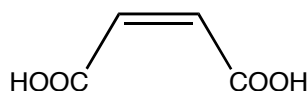


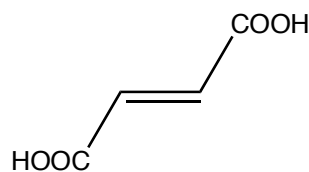
Stéréochimie de la réaction de Diels-Alder

1) But

L'action du cyclopentadiène sur un diénophile est un exemple de choix pour étudier la stéréochimie de la réaction de Diels-Alder. On se propose de prendre ici l'exemple de l'acide maléique et de l'acide fumarique.



acide maléique



acide fumarique

- Écrire le bilan de la réaction du cyclopentadiène sur chacun de ces réactifs.
- À l'aide d'un logiciel du type Hückel justifier l'obtention des produits de ces deux réactions.

2) Synthèse

2.1) Préparation du cyclopentadiène

Le cyclopentadiène se dimérise spontanément. On doit donc le préparer au moment de l'utilisation. Pour ce faire on distille le dicyclopentadiène et le distillat est recueilli dans un erlen placé dans la glace. Cette manipulation étant longue, on préparera le réactif pour le groupe suivant. Après utilisation, le cyclopentadiène sera placé au congélateur.

Attention à ne pas pyrolyser le produit dans le ballon. On ne distillera jamais plus de la moitié du produit.

- Pourquoi le cyclopentadiène se dimérise-t-il ? Par quel type de réaction ?
- Donner la structure spatiale du dicyclopentadiène.
- Rechercher les caractéristiques physiques de chacun de ces deux réactifs.

2.2) Acide maléique

Dans un erlenmeyer, on introduit 24,0 mmol d'acide maléique et 30 mL d'acétate d'éthyle. À la solution froide on ajoute alors, à la pipette, 24 mmol de cyclopentadiène. On introduit un barreau aimanté dans l'erlen, on adapte un réfrigérant et on chauffe doucement à l'agitateur chauffant. On observe d'abord la dissolution du diacide dans l'acétate d'éthyle. On laisse alors le tout revenir à température ambiante, puis on place au bain de glace. Si aucune précipitation n'a lieu au bout de quelques minutes, recommencer le cycle (chauffage, refroidissement, bain de glace). On doit obtenir des cristaux blancs.

Filtrer sur fritté, laver avec 1 à 2 mL d'acétate d'éthyle glacé.

Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'eau. Laisser sécher à l'air 24 h puis peser et mesurer la température de fusion.

