

TP N°4 : Synthèse d'une coumarine (Réaction de *Pechmann*)

I. Object de Travail :

- ✓ Synthèse d'une coumarine (7-hydroxy-4-méthyl coumarine).

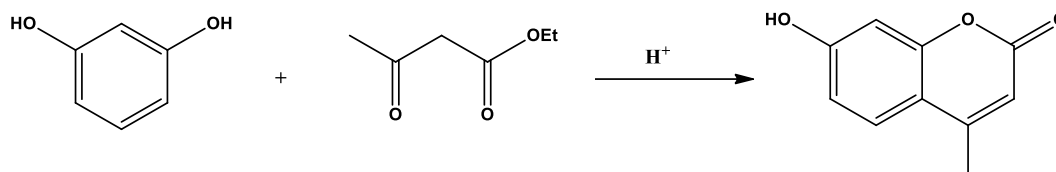
II. Partie théorique :

1- Les coumarines:

Les dérivés de la coumarine sont des composés ayant des propriétés anticoagulantes. Il est utilisé commercialement comme colorant laser et comme matière première pour la production de l'insecticide « hymécromone ».

2- Synthèse des coumarines

Réaction de *Pechmann* : La synthèse générale des coumarines implique l'interaction d'un phénol avec un β -cétoester en présence d'un agent de condensation acide (réaction de Pechmann). L'acide sulfurique concentré est généralement utilisé comme agent de condensation pour les phénols monohydriques simples et les β -cétoesters, bien que le phénol lui-même réagisse mieux en présence de chlorure d'aluminium. On pense que le mécanisme de la réaction implique la formation initiale d'un β -hydroxy ester, qui se cyclise et se déshydrate ensuite pour donner la coumarine. Les phénols polyhydriques, en particulier ici les deux groupes hydroxyle sont orientés méta, réagissent avec une grande facilité et l'acide sulfurique, est utilisé comme agent de condensation avec un contrôle minutieux de la température pour assurer un bon rendement.



III. Manipulation

1-

<i>Produits chimiques</i>	<i>Appareillage</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Conc. acide sulfurique - Résorcinol - Acétoacétate d'éthyle - Glace - Solution d'hydroxyde de sodium (5%) - Acide sulfurique (2 M) - Éthanol 95 %) 	<ul style="list-style-type: none"> - Ballon tricol - Thermomètre - Agitateur mécanique - Ampoule d'addition - Entonnoir Büchner - Éprouvette - Papier filtre

2- Synthèse

- Prélever 10 mL d'acide sulfurique concentré dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome. Plonger le ballon dans un bain de glace.
- Lorsque la température descend en dessous de 10 °C, ajouter une solution de 1 g (9,1 mmol) de réSORCINOL dans 1,34 g (1,30 ml, 10,3 mmol) d'acétoacétate d'éthyle redistillé goutte à goutte et sous agitation.
- Maintenir la température en dessous de 10 °C au moyen d'un bain glace-sel pendant l'addition.
- Maintenir le mélange à température ambiante pendant qlqs heures puis le verser dans un mélange de 20 g de glace pilée sous forte agitation et 30 mL d'eau.
- Recueillir le précipité par filtration sous vide et le laver avec trois portions de 10 ml d'eau froide.
- Dissoudre le solide dans 15 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, filtrer et ajouter de l'acide sulfurique dilué 2 M (environ 5,5 mL) sous agitation vigoureuse jusqu'à ce que la solution soit acide.
- Filtrer la 4-méthyl-7-hydroxycoumarine brute à la pompe, laver avec quatre portions de 10 mL d'eau froide et sécher à 100 °C. Recristalliser dans de l'éthanol à 95 %.

Compte rendu

1. Dessiner et légènder le schéma du montage.
2. Nommez les réactifs, recherchez leurs caractéristiques physiques.
3. Déterminer le rendement de votre réaction.
4. La littérature donne une température de fusion de 185-186°C. Comparer à votre résultat.
5. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
6. Le spectre de RMN ¹H de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine, enregistré à une fréquence de 400 MHz est présenté dans le tableau suivant, compléter le.

Spectre de résonance magnétique nucléaire ¹ H du coumarine			
δ/ppm	intégration	allure du signa	attribution
9,50	1 H	singulet très large	
7,59	1 H	doublet	
6,84	1 H	doublet de doublet	
6,72	1 H	doublet	
6,06	1 H	singulet	
2,41	3 H	singulet	