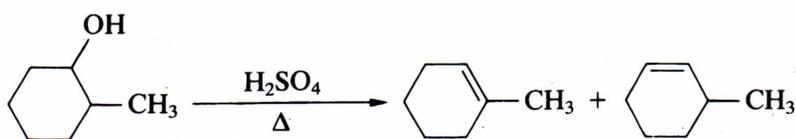


Ref : Chimie Organique Expérimentale  
 N Blanchard-Desce, Bruno Fosset  
 François Guyot, Ludovic Jullien  
 Serge Palacin  
 Hermann p 193

## II Rupture de la liaison carbone-oxygène

### 1) DÉSHYDRATATION DU MÉTHYL-2 CYCLOHEXANOL

\$\$



**M**

- ballon de 100 ml
- colonne à distiller
- réfrigérant à eau
- collecteur
- chauffe-ballon
- ampoule à décanter de 100 ml
- filtre papier plissé
- chromatographe phase vapeur

**P**

- méthyl-2 cyclohexanol
- acide sulfurique concentré ⚠
- pierres ponce ou grains de carborundum
- solution aqueuse de soude à 10 % ⚠
- sulfate de sodium anhydre
- méthyl-1 cyclohexène-1 et méthyl-1 cyclohexène-2 : échantillons authentiques CPV

L'utilisation d'acide sulfurique concentré et de solution aqueuse de soude à 10 % nécessite le port de lunettes et de gants de protection.

#### Mode opératoire

Préparer un mélange de 17,1 g de méthyl-2 cyclohexanol (150 mmole) et 5 ml d'acide sulfurique concentré ⚠, puis le transvaser dans le ballon du montage de distillation. Ajouter quelques pierres ponce ou grains de carborundum. Placer le système récepteur du distillat dans un bain de glace. Réaliser la distillation du mélange après avoir au préalable éloigné toute flamme. On prendra garde à ne pas chauffer trop fort, ce qui occasionnerait des dégradations de produits. Arrêter la distillation avant que tout le contenu du ballon n'ait été distillé (4-5 ml de mélange doivent rester dans le ballon). Récupérer le distillat et le placer dans une ampoule à

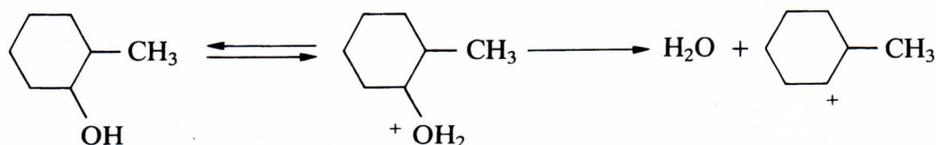
décanter. Le laver avec 10 ml de la solution aqueuse de soude à 10 %  $\Delta$  afin d'éliminer l'acide restant, puis avec 10 ml d'eau. Sécher la phase organique sur 2 g environ de sulfate de sodium anhydre. Filtrer puis piquer le filtrat en CPV. On pique ensuite les deux authentiques et le méthyl-2 cyclohexanol afin d'identifier les pics du chromatogramme (une intégration peut être réalisée moyennant les hypothèses et la méthode proposée dans la manipulation : « Nitrations comparées du toluène et du tert-butylbénzène » p. 135).

Sous pression de une atmosphère, les températures d'ébullition des différents composés sont :

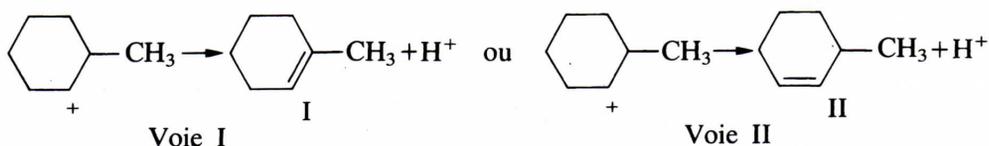
- Méthyl-2 cyclohexanol : 163-166 °C
- Méthyl-1 cyclohexène-1 : 110-111 °C
- Méthyl-1 cyclohexène-2 : 104 °C

