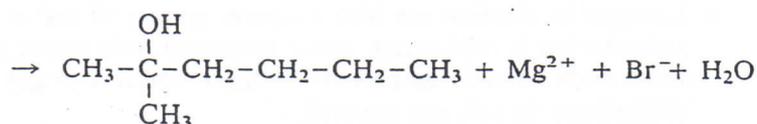
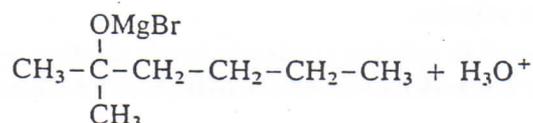
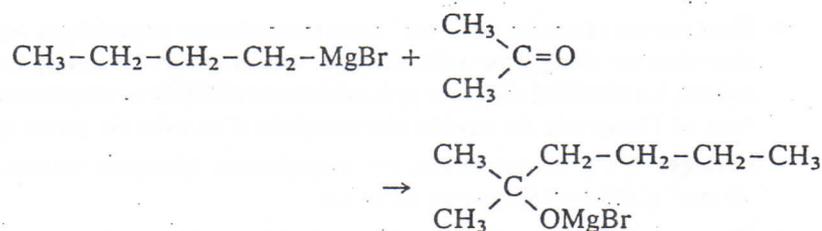
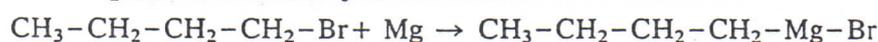


Reference : Chimie Organique  
Experimentale 2<sup>ed</sup>

A Chavanne G.-J. Beaudoin  
A Julien E. Flamand  
Belin p 707

### 38.2.2 Préparation du méthyl-2 hexanol-2



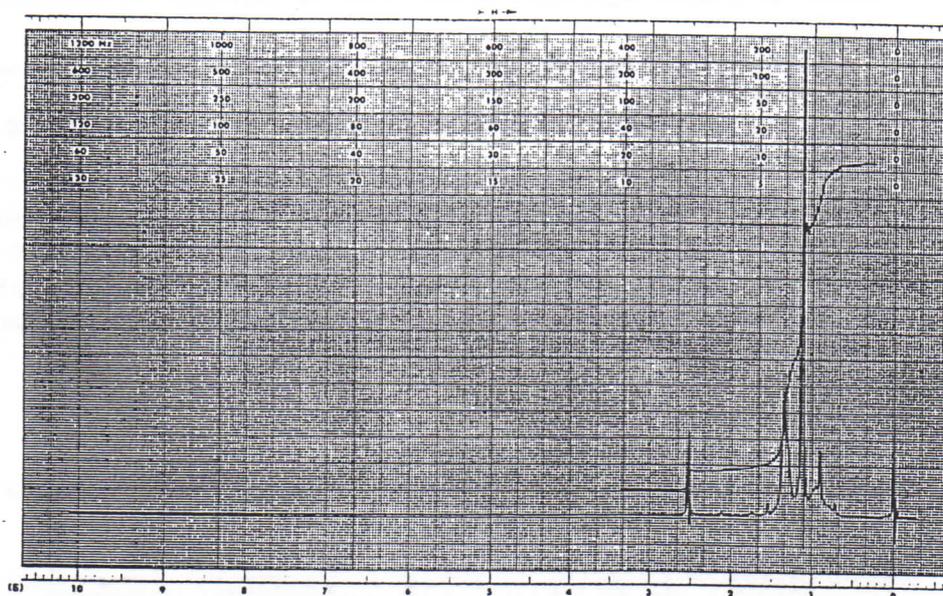
La préparation du bromo-1 butane est l'objet de l'expérience 25.3.

*Durée approximative* : six heures (sept heures avec le séchage des réactifs).

