

Ref : Florilège de chimie pratique
F. Daumarie, P. Griesmar,
S. Salzard
Hermann, p 22

II.3 Transposition de Wagner-Merwein, synthèse de l'acétate d'isobornyle⁶

Temps de manipulation : 2 h 30

Matériel :

- 2 élévateurs
- 1 éprouvette 50 mL
- papier pH (1 à 14)
- 1 pipette jaugée 25 mL
- 1 tricol 250 mL
- 1 réfrigérant à eau
- 1 ampoule à décanter 250 mL
- 4 béchers 100 mL
- 1 évaporateur rotatif
- 1 appareil à distiller
- 1 erlenmeyer 250 mL
- 2 agitateurs chauffants + 1 olive
- 1 bain d'huile
- 1 pipette graduée 1 mL
- 1 entonnoir à liquide ($\varnothing = 4$ cm) + filtre plissé

Produits :

- camphène
- acide éthanóique glacial Δ
- H_2SO_4 98 % Δ
- éther diéthylique
- NaHCO_3 10 %
- NaCl
- eau permutée
- glace

II.3.1 Objectif

Montrer l'une des étapes de la synthèse du camphre à partir du camphène et, en particulier, une réaction de transposition sur un carbocation intermédiaire, pourtant relativement stable.

L'ion acétate nucléophile vient ensuite s'ajouter sur ce carbocation.

II.3.2 Manipulation

La manipulation est assez longue, car elle nécessite une distillation d'environ 1 h 30.

II.3.2.1 SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE D'ISOBORNYLE

Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, introduire 10,0 g de camphène (0,073 mol) dans 25 mL (0,44 mol) d'acide acétique glacial Δ (**L+G+H**). Ajouter une solution de 0,4 mL d'acide sulfurique concentré (98 %) Δ (**L+G+H**) dans 1 mL d'eau permutée (0,736 mol).

⁶ Département de chimie, Université de Cergy-Pontoise.

Porter le mélange à 95-100 °C (reflux) sous agitation pendant 20 min à l'aide du bain d'huile. Puis baisser l'élévateur et le remplacer par le deuxième élévateur portant l'agitateur froid. Ajouter 30 mL d'eau et laisser refroidir sous agitation.

II.3.2.2 EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'ACÉTATE D'ISOBORNYLE

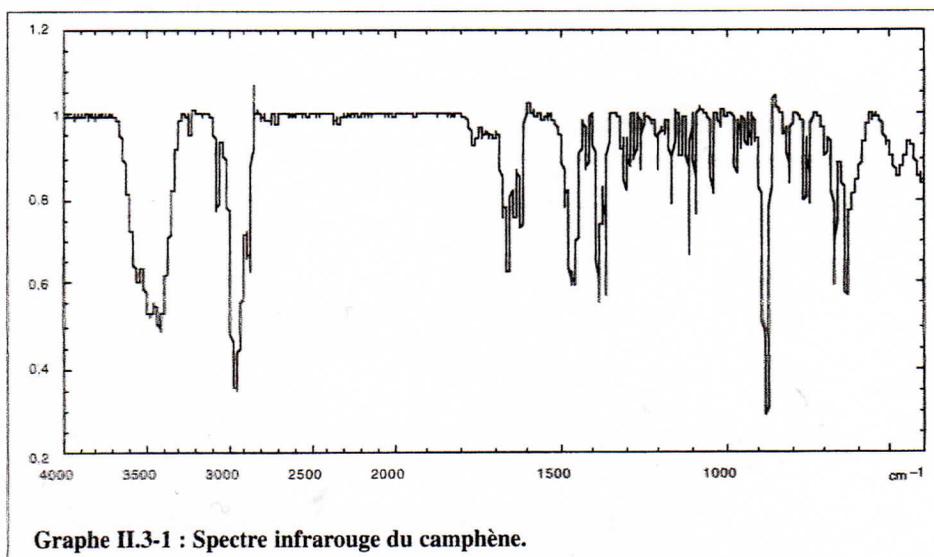
Extraire à l'éther diéthylique avec 2 x 30 mL et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer. Laver la phase organique à l'eau (1 x 15 mL), puis avec une solution d'hydrogencarbonate de sodium à 10 % (1 x 15 mL). Récupérer la phase organique et vérifier à l'aide de papier pH que la solution n'est plus acide. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium. Filtrer sur filtre plissé. Évaporer l'éther diéthylique sous vide à l'évaporateur rotatif.

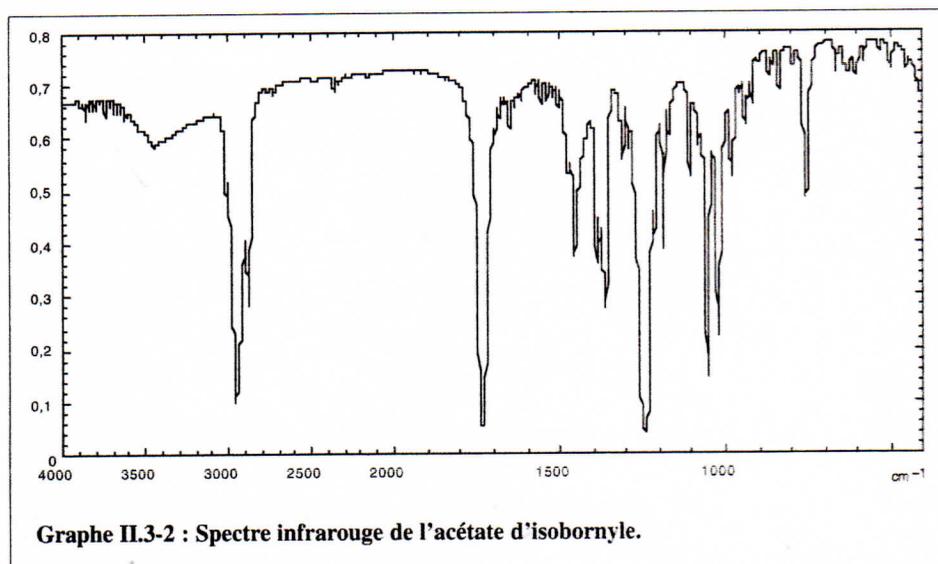
Distiller le mélange sous pression réduite en chauffant avec le bain d'huile. Isoler thermiquement la colonne à distiller en plaçant du papier aluminium pour réaliser un bon gradient de chaleur. Sous une pression réduite (trompe à eau), la température d'ébullition de l'acétate d'isobornyle est d'environ 164 °C.

