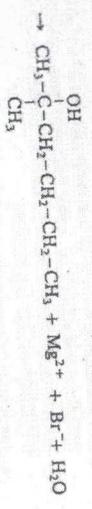
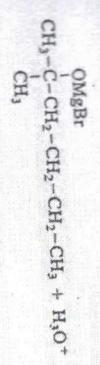
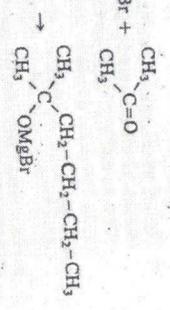
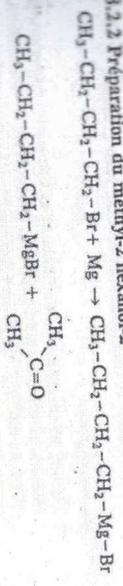


Rivière : Chimie Organique 2^{ed}
 Expérimentale G-J Beaudoin
 A Sullivan E Flamand
 Belin p 707

-meca
 -90 à poser
 -90° posées

38.2.2 Préparation du méthyl-2 hexanol-2 (1)



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.

Matériaux premiers

- Bromo-1 butane sec : 34 g
- Magnésium sec en tournures : 6,1 g
- Éther diéthylique anhydre : 120 cm³
- Éther diéthylique usuel : 100 cm³
- Iode : quelques cristaux
- Acétone sec : 15 g
- Solution concentrée d'acide chlorhydrique (~11 mol·dm⁻³) : 25 cm³
- Solution à 10 % d'acide chlorhydrique (~3 mol·dm⁻³) : quantité indéterminée
- Carbonate de potassium anhydre : quelques grammes

Mode opératoire

- Équiper un réacteur de 1 dm³ 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 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Placer dans l'ampoule une solution de 34 g de bromo-1 butane dans 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre.
- Couler environ 10 cm³ 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 cm³ 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.
- Arrêter 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 cm³ 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 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 175 cm³ d'eau (durée : environ 30 minutes).
- Si nécessaire, ajouter une solution à 10 % d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des composés inorganiques.

que ça cesse
 que ça coule
 que ça coule



~190mL

(1) (début de 2)

orange
= jaunes
rouges
+ blancs

200mL
garder 2-3 mL

1,2686g/cm³

~~23,65g~~

0,709

- Décanter, puis procéder à deux extractions avec chaque fois 50 cm³ d'éther diéthylique.
- Sécher les phases organiques réunies avec du carbonate de potassium anhydre.

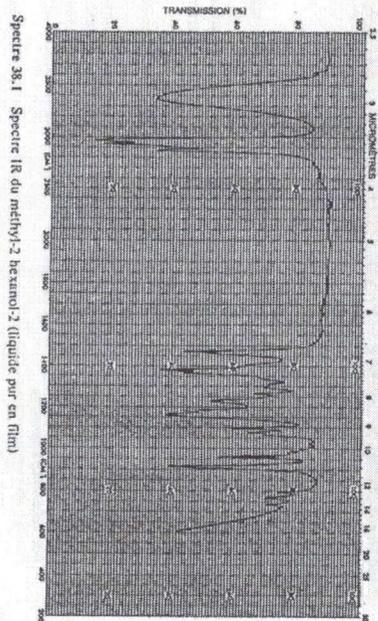
Question 38.6

Le séchage avec K₂CO₃ 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

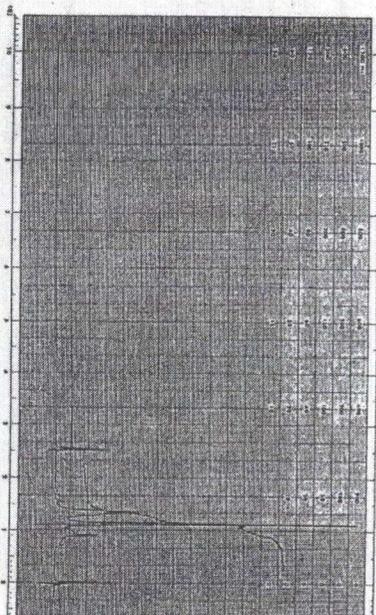
- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie gaz-liquide (une phase Carbowax 20 M peut convenir).



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⁻¹.



Spectre 38.2 Spectre de RMN du méthyl-2-hexanol-2 (en solution dans CCl₄)

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 cm⁻¹ et en faisant des injections chromatographiques de produit rectifié auquel sont ajoutées des substances connues.

Préparation d'un magnésien.

→ Verrerie super sèche

→ Pour amorcer la réaction:

↳ main desséchée

+ casser les grains de Mg

ac baguette de verre



2-3 mL bromo-1-butane / Et_2O

diethyl éther (juste rasant)

Mg.

iode

→ passage d'une solut^o orange à . 1) laiteuse
2) transp + ébullit^o solvant

Pour gagner du tps: tout faire en goutte à goutte (tout doucement)
ds attendre les reflux.

⚠ avant ajout de l'acétone bien attendre la T° ↓.