

## Table des matières

<b>Remerciements</b>	5
<b>Sommaire</b>	7
<b>Table d'équivalences entre les seconde et troisième éditions</b>	8
<b>Avertissement</b>	9
<b>Chapitre 1</b> La littérature scientifique et la quête d'informations	13
1.1 Consultation des ouvrages généraux disposant de listes bibliographiques	14
1.2 Consultation des revues d'articles	14
1.3 Consultation d'ouvrages à caractère encyclopédique	14
1.4 Consultation des recueils de procédures expérimentales	15
1.5 Consultation d'ouvrages spécifiques	16
1.5.1 Catalogues de produits chimiques	16
1.5.2 Ouvrages traitant de la sécurité	16
1.5.3 Ouvrages traitant de la purification des solvants, des réactifs et de leur manipulation	16
1.6 Consultation de la littérature primaire	16
1.7 Autres sources majeures d'information	17
1.8 Sources d'informations pour l'analyse spectroscopique	18
<b>Chapitre 2</b> Risques inhérents à l'activité dans un laboratoire de chimie	19
2.1 Glissades et chutes	20
2.2 Coupures	20
2.2.1 Risques liés à la manipulation du verre	20
2.2.2 Risques liés à la manipulation de produits sujets à décomposition explosive	20
2.3 Brûlures	21
2.3.1 Risques liés aux sources de chaleur sans flamme	21
2.3.2 Risques liés aux feux	21
2.4 Lésions chimiques, intoxications	22
Concentrations limites admissibles dans l'air des lieux de travail	23
2.5 Liste des codes concernant les risques et les conseils de sécurité mentionnés dans les manipulations des chapitres 4 à 10	25
2.5.1 Nature des risques particuliers	26
2.5.2 Combinaisons de risques particuliers	27
2.5.3 Conseils de prudence concernant les substances dangereuses	28

2.5.4	Combinaisons des phrases de sécurité	30
2.6	La tenue du chimiste dans le laboratoire	30
<b>Chapitre 3</b>	<b>Préparation, conduite, analyse et description d'une manipulation</b>	<b>31</b>
3.1	Préparation d'une manipulation	32
3.2	Moyens de chauffage et de refroidissement	34
3.2.1	Chauffage	34
3.2.2	Refroidissement	34
3.3	Préparation et conservation des solvants dits anhydres	35
3.4	Manipulation en atmosphère contrôlée	37
3.4.1	Réalisation d'un montage	38
3.4.2	Utilisation des seringues	40
3.4.3	Transfert à l'aiguille double	41
3.5	Le suivi d'une réaction	41
3.6	L'isolement du produit de la réaction (en anglais : work-up)	42
3.6.1	Extraction avec intervention d'une phase aqueuse	42
3.6.2	Distillation préparative	43
3.6.3	Distillation hétéroazéotrope	43
3.6.4	Cristallisation fractionnée	44
3.7	La purification du produit brut de réaction	44
3.7.1	Distillation	44
3.7.2	Recristallisation	45
3.7.3	Chromatographies	45
3.8	La description du travail expérimental	50
<b>Chapitre 4</b>	<b>Méthodes de dosage de réactifs et de mélanges d'espèces chimiques</b>	<b>53</b>
Manipulation 1	Coefficients de partage et techniques d'extraction	54
Manipulation 2	Séchage d'une phase organique étherée	56
Manipulation 3	Dosage de l'acide 3-chloroperbenzoïque	60
Manipulation 4	Dosage de l'hypochlorite de sodium	61
Manipulation 5	Dosage de l'hydrure de sodium	63
Manipulation 6	Dosage d'une solution de borane	65
Manipulation 7	Dosage du tétrahydroborate de sodium	67
Manipulation 8	Dosage d'une solution de méthyllithium	69
Manipulation 9	Dosage de diastéréoisomères : ( <i>R</i> )- <i>O</i> - acétylmandélates de 1-phényléthyle	72
Manipulation 10	Détermination de la masse molaire moyenne d'un polyamide	75
Manipulation 11	Détermination de la masse molaire moyenne d'un polystyrène	79
Manipulation 12	Dosage de la fraction énolisée d'un composé $\beta$ -dicarbonylé	85
Manipulation 13	Dosage d'une solution d'halogénure d'organomagnésium	88
Manipulation 14	Mesure d'un excès énantiomérique à l'aide d'un sel d'euprécium(III)	91

