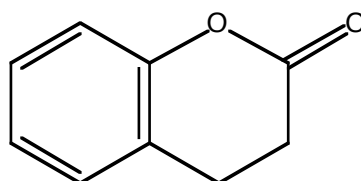


Synthèse d'une coumarine

1) Généralités

On appelle coumarine le composé de formule :



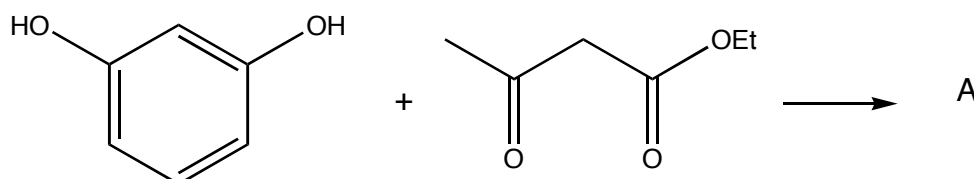
Par extension, les composés contenant cette formule de base ont été appelés également coumarines. Les coumarines sont généralement des substances odorantes et possédant des propriétés anticoagulantes. Cela signifie qu'elles peuvent être toxiques. On veillera donc à manipuler avec blouses, gants et lunettes et surtout, on ne portera aucun objet à la bouche.

De toute façon, avant de commencer, comme d'habitude, on recherchera les risques et sécurités associés aux réactifs et produits.

Même si les produits sont toxiques, on essaye de les fabriquer de façon « verte ». Deux voies sont étudiées pour cela :

- la voie avec « économie d'atomes », tous atomes présents dans les réactifs de départ doivent se retrouver dans le produit)
- la voie sans solvant, ce qui permet d'éviter de grandes quantités de produits organiques.

C'est une réaction de ce dernier type que l'on se propose de réaliser aujourd'hui. Le schéma général est donné ci-dessous :



- Nommez les réactifs, recherchez leurs caractéristiques physiques.
- Le spectre RMN ^1H de A est donné ci-dessous. Identifier A.
- Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2) Réalisation expérimentale.

On dispose d'un bécher de 400 mL que l'on place sur un agitateur chauffant muni d'un thermomètre à contact. On règle ce dernier sur 65°C et on laisse l'équilibre thermique s'établir.

Pendant ce temps on introduit successivement dans un erlen de 50 mL :
un barreau aimanté
2,20 g de résorcinol
2,60 g d'acétylacétate d'éthyle
0.18 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS)

Placer l'erenmeyer dans le bain marie et agiter pendant 25 min. Observer l'évolution du mélange.

On laisse refroidir à l'air libre, toujours sous agitation magnétique, et on ajoute progressivement 15 mL d'eau distillée glacée. Une pâte se forme. On la lave, en malaxant bien, avec 3x35 mL d'eau glacée. On jette à chaque fois l'eau de lavage ; La séparation se fait par simple décantation dans l'eren.

Recueillir une pointe de spatule du produit obtenu. Le restant est recristallisé dans un mélange eau/éthanol.

Remarque : la proportion éthanol-eau est à choisir un peu « au pif ». Elle dépend de la pureté de votre produit. L'éthanol pur va tout dissoudre, l'eau pure quasiment rien. Essayer avec, par exemple, 75% d'éthanol.

Le produit obtenu est séché et on mesure sa température de fusion.

D'autre part on réalise une CCM (éluant : heptane/acétate d'éthyle, 1/1). On dispose quatre points sur la plaque :

Une goutte de solution de résorcinol
Une goutte de solution d'acétylacétate d'éthyle
Une goutte de solution de produit brut
Une goutte de solution de produit recristallisé. Le solvant est à chaque fois de l'acétone.

3) Exploitation des résultats

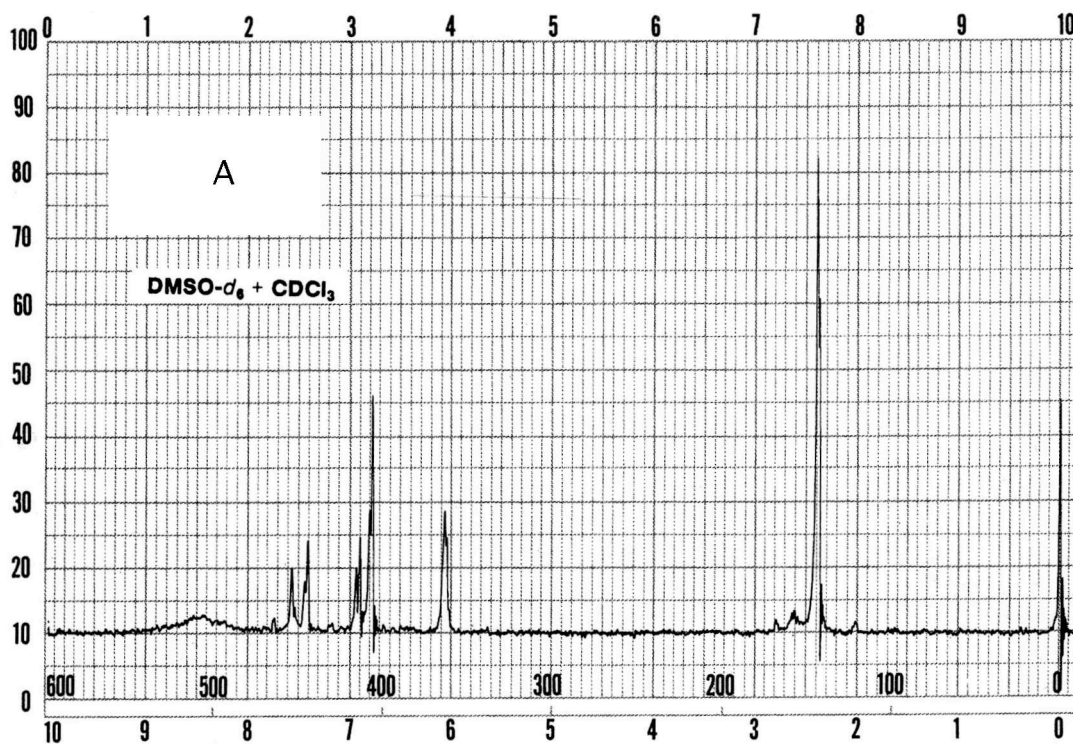
Déterminer le rendement de votre réaction.

La littérature donne une température de fusion de 185-186°C. Comparer à votre résultat. Quelle indication donne la CCM ? Mesurer les Rf.

Rechercher les spectres IR et RMN des réactifs. Rechercher le spectre IR du produit. Le spectre RMN du produit est fourni. Exploitez ces spectres. Pour le spectre RMN du produit on attribuera chaque massif à une H. Le spectre observé est-il conforme aux calculs de charges nettes effectué sur la molécule obtenue ?

Rappeler le principe d'une recristallisation. Quel(s) produit(s) « parasite(s) » peut-on envisager ?

Proposer un mécanisme pour cette réaction. La première étape est-elle conforme à ce que prévoit la théorie des OF ? On utilisera un logiciel de type « Hückel ». Quel est le rôle de l'APTS ?



Spectre RMN de A à 60 MHz