

Préparation d'une oléfine par réaction entre un ylure de phosphore et un aldéhyde

Ignacio Trod

2022-2023

Sommaire

1. Introduction	3
1.1. Objectif du projet :	3
1.2. Aspects sécuritaires :	3
2. Procédure	4
2.1. Synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque :	4
2.1.1. Réaction :	
2.1.2. Mode opératoire :	
2.1.3. Observations et interprétations :	
2.2. Synthèse du sel de phosphonium :	5
2.2.1. Réaction :	
2.2.2. Mode opératoire :	
2.2.3. Observations et interprétations :	
2.3. Synthèse de l'acide 4-vinylbenzoïque :	6
2.3.1. Réaction :	
2.3.2. Mode opératoire :	
2.3.3. Observations et interprétations :	
3. Conclusion	7

1. Introduction

1.1. Objectif du projet :

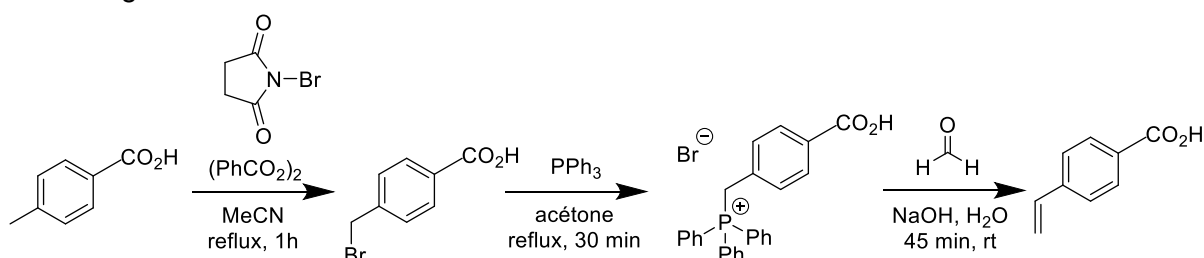
Le but de cette manipulation est de réaliser une oléfination de Wittig. C'est une réaction entre un aldéhyde ou une cétone avec un ylure de phosphonium afin d'obtenir une oléfine. Ici, la molécule cible est le 4-vinylbenzoïque.

Pour cela, on commence par synthétiser de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque par bromation radicalaire en position benzylique à partir de l'acide p-toluïque avec du peroxyde de benzoyle et du N-bromosuccinimide (NBS).

Ensuite, on ajoute, à l'acide obtenu, de la triphénylphosphine afin de former un sel de phosphonium.

Pour finir, le sel de phosphonium réagit avec le NaOH pour faire un ylure de phosphonium qui réagit ensuite avec le formaldéhyde pour réaliser l'oléfination de Wittig et obtenir l'oléfine finale.

Schéma global :



1.2. Aspects sécuritaires :

On manipule plusieurs composés, qui présentent chacun des risques différents. On retrouve ces informations spécifiques en ligne, grâce aux CAS des différents réactifs et sur les étiquettes des contenants, grâce aux pictogrammes de sécurité. Les EPI (Equipements de protection individuelle) sont à porter durant tout le laboratoire dont des gants lors des manipulations des réactifs dangereux.

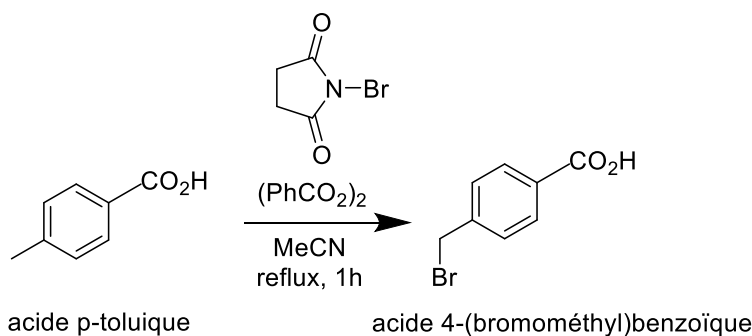
- **Peroxyde de benzoyle** [94-36-0] : inflammable ; irritant cutané et oculaire ; dangereux pour l'environnement aquatique. !!! Initiateur de radicaux susceptible d'exploser lors de chocs très violents ou de chauffage à sec !!! (ne pas en déposer sur rodage ballon) On s'en débarrasse par mouillage à l'eau.
- **N-bromosuccinimide (= NBS)** [128-08-05] : comburant ; dangereux pour la santé à long terme et le milieu aquatique ; corrosif pour les métaux ; irritant cutané et oculaire/ On s'en débarrasse par mouillage à l'eau.
- **Acide p-toluïque** [99-94-5] : nocif en cas d'ingestion et irritation cutanée, oculaire et des voies respiratoires.
- **Acide 4-(bromométhyl)benzoïque (= Acide α-bromo-p-toluïque)** [6232-88-8] : pas de danger notable.