<b>Chapitre 5 Réactions d'addition</b>	<b>95</b>
Manipulation 15 Préparation d'un alcool par action de l'isopropylate d'aluminium sur un aldéhyde	96
Manipulation 16 Préparation d'un alcool par action du borane sur une cétone	98
Manipulation 17 Préparation d'un alcool par action du tétrahydruroborate de sodium sur une cétone	101
Manipulation 18 Préparation d'un alcool par action d'un dialkylhydruroborate de lithium sur une cétone	104
Manipulation 19 Préparation d'un cyclohexa-1,4-diène par action du lithium sur un éther aromatique	107
Manipulation 20 Préparation d'un alcène par action de l'hydrogène sur un alcyne	111
Manipulation 21 Préparation d'un époxyde par action du perborate de sodium sur une $\alpha,\beta$ -énone	116
Manipulation 22 Préparation d'un époxyde par action d'un peracide sur un alcène	119
Manipulation 23 Préparation d'un époxyde par action du diméthylodioxyrane sur un alcène	121
Manipulation 24 Préparation d'un diol par action du periodate de sodium sur un alcène	124
Manipulation 25 Préparation d'un alcool par action de l'eau sur un alcène	128
Manipulation 26 Préparation d'un éther par action d'un alcool sur un alcène	132
Manipulation 27 Préparation d'une iodohydrine par action de l'iode sur un alcène	134
Manipulation 28 Préparation d'un dibromoalcane par action du tribromure de pyridinium sur un alcène	139
Manipulation 29 Réactivités comparées de l'hex-1-ène et de l'hex-1-yne vis à vis du dibrome	142
Manipulation 30 Préparation d'un époxyde par action d'un ylure de soufre sur une cétone	144
Manipulation 31 Préparation d'un hydroxyester par action d'un organozincique fonctionnel sur un aldéhyde	147
Manipulation 32 Préparation d'un alcool par action d'un halogénure d'organomagnésium sur une cétone	150
Manipulation 33 Préparation d'un alcool par action du bromure d'allyle sur un aldéhyde en présence de zinc, en milieu hydroorganique	156
Manipulation 34 Préparation d'un cycloalcénol par transposition sigmatropique d'un alcénal	159
Manipulation 35 Préparation d'une 3-arylcyclanone par action d'un cuprate mixte magnésien sur une $\alpha,\beta$ -énone	163
Manipulation 36 Préparation d'une 3-alkylcyclanone par action d'un dialkylcuprate de lithium sur une $\alpha,\beta$ -énone	168
Manipulation 37 Préparation d'une 3-alkylcyclanone par action d'un trialkylcuprate de dilithium sur une $\alpha,\beta$ -énone	173
Manipulation 38 Réaction de Diels et Alder sous catalyse acide au sens de Lewis	176
Manipulation 39 Formation d'un cyclopropane par action d'un ylure de soufre sur une $\alpha,\beta$ -énone	181
Manipulation 40 Polymérisation anionique du styrène en présence d'un organolithium	185
Manipulation 41 Polymérisation radicalaire du styrène en présence d'AIBN	190
Manipulation 42 Ene-réaction du benzyne et d'un alcène	192

