

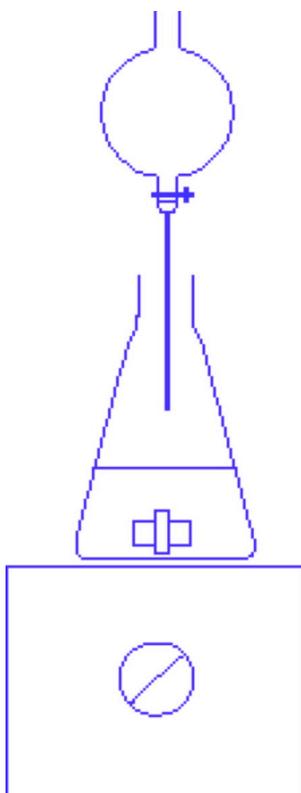
Wittig

1,4-diphénylbutadiène

Dans un erlenmeyer de 100 mL muni d'un barreau aimanté, on introduit 2,00 g de trans-cinnamaldéhyde fraîchement distillé et 5,80 g de benzyl-triphénylphosphonium (chlorure). On ajoute 20 mL de dichlorométhane et on agite à température ambiante.

Attention : la soude concentrée est dangereuse, on se protégera en mettant des gants et on portera des lunettes de protection. Cette dernière mesure est valable, non seulement pour le groupe en train de manipuler, mais également pour les groupes voisins.

Remarque : l'ylure du benzyltriphénylphosphonium est trop basique pour pouvoir exister en solution aqueuse. On opère donc dans des conditions de transfert de phase. Justifier ce terme et préciser les espèces présentes dans les deux phases.



Dans l'ampoule à brome, on introduit 8,0 mL de soude à 50% ($d=1,53$).

On ajoute cette soude par petites quantités : l'échauffement de la solution ne doit pas être trop important ; en aucun cas le dichlorométhane ne doit entrer en ébullition. Cette addition doit se faire sous agitation ; le mélange étant visqueux il est important d'utiliser un barreau aimanté ayant une taille adaptée à celle de l'erien.

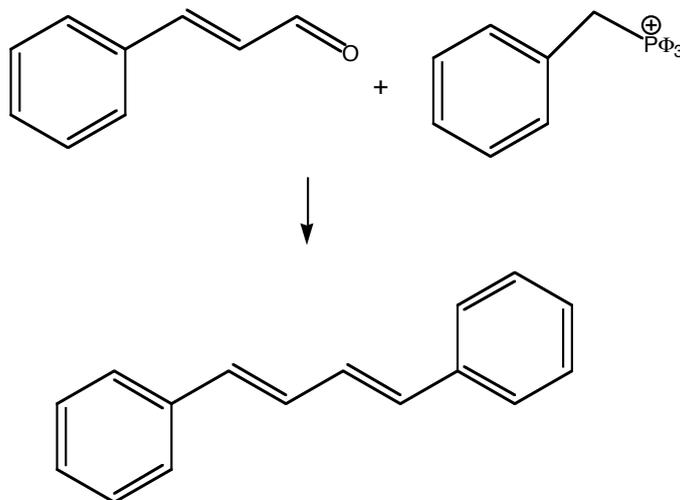
Laisser sous agitation pendant 30 min. Le contenu de l'erien est alors versé dans une ampoule à décanter. On ajoute 10 mL d'eau, on agite modérément, on laisse décanter et on sépare les deux phases. La phase aqueuse est lavée avec 10 mL de dichlorométhane, puis on lave l'ensemble des phases organiques avec 3x15 mL d'eau.

Remarque : on obtient parfois des émulsions difficiles à casser. Il vaut mieux dans ce cas récupérer l'émulsion avec la phase organique. Attention à bien identifier la phase organique et la phase aqueuse (réfléchir sur la densité de chacune).

La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium anhydre. On filtre sur papier, on rince le sulfate hydraté à l'aide d'un peu de CH_2Cl_2 jusqu'à ce que le solvant de rinçage soit incolore. Évaporer le solvant.

On obtient un résidu plus ou moins huileux que l'on recristallise dans l'éthanol (~10 mL). Le solide obtenu est séché sous vide.

Peser et mesurer la température de fusion. On réalisera une CCM (éluant cyclohexane) du produit obtenu, de la phase alcoolique résultant de la recristallisation et du cinnamaldéhyde de départ.



- *Risques et sécurités.*
- *Spectres IR et RMN.*
- *Remplir le tableau suivant :*

	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	n (mmol.)
Cinnamaldéhyde		
Phosponium		
Soude		
Diphénylbutadiène		

- Donner le bilan de la réaction mise en jeu.
- Déterminer le rendement.
- Justifier les différentes étapes du lavage.
- Quel hydrate du sulfate de magnésium obtient-on ?
- Écrire le schéma réactionnel.
- Dans quel composé se trouve le phosphore en fin de réaction ? Où ce produit se retrouve-t-il ?
- Combien, a priori, la réaction de Wittig peut-elle donner de produits ?
- Rechercher les caractéristiques de ces produits.
- Lequel avez-vous obtenu ?
- Pourquoi n'obtient-on pas un solide après l'évaporation ?
- Rechercher le spectre RMN du phosphonium ci-dessous. Interpréter ce spectre. On discutera notamment de la multiplicité du signal du méthylène. Déterminer la valeur de la constante de couplage.

