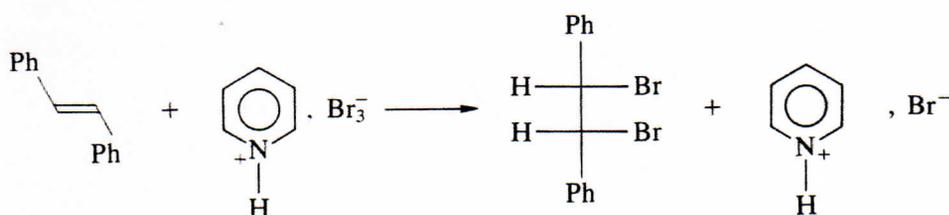


Réf : Chimie organique expérimentale
 N. Blanchard-Desce , B. Fosset
 F. Guyot , L. Jullien , S. Palacin
 Hermann , p 87

II Additions électrophiles

1) BROMATION DU STILBÈNE

\$



M

- erlenmeyer de 125 ml
- agitateur magnétique chauffant
- bain-marie
- filtre en verre fritté

P

- E-stilbène
- tribromure de pyridinium
- acide acétique
- méthanol ⚠

Le méthanol est un solvant toxique : il faut éviter les inhalations et le contact avec la peau.

Mode opératoire

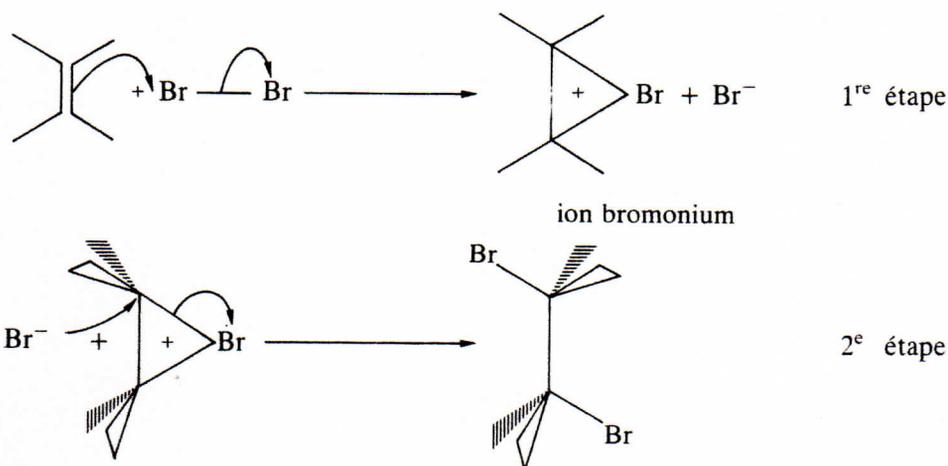
Dans un erlenmeyer de 125 ml, dissoudre 2,5 g de E-stilbène (13,9 mmole) dans 50 ml d'acide acétique en agitant et en chauffant au bain-marie. Ajouter ensuite 5 g de tribromure de pyridinium (15,5 mmole). Chauffer au bain-marie et agiter pendant encore quelques minutes : on observe la formation de cristaux en

forme de paillettes. Ce sont des cristaux de R-S dibromo-1,2 diphényl-1,2 éthane. Refroidir le mélange avec un bain froid puis recueillir le produit formé par filtration sur verre fritté. Laver avec un peu de méthanol puis sécher quelques minutes par aspiration. On obtient environ 3,8 g (soit un rendement de 80 %) du produit.

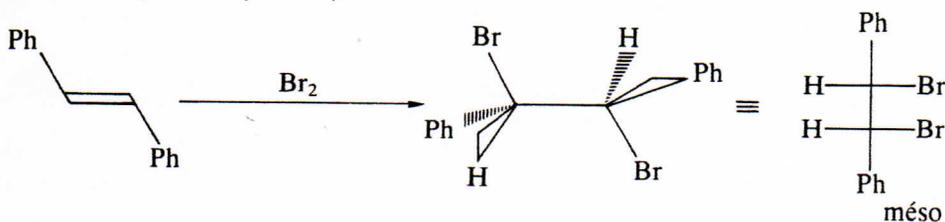
Le produit obtenu est identifié par son point de fusion : les cristaux incolores fondent à 236-237 °C (point de fusion théorique 238 °C).

Discussion

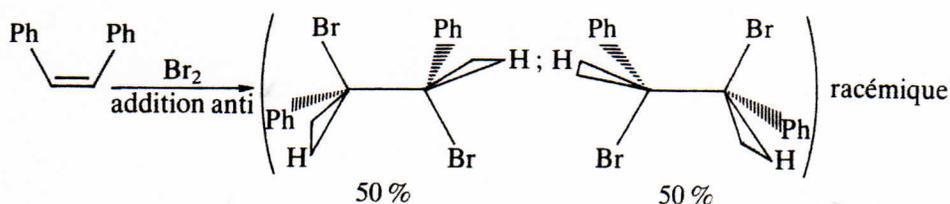
1) Le brome réagit avec les alcènes par transaddition selon le mécanisme suivant (communément admis) :



Par addition anti du brome sur le E-stilbène on obtient l'isomère méso (qui possède un plan de symétrie) :



2) L'addition anti de brome peut aussi être effectuée, dans des conditions similaires, sur le Z-stilbène. Elle conduit alors au mélange racémique (R-R, S-S)

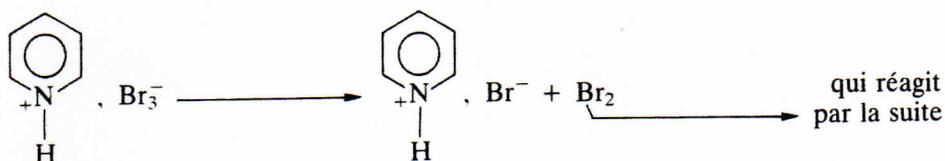


Ses propriétés physiques sont très différentes du composé méso, par exemple sa température de fusion est de 114 °C (en effet le composé méso et l'un ou l'autre des énantiomères du racémique sont des diastéréoisomères).

Cependant, le Z-stilbène est nettement plus cher que le E-stilbène et contient une fraction de E-stilbène (en présence de lumière, le Z-stilbène s'isomérisé en E-stilbène) ce qui conduit, à la fin de la manipulation, à des problèmes de séparation.

La réaction de bromation des alcènes est une réaction stéréospécifique : le Z-stilbène donne le mélange racémique (R-R, S-S) alors que le E-stilbène donne le composé méso R-S.

3) Le tribromure de pyridinium est un solide inodore, non volatil, qui, en présence d'un accepteur de brome tel qu'un alcène, se dissocie pour libérer une molécule de brome



C'est un réactif qui remplace avantageusement le brome de part sa facilité d'emploi pour les expériences réalisées sur de petites quantités d'alcènes.

Bibliographie

L.F. Fieser, K.L. Williamson, *Organic Experiments*. 5^e éd., p. 321, D.C. Heath and Company.