*Niveau de difficulté* : 2

*Sécurité*

- Risques inhérents aux produits :
  - magnésium : métal combustible ; en cas d'incendie ne pas utiliser l'eau pour éteindre ;
  - éther diéthylique : extrêmement inflammable ; explosif ;
  - acétone : facilement inflammable ;
  - solution concentrée d'acide chlorhydrique : corrosive, provoque des brûlures aux yeux ; vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
- Risques associés aux réactions :
  - exothermicité élevée lors de la préparation du magnésien, de l'addition d'acétone et de l'hydrolyse.
  - risque de vaporisation excessive d'éther diéthylique.



Spectre 38.2 Spectre de RMN du méthyl-2 hexanol-2 (en solution dans  $\text{CCl}_4$ )

*Résultats convenables*

Un rendement de 35 % en produit rectifié de bonne pureté chromatographique est très satisfaisant.

Ce rendement peut être amélioré en effectuant l'hydrolyse avec une solution à 25 % de chlorure d'ammonium. Dans ce cas, la présence de magnésium résiduel peut présenter un inconvénient.

---

**Question 38.8**

Une impureté peut apparaître sur le chromatogramme du produit rectifié, juste avant la sortie du pic principal. Déterminer sa nature éventuelle par un raisonnement chimique. Vérifier en étudiant le spectre IR entre  $1\ 500$  et  $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  et en faisant des injections chromatographiques de produit rectifié auquel sont ajoutées des substances connues.

---

**Question 26.13**

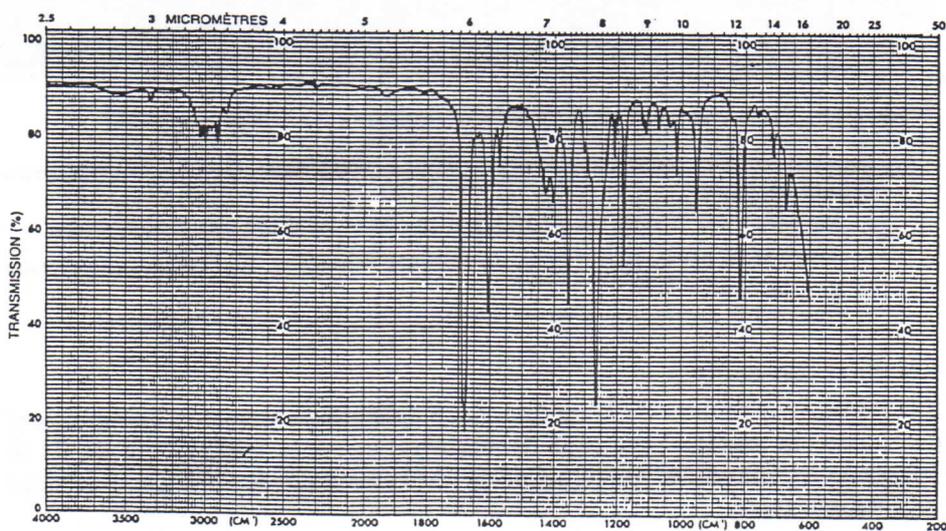
Comparer la quantité de chlorure d'aluminium à celle utilisée dans la méthode avec l'anhydride acétique. Expliquer cette différence.

*Mode opératoire*

- Prévoir le même appareillage que pour la préparation à partir de l'anhydride acétique.
- Charger dans le réacteur 37 g de chlorure d'aluminium anhydre et 125 cm<sup>3</sup> de toluène sec.
- Sous vive agitation, introduire lentement 20 g de chlorure d'acétyle. La température ne doit pas dépasser 45°C.
- En fin d'addition, amener à 45-50°C et maintenir cette température jusqu'à cessation du dégagement gazeux.
- Refroidir, puis procéder à l'hydrolyse en versant la masse réactionnelle sur 100 g de glace broyée additionnée de 75 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm<sup>-3</sup>).
- Procéder ensuite comme au cours de la préparation avec l'anhydride acétique.

*Analyses et spectres de référence*

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).