<b>Chapitre 6</b>	Réactions d'élimination	195
Manipulation 43	Préparation d'une cétone par deséthoxycarboxylation d'un $\beta$ -cétœster en présence d'acide formique	196
Manipulation 44	Préparation d'une cétone par décarboxylation thermique d'un $\beta$ -cétœster	198
Manipulation 45	Préparation d'un alcène par décarboxylation thermique du sel de cuivre(I) d'un acide $\alpha,\beta$ -éthylénique	201
Manipulation 46	Préparation d'un aldéhyde par action de l'hypochlorite de sodium sur un alcool	205
Manipulation 47	Préparation d'un aldéhyde par action du diméthylsulfoxyde sur un alcool (oxydation de Swern)	208
<b>Chapitre 7</b>	Réactions de transposition	211
Manipulation 48	Préparation de l' $\epsilon$ -caprolactame par action de l'acide sulfurique sur l'oxime de la cyclohexanone	212
Manipulation 49	Préparation d'un <i>ortho</i> -allylphénol par transposition thermique d'un éther d'allyle et de phényle	215
Manipulation 50	Préparation d'un composé indolique par transposition thermique d'une phénylhydrazone de cyclanone	217
<b>Chapitre 8</b>	Réactions d'échange (condensations, substitutions)	219
Manipulation 51	Hydrolyse sélective d'un éther triméthylsilylique en présence d'un triméthylsilylalcyne	220
Manipulation 52	Hydrolyses simultanées d'un éther triméthylsilylique et d'un triméthylsilylalcyne en présence de fluorure de tétrabutylammonium	222
Manipulation 53	Epimérisation d'une cétone en présence d'hydrure de sodium	224
Manipulation 54	Préparation d'un alkylbenzène par action d'un silane sur une cétone aromatique	226
Manipulation 55	Préparation d'un alkylbenzène par action du polyméthylhydrosiloxane sur une cétone aromatique	228
Manipulation 56	Désoxygénation d'un aldéhyde par réduction de sa tosylhydrazone	232
Manipulation 57	Protection d'un alcool et d'un alcyne terminal par silylation	235
Manipulation 58	Protection d'un polyol par silylation	238
Manipulation 59	Estérification d'un acide carboxylique par le méthanol	240
Manipulation 60	Préparation d'un formiate par action d'un alcool sur l'anhydride mixte formique et acétique	242
Manipulation 61	Détermination de la configuration absolue d'un alcool secondaire énantiopur à l'aide de l'anhydride $\alpha$ -phénylbutyrique	244
Manipulation 62	Préparation d'un acétonide par action du 2,2-diméthoxypropane sur un diol	247
Manipulation 63	Préparation d'un acétal par action de l'orthoformiate de méthyle sur un aldéhyde	250
Manipulation 64	Protection sélective de groupements hydroxyles dans un ose	253
Manipulation 65	Préparation d'un ester par action d'un alcool sur un chlorure d'acide	257
Manipulation 66	Préparation d'un éther par action d'un alcoolate sur un dérivé halogéné	259
Manipulation 67	Effet de solvant dans la réaction du naph-2-olate de sodium sur le bromure	

*Table des matières*

	de benzyle	262
Manipulation 68	Préparation d'un ester par action d'un sel d'acide carboxylique sur un dérivé halogéné	266
Manipulation 69	Préparation d'une lactone par cyclisation d'un sel d'acide carboxylique $\omega$ -halogéné	268
Manipulation 70	Préparation d'une cétone par action de l'ozone sur un alcène	271
Manipulation 71	Préparation d'un ligand salen par condensation entre une diamine et un <i>ortho</i> -hydroxybenzaldéhyde	275
Manipulation 72	<i>N,N</i> -diméthylation d'une amine primaire à l'aide du formol et de l'acide formique	278
Manipulation 73	Protection d'une amine par formation d'un carbamate	281
Manipulation 74	Préparation d'un polyamide par action d'une diamine sur un dichlorure d'acide	284
Manipulation 75	Bromation sélective d'une cétone aromatique en $\alpha$ du carbonyle	286
Manipulation 76	Préparation d'un 1-haloalc-1-yne par action d'un dihalogène sur un alcynure de magnésium	288
Manipulation 77	Préparation d'un 1-bromoalc-1-ynol par action de l'hypobromite de potassium sur un alc-1-ynol	292
Manipulation 78	Vitesses relatives de bromation de quelques composés aromatiques	294
Manipulation 79	Préparation d'un iodure par action de l'acide iodhydrique sur un alcool	298
Manipulation 80	Préparation d'un bromure par oxydation d'un acétal à l'aide du <i>N</i> -bromo-succinimide	300
Manipulation 81	Préparation d'un chlorure aromatique à partir d'une amine aromatique en milieu non aqueux	304
Manipulation 82	Préparation d'un chlorure aromatique à partir d'une amine aromatique en milieu aqueux	307
Manipulation 83	Préparation de l'iodobenzène à partir de l'aniline	309
Manipulation 84	C-silylation d'un énolate d'ester	313
Manipulation 85	Préparation du ferrocène	316
Manipulation 86	Préparation du ( $\pm$ )-1,1'-binapht-2-ol par action du chlorure de fer(III) sur le napht-2-ol en milieu aqueux	321
Manipulation 87	Préparation du ( $\pm$ )-1,1'-binapht-2-ol par action du chlorure de fer(III) sur le napht-2-ol sans solvant	323
Manipulation 88	Préparation d'un diyne par action de l'acétate de cuivre(II) sur un alcyne terminal	325
Manipulation 89	Condensation de Claisen du phénylacétate d'éthyle	327
Manipulation 90	Condensation de Claisen-Schmidt entre aldéhyde et cétone	330
Manipulation 91	Condensation de Knoevenagel entre l'acide malonique et l'aldéhyde salicylique et lactonisation de l'hydroxyacide formé	333
Manipulation 92	Acétylation du toluène par l'anhydride acétique en présence de chlorure d'aluminium	335
Manipulation 93	Formylation de l'indole par le diméthylformamide en présence d'oxy-chlorure de phosphore	338