- **Triphenylphosphine** [603-35-0] : **!!!** nocif en cas d'ingestion, d'inhalation, de contact avec les yeux et de contact avec la peau **!!!** ; dangereux pour la santé (système nerveux central et périphérique).
On s'en débarrasse par mouillage à l'eau.
- **Formaldéhyde 37% (aq)** [50-00-0] : Inflammable ; toxique par ingestion et contact cutané (brulures) ; dangereux pour la santé (anomalies génétiques, cancérigène, effets graves sur les yeux et système nerveux central) ; corrosif ; mortel par inhalation ; lacrymogène pour des concentrations dans l'air > 20 ppm. **À manipuler sous hotte absolument.**
Rincer abondamment à l'eau, faire boire de l'éthanol (1 verre d'alcool à 40°) et toujours contacter un médecin.
- **Hydroxyde de sodium** [1310-73-2] : corrosif pour les métaux et peut provoquer des brulures cutanées et oculaires.

2. Procédure

2.1. Synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque :

2.1.1. Réaction :



2.1.2. Mode opératoire :

! ATTENTION au peroxyde de benzoyle !
Produit à manipuler avec précaution (voir point 1.2.)



1. Montage du reflux

Dans un ballon avec barreau aimanté, introduire 3,4g d'acide p-toluique, 4,45g de NBS, 0,2g de peroxyde de benzoyle et 30ml de MeCN. La réaction se déroule à 1 équivalent. Porter à reflux (avec un réfrigérant) pendant 1 heure puis laisser refroidir à température ambiante avant de mettre le ballon dans un bain glace pendant 15 min. Filtrer sur Büchner et laver le solide avec 3 solutions de 15mL d'heptane. Redissoudre le solide dans 50 mL d'heptane. Finalement, filtrer Büchner, laisser sécher le solide et le peser.

2.1.3. Observations et interprétations :

Au début, le produit était jaune puis, pendant le reflux, la solution est devenue ambrée et la température est restée aux alentours de 110°C sous agitation. Cela a formé une croûte blanche superficielle qui a été cassée à la spatule pour dissoudre totalement la solution. L'insertion d'une aiguille entre le ballon et l'ampoule a été importante pour continuer la manipulation à cause de l'absence d'ampoules isobares au laboratoire. Le solide blanc filtré a dû être moulu à la spatule pour obtenir une masse de 5,2g d'acide 4-(bromométhyl)benzoïque. Le point de fusion n'a pas été mesuré mais sa valeur théorique est entre 223°C et 226°C.

$$n_{\text{acide 4-(bromométhyl)benzoïque}} = \frac{5,2 \text{ g}}{215,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,024 \text{ mol}$$

$$n_{\text{acide p-toluique}} = \frac{3,4 \text{ g}}{136,147 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,025 \text{ mol}$$

$$\text{rendement molaire} = \frac{0,024}{0,025} * 100 = 96,73\%$$

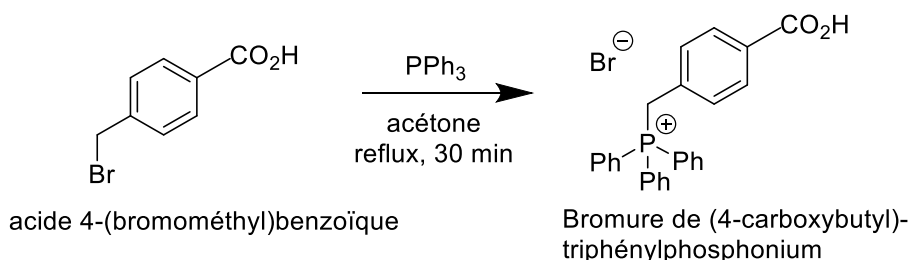
Comme le produit n'a pas bien été séché, il y a des molécules d'eau entre autres qui se sont additionnées au produit. Ce qui augmente la masse du produit obtenu, et donne alors, un rendement supérieur à celui attendu.



2. Produit final de la 1^{ère} étape

2.2. Synthèse du sel de phosphonium :

2.2.1. Réaction :



2.2.2. Mode opératoire :

! ATTENTION à la triphénylphosphine !
Produit très corrosif et provoque des lésions graves (voir point 1.2.)

Introduire, dans un ballon rodé de 100 mL, 2,15g d'acide synthétisé à l'étape précédente avec 2,89g de triphénylphosphine et 30 mL d'acétone (rapport 1 équivalent). Ensuite, porter le mélange à reflux pendant 30 min. puis laisser le sel précipiter et refroidir avant de filtrer sur Büchner en lavant le solide avec 2 solutions de 10 mL d'éther éthylique. Ensuite, sécher le solide à l'évaporateur rotatif (et pas à l'étuve afin d'éviter les effluves toxiques lors de l'ouverture de la porte).