Spectre 26.3 Spectre IR de la méthyl-4 acétophénone (liquide pur en film)

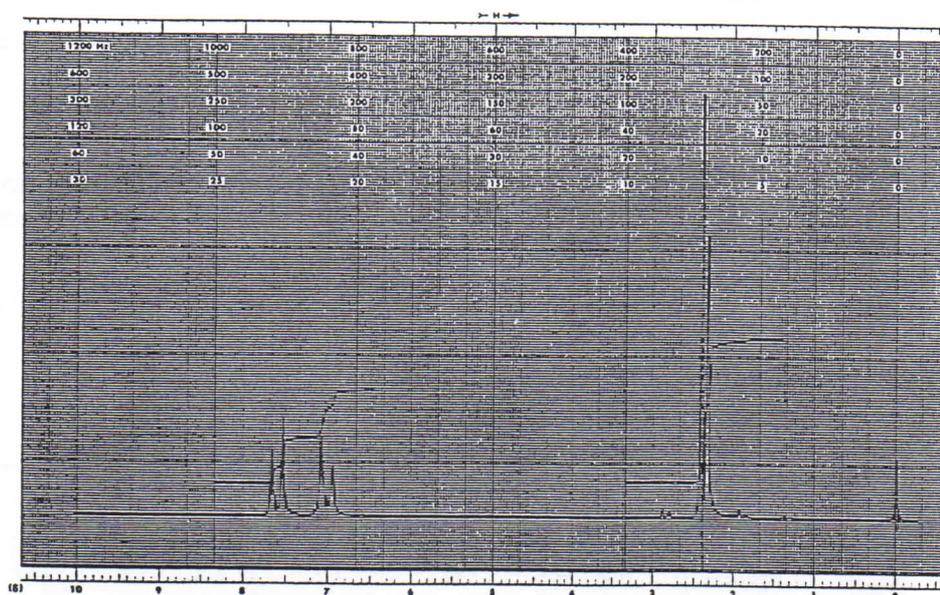
- Spectrophotométrie UV (éthanol) :  $\lambda_{\max}$  252 nm,  $\lg \epsilon$  4,18.
- Mise en évidence de la fonction carbonylée par un test chimique (section 24.4.2).

---

**Question 26.14**

Quelle bande d'absorption IR caractérise la disubstitution sur le cycle aromatique dans la méthyl-4 acétophénone.

---



Spectre 26.4 Spectre de RMN de la méthyl-4 acétophénone (en solution dans  $\text{CCl}_4$ )

---

**Question 26.15**

- Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements.
  - Justifier le choix entre les déplacements chimiques attribués aux différents groupements  $-\text{CH}_3$ .
- 

*Résultats convenables*

Il est difficile d'obtenir de la méthyl-4 acétophénone chromatographiquement pure avec le matériel courant de rectification. Des rendements de 74 % (méthode à l'anhydride acétique) et de 76 % (méthode au chlorure d'acétyle) sont satisfaisants.

- Décanter, puis procéder à deux extractions avec chaque fois 50 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique.
- Sécher les phases organiques réunies avec du carbonate de potassium anhydre.