On obtient environ 5 g de produit, soit un rendement voisin de 40 %.

II.3.2.3 CARACTÉRISATION DU PRODUIT

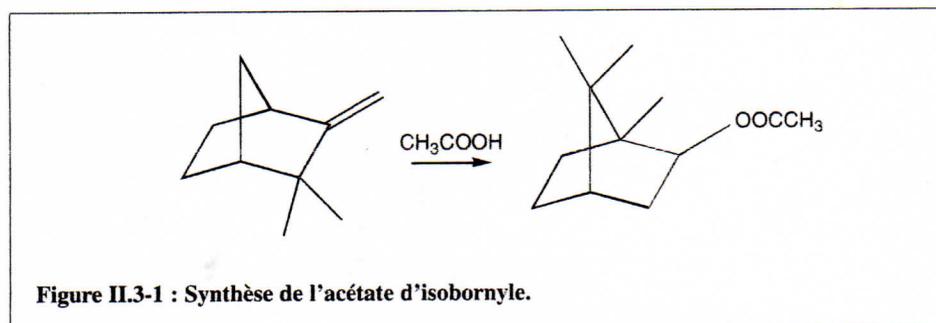
Réaliser le spectre infrarouge, afin d'observer l'apparition de la bande C=O à 1700 cm^{-1} (graphes II.3-1 & II.3-2).

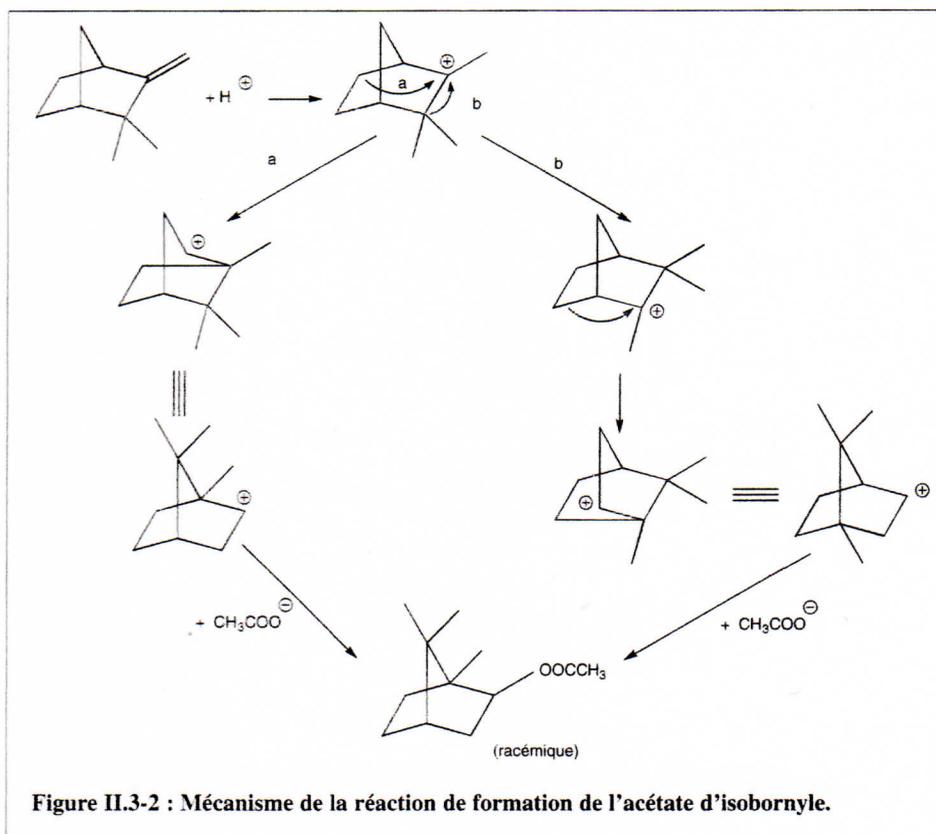




II.3.3 Discussion

C'est une réaction qui se réalise en trois étapes élémentaires (fig. II.3-1). La première étape, catalysée par un proton, permet la formation d'un carbocation. La deuxième étape est celle de transposition de l'une des liaisons du cycle (fig. II.3-2) vers un autre site de la molécule (changement de la localisation de la charge formelle). La troisième étape fait intervenir l'acide acétique, qui réagit en tant que nucléophile en régénérant le catalyseur de la première étape (H^+).





II.3.4 Données relatives à l'expérience⁷

Produit	M (g.mol ⁻¹)	ϵ_r	μ (D)
Camphène	136	—	—
Acétate d'isobornyle	196	—	—
Eau	18,0	80,4	1,86
Éther diéthylique	90,0	4,3	1,70
CH ₃ COOH	60,0	6,2	1,40
NaHCO ₃	54,0	—	—

⁷ Tables de chimie, Tonneau, De Boeck.