

Réaction de Diels-Alder Synthèse de l'anhydride cis-norbornène-5-endo-dicarboxylique

1) Principe

Le cyclopentadiène réagit sur l'anhydride maléique selon une réaction de Diels-Alder.

*Écrire la réaction.
Justifier la stéréochimie du produit obtenu.
Qu'est-ce que le norbornène ?*

Le cyclopentadiène n'est pas stable et se dimérise rapidement pour donner le dicyclopentadiène selon une réaction de Diels-Alder.

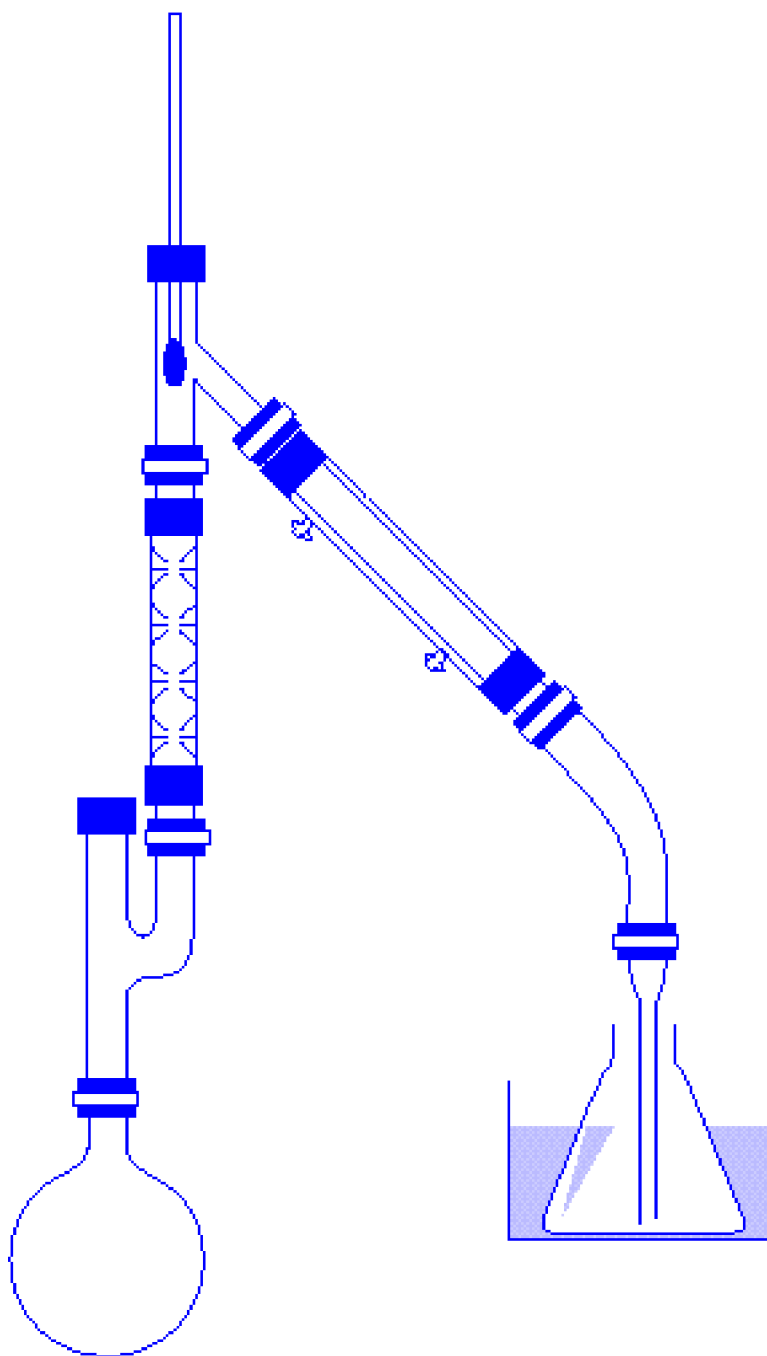
*Écrire la réaction.
Dessiner dans l'espace la molécule obtenue. Est-elle chirale ?*

En chauffant le dicyclopentadiène à 160°C il se décompose en deux molécules de cyclopentadiène. Cette opération doit être effectuée juste au moment de l'emploi car la dimérisation a lieu rapidement.

*Relever dans le Hand-Book ou dans des catalogues de produits chimiques, toutes les caractéristiques des réactifs que vous allez utiliser, températures d'ébullitions, températures de fusions, masses molaires, densités, solubilités...
Renseignez-vous sur les risques que présente la manipulation des différents produits chimiques que vous allez utiliser. Précautions à prendre ?*

2) Réalisation

a) Distillation du dicyclopentadiène



b) Synthèse

Pendant ce temps, introduire dans un erlenmeyer de 100 mL, 6 g d'anhydride maléique. Ajouter 20 mL d'acétate d'éthyle et faire dissoudre (tiédir au besoin). Ajouter 20 mL de ligroïne (60-90°C) ; placer le récipient dans un bain de glace sous agitation.

Récupérer le cyclopentadiène qui vient d'être distillé. Il peut être un peu trouble s'il contient des traces d'eau. Si c'est le cas, il faut le sécher par addition de 1 g de CaCl_2 finement broyé. Filtrer et utiliser le produit immédiatement. La partie non utilisée sera remise dans le flacon de 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.

Verser 6 mL de cyclopentadiène sec dans l'erlenmeyer contenant la solution d'anhydride maléique se trouvant dans la glace. La réaction est exothermique ; bien agiter pendant l'addition tout en maintenant le récipient dans le bain de glace.

La réaction est terminée en quelques minutes et un précipité blanc se forme. Tiédir alors la solution pour tout faire dissoudre¹. Laisser la solution reposer pendant quelques minutes à froid et sans agitation. Il se forme des cristaux ayant la forme de fines aiguilles.

*Quel réactif est en excès ? A votre avis, pourquoi ?
Déterminer la température de fusion, peser et calculer le rendement²*

3) Exploitation des résultats

Déterminer les orbitales frontières du cyclopentadiène et de l'anhydride acétique. Justifier la formation d'un dérivé endo pour le produit et pour le dicyclopentadiène.

Étude RMN du produit. On recherchera le spectre dans la base Aldrich et sur le site <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDS>. Quelles sont les conditions d'enregistrement des deux spectres ? Les comparer. Que peut-on en conclure ? Attribuer les différents signaux. Quelles constantes de couplage observe-t-on ? On rappelle que les constantes de couplage dépendent notamment dans angles dièdres des liaisons H-C-C-H. On déterminera ces angles à l'aide d'HyperchemLite®.

¹ Si tout ne se dissout pas, il peut y avoir deux raisons : soit il restait de l'eau dans la solution et l'anhydride a été partiellement hydrolysé en diacide. Dans ce cas il suffit de filtrer à chaud pour l'éliminer. L'autre cause peut provenir de la ligroïne : ce produit n'est pas un corps pur, mais un mélange d'alcanes. Selon sa nature, la dissolution peut-être plus ou moins facile. Dans ce cas il n'y a pas lieu de s'inquiéter d'une dissolution seulement partielle.

² La majeure partie du produit manquant provient, en fait, de sa grande solubilité dans le dicyclopentadiène. On pourrait donc améliorer le rendement en récupérant le filtrat et en l'évaporant sous vide au bain marie de façon à chasser ce produit.