

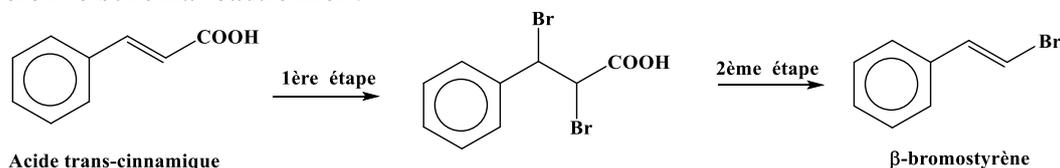
PC* 2022/ 2023

*Bellevue***TP8 : Synthèse du β -bromostyrène**

L'odeur de jasmin est très recherchée dans le monde de la parfumerie , cependant l'extraction d'un **seul kilogramme d'absolu de jasmin** nécessite environ **7 millions de fleurs de jasmin**. Son [prix](#) peut parfois dépasser celui de l'or et atteint près de 70 000 euros le kilogramme d'absolu, selon sa qualité et sa provenance.
De nombreuses voies de synthèse d'un composé odorant succédané du jasmin ont été développées . Ce TP illustre une de ces voies , celle du β -bromostyrène ou 1-bromo-2-phényléthylène



Le β -bromostyrène ou 1-bromo-2-phényléthylène est préparé ici en deux étapes à partir de l'acide trans cinnamique selon le schéma réactionnel :



1. Analyse du schéma réactionnel : préciser la nature des transformations chimiques envisagées lors de chaque étape .

2. Mettre en œuvre le protocole suivant pour la 1^{ère} étape :

Dans un ballon de 250mL, introduire 3,0 g d'acide trans cinnamique et 25mL de chloroforme. Adapter un réfrigérant à boules et porter le mélange à ébullition de façon à ce que la solubilisation soit totale. Laisser le mélange revenir à température ambiante et ajouter alors progressivement 6,4 grammes de tribromure de pyridinium tout en maintenant l'agitation.

Lorsque l'addition est terminée poursuivre l'agitation pendant 30 minutes environ. Un composé solide se forme ; il s'agit de l'acide 2-3-dibromo-3-phénylpropanoïque.

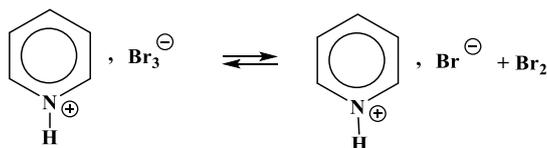
Recueillir ce solide par filtration sous vide sur büchner ; le laver avec un peu de chloroforme.

Mesurer son point de fusion.

Fournir un peu de l'échantillon solide à l'examineur pour pouvoir réaliser le spectre IR

Données :

Le tribromure de pyridinium libère dans le milieu réactionnel du dibrome, -hautement toxique- nécessaire à la réaction :



3. En fin de réaction il est conseillé de rincer la verrerie à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) : justifier.

4. Le chloroforme HCCl_3 est un solvant caractérisé par : $\epsilon_r = 4,8$, $\mu = 1,04 \text{ D}$. Rappeler la signification de ces données .

5. Déterminer le rendement de cette première étape et analyser le spectre IR réalisé.

6. Proposer des conditions expérimentales pour la deuxième étape. La spectroscopie IR est-elle une méthode intéressante pour suivre l'évolution de cette étape ?

7. Mettre en œuvre le protocole suivant pour la 2^{ème} étape :

Dans le ballon précédent rincé, introduire la totalité de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque puis 30 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 %. Adapter le réfrigérant. Chauffer à reflux pendant 30 minutes.

Après avoir laissé revenir le mélange à température ambiante, le transvaser dans une ampoule à décanter. Recueillir la phase organique.

Procéder alors à deux fois à l'extraction de la phase aqueuse avec 10 mL d'éther. Réunir les phases organiques et les sécher sur sulfate de magnésium.

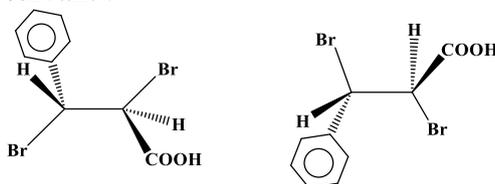
Éliminer enfin l'éther à l'évaporateur rotatif et évaluer la masse de β -bromostyrène ainsi obtenu.

8. Commenter ce protocole : indiquer l'intérêt de l'extraction et du séchage. Rappeler succinctement le principe de l'évaporateur rotatif.

9. Déterminer le rendement de la deuxième étape et le rendement global de formation du β -bromostyrène à partir de l'acide trans-cinnamique.

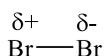
10. Interprétation microscopique de la première étape.

10a. Indiquer le nombre de stéréoisomères de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque. On obtient majoritairement le stéréoisomères suivant :



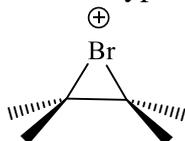
Préciser alors le terme qui décrit le mieux la stéréosélectivité de la réaction.

10b. Dans les conditions de l'expérience la molécule de dibrome peut se polariser selon



Par analogie aux exemples d'addition sur une double liaison C=C on peut proposer pour la formation de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque un mécanisme via un carbocation. Écrire ce mécanisme et discuter de sa validité.

10c. Un autre mécanisme propose un intermédiaire de type ion ponté bromonium :



Écrire ce mécanisme et expliquer en quoi il permet d'interpréter la formation des deux stéréoisomères représentés ci-dessus.

10d. La réaction de bromation d'une double liaison est stéréospécifique : illustrer cette affirmation sur l'exemple de l'acide trans cinnamique .

11. Interprétation microscopique de la deuxième étape

Indiquer l'intermédiaire réactionnel envisageable par un mécanisme E2 à partir de l'acide 2,3-dibromo
Décrire ce mécanisme .

Données :

Acide trans cinnamique	M = 148,2 g.mol ⁻¹ Pureté > 99%	
Chloroforme	M = 119,4 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 61 ° C , T _f = - 63 ° C Densité : 1,48	
Tribromure de pyridinium	C ₅ H ₅ N·HBr·Br ₂ M = 319,8 g.mol ⁻¹ Pureté > 90 %	
Ether	M = 74,0 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 34,6 ° C	