2.3) Acide fumarique

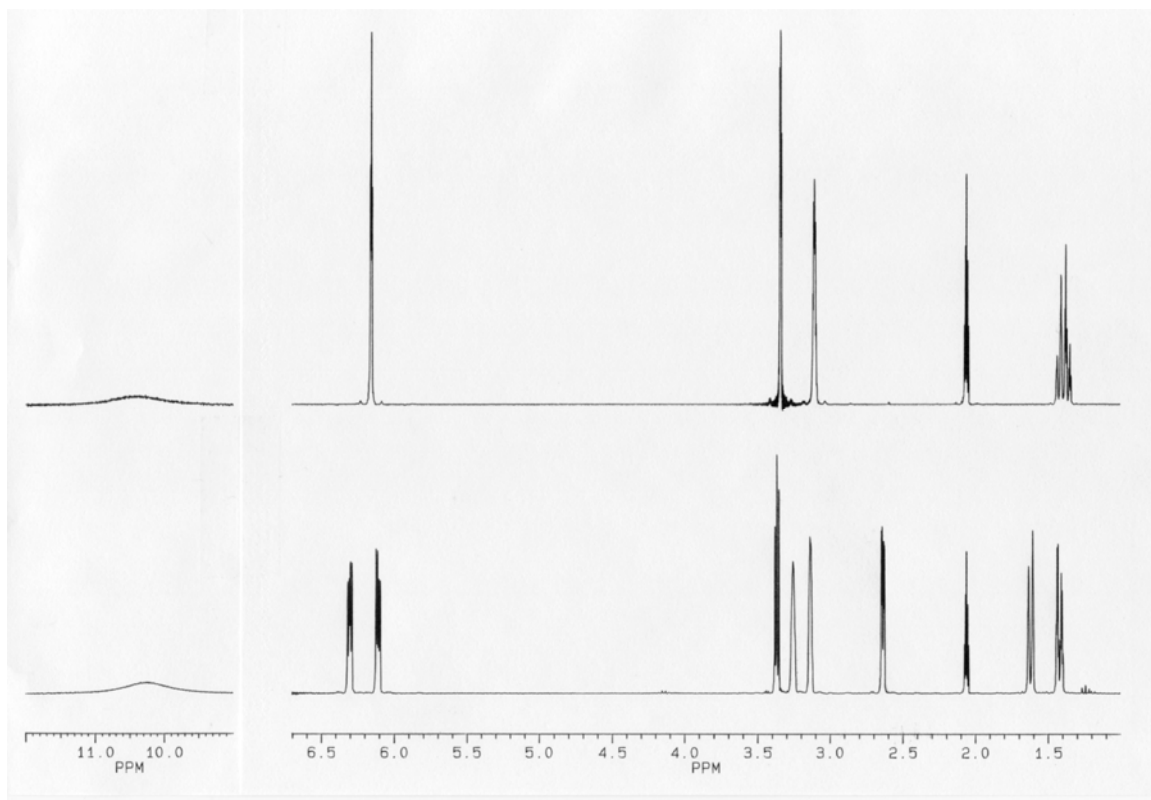
Dans un erlenmeyer, on introduit 24,0 mmol d'acide maléique et 30 mL d'éthanol. À la solution froide, on ajoute alors à la pipette, 24,0 mmol de cyclopentadiène. L'erlen, dans lequel on a introduit un barreau aimanté et qui est muni d'un réfrigérant est alors placé sur une plaque chauffante jusqu'à disparition de la phase solide. Le réfrigérant est alors enlevé et remplacé par un entonnoir retourné, relié à une trompe à vide, pour évaporer le solvant. On laisse alors revenir le tout à température ambiante, on filtre sur fritté.

Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'eau. Laisser sécher à l'air 24 h puis peser et mesurer la température de fusion.

Remarque : tous les effluents récupérés seront placés dans les récipients prévus à cet effet.

3) Exploitation

- Les spectres RMN des deux produits sont fournis ci-dessous. Attribuer chaque spectre au produit qui lui correspond.
- Donner les orbitales frontières des différents réactifs.
- Pourquoi le cyclopentadiène réagit-il plutôt sur un acide que sur lui-même ?
- Justifier, par les OF, l'obtention prépondérante du dérivé endo dans le cas de l'acide maléique.
- Combien de produits différents peut-on obtenir dans la première réaction ? Quel est leur lien de stéréoisomérisation ?
- Mêmes questions pour la deuxième réaction.
- Essayer de mesurer les températures de fusion. Qu'observe-t-on ? Peut-on se fier à cette mesure pour identifier le(s) produit(s) formé(s) ?
- On trouve dans la littérature que le dérivé endo fond à 192°C, l'exo à 162°C et que la deuxième réaction conduit à un solide fondant à 191°C. Identifier le produit ou les mélanges correspondant à ces températures de fusion.
- En fait, la chromatographie (cf. infra) montre que l'on n'obtient pas toujours des produits parfaitement purs. Quel effet cela a-t-il sur les températures de fusion ?
- La mesure des températures de fusion permet-elle de déterminer les stéréoisomères obtenus ?



- Réaliser une CCM (sur la même plaque) des différents réactifs et produits : acide fumarique, acide maléique ainsi que les deux adduits obtenus. L'éluant est de l'éthanol absolu. On révèle aux UV et à l'iode.