

Hétéroatomes - Diels-Alder

Synthèse du N-2-benzylazanorbornène

1) Introduction

C'est en 1928 qu'Otto Diels et Kurt Alder mirent au point la réaction qui porte leurs noms. Elle s'est révélé être un des plus puissant moyen de synthèse de cycles à 6 atomes. Originellement la réaction ne mettait en jeu que des atomes de carbone. Elle a, cependant, pu être généralisée à des hétéroatomes, par exemple en utilisant un carbonyle ou une imine comme diénophile. C'est un exemple de ce type que nous vous proposons ici.

Par ailleurs la chimie moderne a à prendre un compte une meilleure protection de l'environnement. De multiples techniques se développent aujourd'hui sous le nom de « chimie verte ». Une des voies possible est de remplacer les solvants organiques habituels par de l'eau. Remarquons également que la réaction de Diels-Alder est une réaction économe en atomes ; on entend par là le fait que tous les atomes initialement présents dans les réactifs se retrouvent dans le produit et qu'il n'y a donc pas de sous-produit.

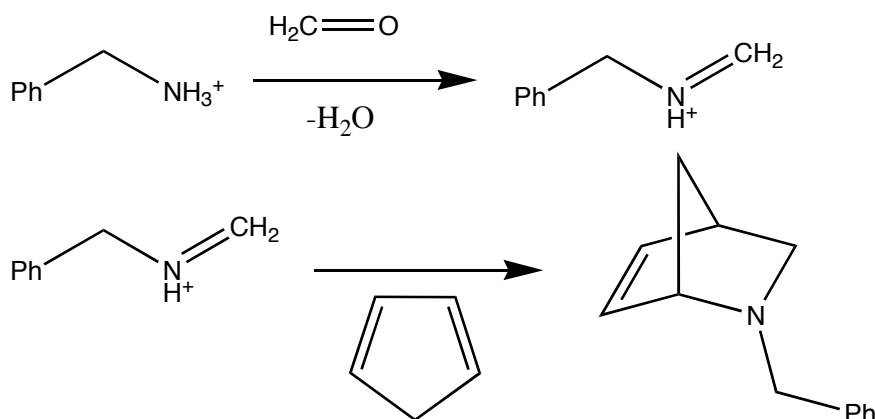
2) La synthèse

a) Distillation du dicyclopentadiène

Dans un ballon de 100 mL muni d'un régulateur de puissance, introduire 20 mL de dicyclopentadiène. Distiller ; on réglera la puissance de chauffe de telle façon que l'on obtienne, en haut de colonne, la température d'ébullition de cyclopentadiène. Le produit est recueilli dans un erlenmeyer plongeant dans la glace. Attention à ne pas pyrolyser le produit dans le ballon. On ne distillera jamais plus de la moitié du produit.

Chaque groupe distillera la quantité de cyclopentadiène nécessaire pour les groupes suivants.

b) Synthèse



Dans un ballon de 100 mL dans lequel on aura introduit un barreau aimanté, on fait dissoudre 3,6 g de chlorhydrate de benzylamine dans 25 mL d'eau. Lorsque tout est dissous, on ajoute à l'aide d'une pipette, 2,3 mL d'une solution aqueuse à 36% de formaldéhyde. L'addition terminée, on ajoute 2.4 mL (30 mmol) de cyclopentadiène fraîchement distillé. Adapter un réfrigérant sur le ballon. Plonger ce dernier dans un bain d'eau (lui-même placé sur un agitateur magnétique chauffant) à température ambiante et agiter vigoureusement. Au bout de 30 min, commencer à chauffer le bain-marie de la température ambiante jusqu'à 50°C. Laisser 30 min à cette température puis verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec 25 mL d'eau glacée, puis rajouter 25 mL d'éther éthylique.

Recueillir la phase aqueuse et ajouter 1,2 g d'hydroxyde de sodium. Quand tout est dissous, vérifier au papier pH que la solution est bien basique, puis extraire à l'aide de 2x25 mL d'éther. Sécher les phases étherées sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer, rincer, Introduire la phase liquide dans un ballon pour évaporateur rotatif que l'on aura préalablement taré (le ballon, pas l'évaporateur !). Chasser le solvant. On recueille un produit jaune pâle et huileux.

Peser le produit obtenu.

3) Exploitation

- Déterminer le rendement de la réaction. Quel est le réactif limitant ? À votre avis pourquoi a-t-on choisi celui-ci ?
- Proposer un mécanisme de formation du produit.
- Pourquoi fait-on deux extractions ? Qu'élimine-t-on la première fois ? Pourquoi rajoute-t-on de la soude ? On veillera à expliquer ce que contiennent les différentes phases à chaque fois.
- Quel est le principe du séchage sur sulfate de magnésium ?

Spectroscopie RMN

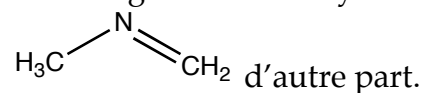
Spectre RMN ^1H du norbornène

- a) Déterminer le nombre de groupes d'hydrogènes équivalents.
- b) B) En déduire le nombre de signaux. Attribuer les valeurs de δ à chaque type de H. Justifier qualitativement l'ordre de succession des δ .
- c) Pour chaque signal donner sa multiplicité.

Mêmes questions pour la benzylamine.

On donne maintenant le spectre RMN du produit. Attribuez, autant que faire se peut, les différents pics aux différents protons.

Le cyclopentadiène réagit-il par sa HO ou par sa BV ? On pourra utiliser MODesign® : la benzylamine sera modélisée par le toluène d'une part et par



Le produit obtenu est-il chiral ? Possède-t-il des diastéréoisomères ?

Justifier l'obtention préférentielle de ce stéréoisomère.

Si on part de benzylamine et non de son chlorhydrate, l'imine se forme, mais la réaction de Diels-Alder n'est pas observée dans ces conditions expérimentales. Pouvez-vous en donner une explication ?

Quelle est la nature du dimère du cyclopentadiène ? Par quelle type de réaction se forme-t-il ? Dessiner ce dimère dans l'espace. Est-il chiral ? Si oui quel énantiomère obtient-on ?