### Discussion

1) La réaction de déshydratation des alcools secondaires est une  $\beta$ -élimination de type  $E_1$ . Le mécanisme d'élimination fait intervenir un carbocation :



Le carbocation obtenu évolue ensuite suivant :



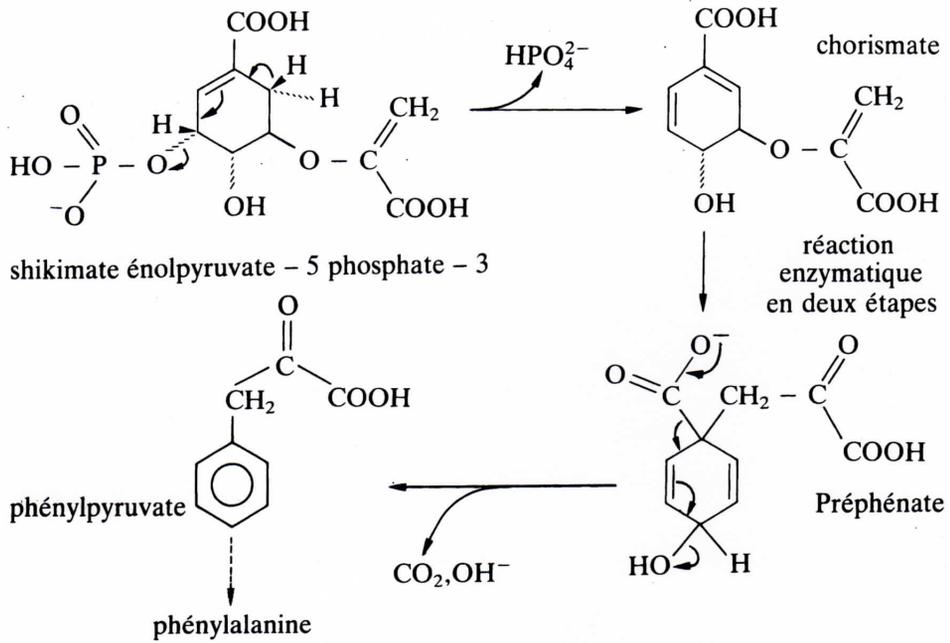
Le chromatogramme montre que c'est le produit I qui est majoritairement obtenu (à 84 %, alors qu'un effet purement statistique aurait favorisé II). Ce résultat est conforme à la règle de Zaitsev qui spécifie que, lors de la déshydratation des alcools, c'est le produit thermodynamiquement le plus stable qui est obtenu (donc ici l'alcène le plus substitué).

Il faut remarquer :

- que cette règle n'est pas vérifiée pour toute élimination ;
- que l'alcène le plus substitué n'est pas toujours le plus stable thermodynamiquement.

2) Les réactions de déshydratation sont essentielles dans le métabolisme de nombreux organismes vivants. On a déjà signalé en p. 91 leur importance dans le

cycle de Krebs. De telles réactions d'élimination sont en outre à l'origine de la biosynthèse de groupes aromatiques, le départ de l'hydroxyle dans ce cas pouvant être favorisé par phosphorylation. Ainsi, dans la biosynthèse du phénylpyruvate, précurseur biosynthétique de la phénylalanine, on a l'enchaînement :



Cette dernière étape n'est pas sans évoquer la première élimination dans la synthèse du phénylacétylène (p. 182).

CPV : Colonne SE 30 2 mètres

Injecteur : 170 °C

Sensibilité 1

Détecteur : 250 °C

Atténuation 256

Four : 140 °C

Traceur : calibre 1mV

Gaz Vecteur : N<sub>2</sub> 1,5 bar

papier 3cm/min

