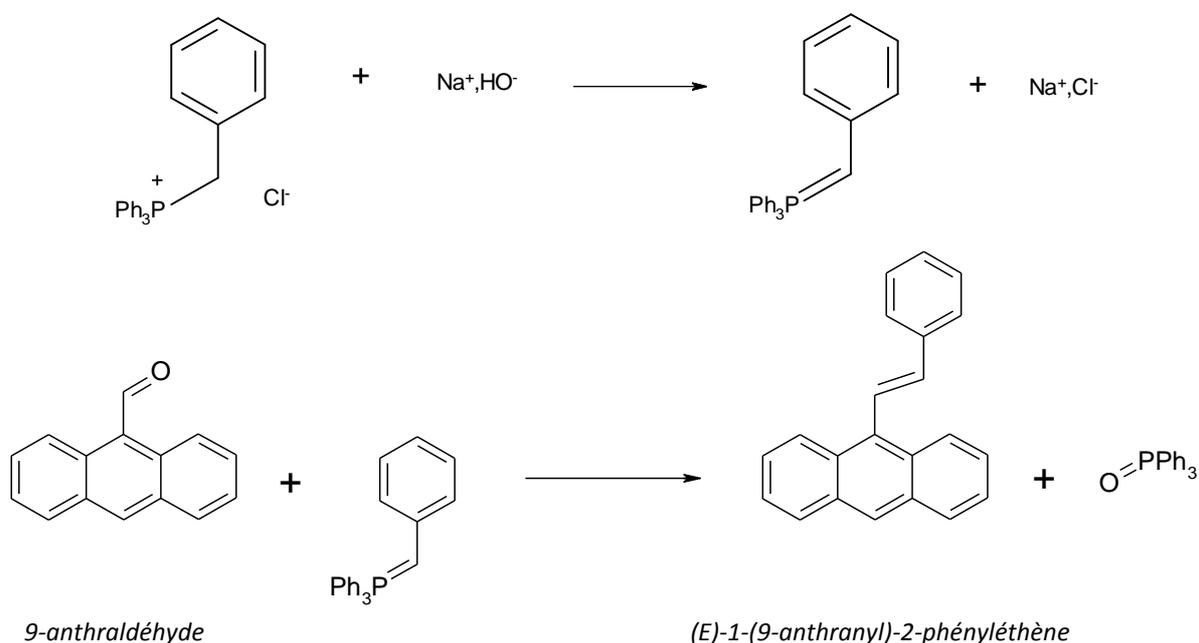
Extraction liquide-liquide + Séchage + Filtration + Rotavap + Recristallisation + CCM

La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Réaction de Wittig

1.1 Principe

La synthèse met en jeu deux réactions successives d'équations :



Il est proposé de travailler sur une équation de réaction unique, obtenue en sommant les deux équations précédentes, pour rendre compte de la conservation de la matière lors de cette synthèse.

Les réactifs des deux étapes sont introduits dans le milieu. Après un temps de réaction, il est procédé à l'isolement du produit solide, puis à sa purification par recristallisation.

Enfin, un contrôle de pureté est attendu.

- Sur le site internet, vous trouverez des vidéos et/ou une fiche technique permettant de correctement mettre en œuvre les techniques classiques de la chimie organique utilisées dans ce TP :
- Extraction liquide-liquide
 - Séchage d'un liquide organique et filtration
 - Evaporation d'un solvant
 - Mesure d'un point de fusion
 - Réalisation d'une chromatographie sur couche mince

- Phrases de sécurité sur les composés utilisés dans ce TP :

Chlorure de benzyltriphénylphosphonium		Fatal si ingéré. Laver abondamment les mains avec du savon après utilisation. En cas d'ingestion, contacter immédiatement le centre anti-poison
9-anthraldéhyde		N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.
Soude concentrée		Corrosif, peut causer des brûlures graves sur la peau et des dommages importants aux yeux. Porter des gants et lunettes de protection. En cas de contact, rincer abondamment avec de l'eau pendant plusieurs minutes. Au niveau des yeux, ôter si possible les lentilles de contact pour rincer, et contacter immédiatement le centre anti-poison.
Dichlorométhane		Irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Peut causer un évanouissement. Suspecté d'avoir des effets cancérigènes. Manipuler sous hotte avec lunettes de protection. En cas de contact avec les yeux, ôter si possible les lentilles de contact, rincer abondamment avec de l'eau pendant plusieurs minutes et contacter immédiatement le centre anti-poison.