2.2.1. Observations et interprétations :

Une quantité significative de produit a été perdue après le lavage avec la solution d'éther diéthylique. Le produit final était blanc et pesait donc 0,9g (au lieu des 2,6g prévus) et le rendement calculé est donc petit.

$$n_{\text{acide 4-(bromométhyl)benzoïque}} = 0,024 \text{ mol}$$

$$n_{\text{sel de phosphonium}} = \frac{0,9}{477,34} = 0,0019 \text{ mol}$$

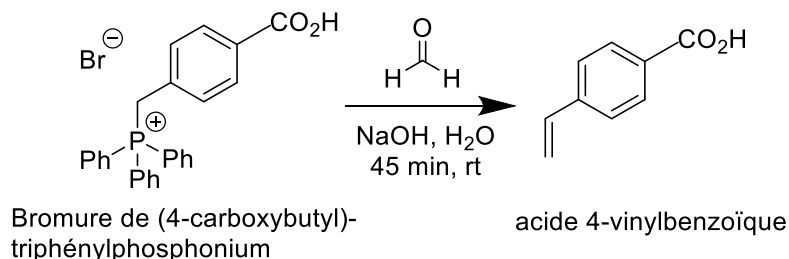
$$\text{rendement molaire} = \frac{0,0019}{0,024} * 100 = 7,55\%$$

Le point de fusion n'a pas été mesuré mais il vaut théoriquement environ 300°C (indice sur la pureté manquante).

Notre paillasse n'a pas été sélectionnée pour faire le RMN.

2.3. Synthèse de l'acide 4-vinylbenzoïque :

2.3.1. Réaction



2.3.2. Mode opératoire :

! ATTENTION au formaldéhyde !
Produit très toxique et lacrymogène (voir point 1.2.)

Dans un ballon rodé de 100 mL, ajouter 5 mmol (= 2,4g) du sel de phosphonium synthétisé avec 30 mL d'une solution aqueuse de CH₂O sous agitation vigoureuse. Ensuite, à l'aide d'une ampoule d'addition, ajouter 10 mL d'une solution wt. 15% de NaOH goutte à goutte sur 10min. Laisser agiter 45 min. puis introduire 40 mL d'eau désionisée pour finir la précipitation. Filtrer le précipité sur Büchner et le laver 2 fois avec 10 mL d'eau désionisée. Dans un berlin de 200 mL, ajouter les eaux de lavage et le filtrat puis, sous agitation, faire précipiter avec de l'HCl 6M (vérifier que le pH est acide). Recrystalliser le solide dans un mélange 30/70 éthanol/eau (on a obtenu très peu de cristaux). Laisser refroidir et filtrer les cristaux. Rincer avec un mélange 30/70 éthanol/eau glacial et sécher à l'étuve (85°C).

2.3.3. Observations et interprétations :

Comme seulement 0,9g de sel de phosphonium ont été obtenus au lieu de 2,4g, les proportions de réactifs ont été adaptées. Il a alors fallu prendre 15mL de CH₂O.

Après l'ajout de 3,2mL de NaOH, la solution est devenue transparente. Et suite à l'ajout de 7mL de NaOH, la solution est devenue blanche laiteuse.



3. Coloration blanche éphémère



4. Solution une fois le pH acide

Après 45min, lors de l'ajout de HCl, une coloration blanche qui partait rapidement a été observée. A partir de quelques temps, la solution est devenue totalement blanche avec un précipité (solide blanc).

Après l'ajout d'environ deux pipettes d'acide, un pH acide (couleur rouge) a été observé.

En recristallisant le solide blanc, on a obtenu 0,1203g de produit et on a :

$$\begin{aligned}n_{\text{sel de phosphonium}} &= 0,0019 \text{ mol} \\n_{\text{acide 4-vinylbenzoïque}} &= \frac{0,1203 \text{ g}}{148,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0008 \text{ mol} \\ \text{rendement molaire} &= \frac{0,0008}{0,0019} * 100 = 42,74\%\end{aligned}$$

Le respect des temps de manipulation et la bonne adaptation des proportions ont menés à avoir un rendement acceptable, malgré l'excès de solvant vers la fin de la manipulation.

3. Conclusion

Le rendement de la synthèse de l'acide 4-(bromométhyl)benzoïque est de 96,73%.

Le rendement de la synthèse du sel de phosphonium est de 7,55%.

Le rendement de la synthèse de l'acide 4-vinylbenzoïque (et donc le rendement final) est de 42,74%.

La masse finale obtenue est de 0,1203g de l'acide 4-vinylbenzoïque sous forme de poudre jaunâtre.

Il est clair que l'étape 2 de la synthèse a critiquement impacté notre performance à cause de l'impossibilité de récupérer le solide collé aux parois du ballon, même à l'aide d'une spatule. Le solide a été finalement enlevé à l'aide d'HCl 6M. Or, il y avait des bulles qui se formaient (probablement réaction indésirable), ce qui a empêché de le réintroduire dans la synthèse. Concernant les puretés de chaque étape, il n'y a aucun commentaire à faire car aucune méthode physico-chimique a été utilisée pour les déterminer.