---

**Question 38.6**

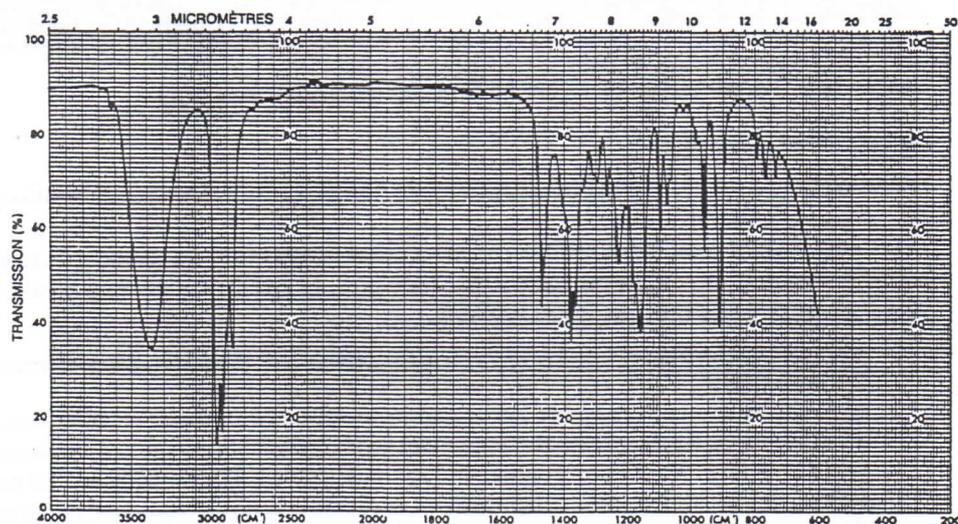
Le séchage avec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permet de réaliser simultanément une autre opération. Laquelle ?

---

- Éliminer l'éther diéthylique par distillation simple à la pression atmosphérique (chauffage avec un bain d'eau chaude) ou par évaporation rotative.
- Rectifier sous pression faiblement réduite (supérieure à 50 mm Hg). Prélever le méthyl-2 hexanol-2 pur en se référant à la courbe  $\ln p = f(1/T)$  ou en contrôlant régulièrement le distillat par chromatographie gaz-liquide.

**Analyses et spectres de référence**

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).



Spectre 38.1 Spectre IR du méthyl-2 hexanol-2 (liquide pur en film)

---

**Question 38.7**

Interpréter les bandes du spectre 38.1 entre 2 500 et 4 000 cm<sup>-1</sup>.

---

*Matières premières*

- Bromo-1 butane sec : 34 g
- Magnésium sec en tournures : 6,1 g
- Éther diéthylique anhydre : 120 cm<sup>3</sup>
- Éther diéthylique usuel : 100 cm<sup>3</sup>
- Iode : quelques cristaux
- Acétone sec : 15 g
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique ( $\sim 11 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) : 25 cm<sup>3</sup>
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique ( $\sim 3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) : quantité indéterminée
- Carbonate de potassium anhydre : quelques grammes

*Mode opératoire*

- Équiper un réacteur de 1 dm<sup>3</sup> avec un agitateur magnétique ou mécanique étanche, un réfrigérant très efficace, une ampoule de coulée et un thermomètre. Le matériel doit être préalablement séché dans une étuve. Le réfrigérant et l'ampoule de coulée sont équipés d'un tube de garde desséchant.
- Charger 6,1 g de tournures de magnésium, quelques cristaux d'iode et 30 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique anhydre.
- Placer dans l'ampoule une solution de 34 g de bromo-1 butane dans 25 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique anhydre.
- Couler environ 10 cm<sup>3</sup> de solution et attendre que la réaction soit amorcée. Si nécessaire, aider à son démarrage en chauffant avec les mains ou avec de l'eau tiède.
- Lorsque la réaction est bien avancée, ajouter 50 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique anhydre par le réfrigérant, agiter lentement, puis couler goutte à goutte le reste de la solution de bromo-1 butane. Veiller à ce que le reflux d'éther diéthylique ne soit pas excessif.
- Attendre que le reflux cesse de lui-même, puis porter de nouveau à reflux pendant 15 minutes avec un bain d'eau chaude.
- Après refroidissement à température ambiante, couler goutte à goutte sous bonne agitation une solution de 15 g d'acétone sec dans 15 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique anhydre. Refroidir si nécessaire.
- Porter à reflux pendant cinq minutes.
- Refroidir avec un bain glacé, puis couler sous vive agitation un mélange de 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et de 175 cm<sup>3</sup> d'eau (durée : environ 30 minutes).
- Si nécessaire, ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des composés inorganiques.