Manipulation 94	Alkylation d'un $\beta$ -cétoster en milieu hydroorganique	341
Manipulation 95	Préparation d'un $\alpha,\beta$ -époxyester par condensation de Darzens entre un $\alpha$ -chloroester et un aldéhyde	344
Manipulation 96	Préparation d'une cétone par action d'un organomanganate sur un chlorure d'acide	347
Manipulation 97	Préparation d'un haloalcane par action d'un organocuprate sur un $\omega$ -dihaloalcane	350
Manipulation 98	Préparation d'un 3-phénylacrylate de méthyle par action de l'iodobenzène sur l'acrylate de méthyle en présence d'acétate de palladium	354
Manipulation 99	Préparation d'un alcène par action d'un ylure de phosphore sur une cétone	357
Manipulation 100	Préparation d'un alcène par action du sel de sodium d'un phosphonoacétate d'éthyle sur un aldéhyde	361
Manipulation 101	Préparation d'un alcène par action du triméthylsilylacétate d'éthyle sur un aldéhyde en présence de fluorure de césium	364
Manipulation 102	Préparation d'un biphenyle par action d'un acide boronique sur une bromoacétophénone en présence d'acétate de palladium	367
Manipulation 103	Préparation d'un diester par électrolyse de l'hémiester d'un diacide carboxylique	371
<b>Chapitre 9</b>	<b>Procédés de dédoublement</b>	<b>375</b>
Manipulation 104	Obtention des D- et L- thréonines à partir du conglomerat, par cristallisation préférentielle	376
Manipulation 105	Obtention des acides (+)- et (-)- mandéliques à partir du racémique, par séparation de leurs sels diastérisomères de (-)-éphédrine	384
Manipulation 106	Dédoublement de la <i>trans</i> -cyclohexane-1,2-diamine à l'aide de l'acide (+)-tartrique	393
Manipulation 107	Obtention des (R)-(+)- et (S)-(-)- 1,1'-binapht-2-ol par action du chlorure de N-benzylcinchonidinium sur le racémique	396
Manipulation 108	Préparation du (R)-(+)-1-phényléthanol par dédoublement enzymatique du ( $\pm$ )-pentanoate de 1-phényléthyle	399
<b>Chapitre 10</b>	<b>Procédés d'optimisation des réactions</b>	<b>403</b>
Manipulation 109	Préparation de l'aniline par action du borohydrure de sodium sur le nitrobenzène en présence de sels de cuivre(II)	407
Manipulation 110	Préparation de l'hydroxycitronellal par hydratation d'un imonium du citronellal	414
Manipulation 111	Préparation de l'isopulégol par action de sels de zinc sur le citronellal	422
<b>Index</b>		<b>431</b>
	Par noms de réaction	431
	Par types de réaction, selon la classification de W. Theilheimer	432
	Par mots-clefs	434
	Classement des réactifs par familles chimiques	436
	Classement des produits par familles chimiques	439
<b>Table de matières</b>		<b>441</b>

*Table des matières*