2. Attentes concernant le compte-rendu

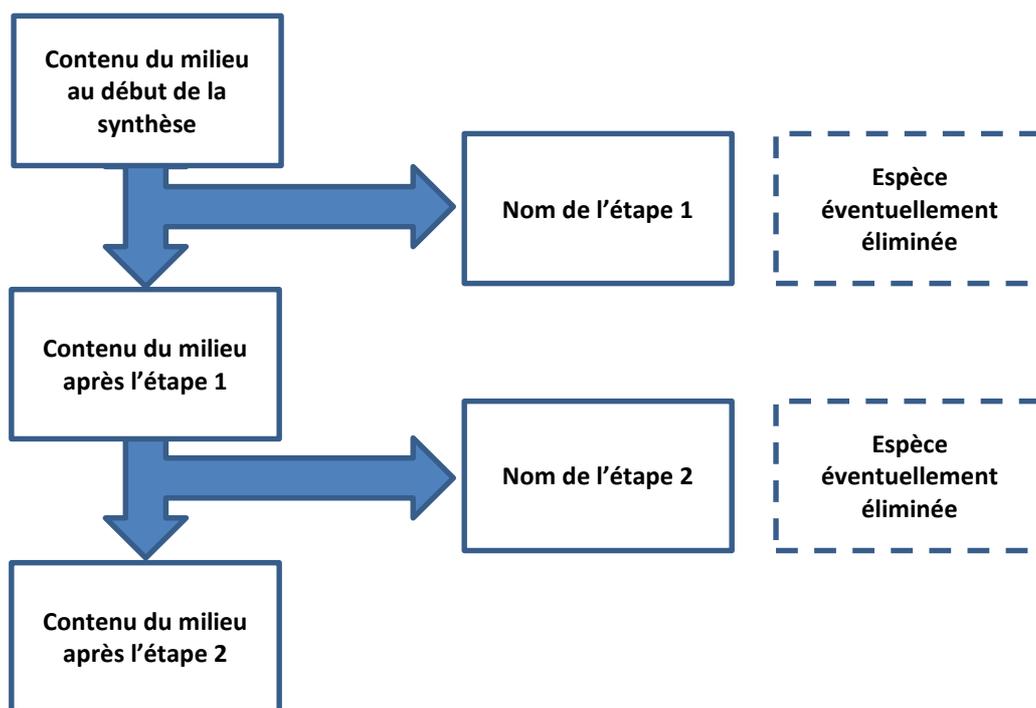
Réflexes à avoir systématiquement avant de se lancer dans une synthèse organique



- Dresser un tableau d'avancement indiquant :
 - Les quantités de matière introduites → **Identifier le réactif limitant**
 - Les quantités de matière attendues à l'état final en imaginant la transformation totale.
- Identifier les réactifs en excès, et éventuellement le catalyseur et le solvant. Les reconnaître permet de donner du sens aux étapes de purification puisqu'elles servent à les éliminer.
- Dès le départ, réfléchir à la verrerie à utiliser pour faire les prélèvements, et repérer les éventuels temps-morts propices à la rédaction du compte-rendu et à la préparation de la paillasse pour les étapes suivantes.
- Préparer le calcul du rendement (en fin de TP, on n'a pas toujours le temps d'effectuer ce calcul. Si la formule est prête, c'est instantané !)
- Rangez votre paillasse fréquemment pour faciliter votre travail. Le jour J, chercher quelque chose sur une paillasse mal rangée est une source de stress supplémentaire.

- Noter vos observations en cours de synthèse (température, changement de couleur, aspect, etc...).
- Contrôle final de pureté : Comme le produit obtenu est solide, les analyses suivantes sont attendues :
 - Température de fusion.
 - Chromatographie sur couche mince :
 - Eluant : mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (5/1) (déjà prêt),
 - Révélation : lampe U.V.

- Dresser un organigramme pour rendre compte de la démarche adoptée dans cette synthèse :



- Déterminer le rendement de votre synthèse.

3. Manipulation

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, introduire 1,9 g de chlorure de benzyltriphenylphosphonium, 1,0 g de 9-anthraldéhyde et 12 mL de dichlorométhane.
- Agiter le mélange vigoureusement pour dissoudre les composés.

Observation 1

- Par une ampoule de coulée, introduire goutte à goutte, tout en agitant, 2,6 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. Un rythme d'une goutte toutes les 10 secondes environ est souhaitable.



Solution d'hydroxyde de sodium à 50 % :

- Concentration : 50 % signifie qu'il y a 50 g d'hydroxyde de sodium dans 100 g de solution
- Densité : $d = 1,53$

- Poursuivre l'agitation à température ambiante pendant 40 minutes.

Observation 2

- Transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter.
- Rincer l'erlenmeyer en y introduisant 20 mL de dichlorométhane. Introduire le liquide de rinçage dans l'ampoule.
- Rincer l'erlenmeyer avec 20 mL d'eau et introduire le liquide de rinçage dans l'ampoule.



Ampoule à décanter :

Un dégazage doit être fréquemment conduit pour éviter toute surpression à l'intérieur de l'ampoule lors de son agitation.

- Agiter vigoureusement l'ampoule à décanter. Lors de la décantation, si l'interface est toujours peu visible, mélanger l'émulsion doucement avec une baguette de verre.
- Isoler la phase organique.
- Extraire la phase aqueuse avec 10 mL de dichlorométhane. L'opération sera réalisée deux fois.
- Les phases organiques rassemblées sont lavées avec des portions de 15 mL d'eau jusqu'à obtenir des eaux de rinçage neutres.

Pourquoi vérifie-t-on la neutralité des eaux de rinçage ?

- Sécher le liquide organique avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Eliminer le solvant à l'évaporateur rotatif.

Avant une recristallisation, il vaut mieux concasser le solide de façon à accélérer sa dissolution.

- Recristalliser le produit dans l'éthanol, directement dans le ballon piriforme utilisé pour le rotavap. Vous introduirez, pour avant de chauffer, 5 mL de ce solvant. Le solide recristallisé sera lavé avec de l'éthanol très froid lors de la filtration.

Pourquoi faut-il être attentif à la quantité de solvant utilisé lors de la recristallisation ?

Comment se placer au minimum de solvant chaud ?

Pourquoi laver le solide recristallisé avec de l'éthanol très froid ?

- Sécher, puis peser le 1-(9-anthranyl)-2-phényléthène obtenu.



Laver le verrerie en chimie organique :

- Laver à l'eau + savon
- Rincer à l'eau
- Eliminer l'eau en faisant couler de l'acétone le long des parois.
- Evacuer l'acétone dans un bidon « Solvants organiques non halogénés ».
- Evaporer les gouttes d'acétone restantes grâce à l'air comprimé.

4. En fin de séance

- La paille doit être lavée et remise comme vous l'avez trouvée en arrivant.
- Lavez-vous les mains !