



**TRAVAUX PRATIQUES
DE CHIMIE ORGANIQUE
FILIERE SMC S5**

RESPONSABLES : PR A. EL GADI PR A. KHOLTEI

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018-2019

AVANT PROPOS

Objectif :

Familiariser l'étudiant à la synthèse organique en utilisant lors de ces manipulations des techniques élaborées.

Faire de nouvelles synthèses quelques fois délicates et qui nécessitent beaucoup de soins.

Développer la réflexion des étudiants au moyen de questions d'ordres théorique et pratique quelques fois insérées dans le texte pour faciliter ainsi le contrôle des connaissances.

Au cours de chaque manipulation, l'étudiant peut être questionné oralement sur le travail en cours ou accompli. Il devra démontrer qu'il a cherché à atteindre intelligemment un but.

Le compte rendu exigé pour chaque manipulation doit comporter, des réponses aux questions demandées : mécanisme, poids, rendement, critère de pureté des différents produits synthétisés ; ainsi que le schéma des principaux montages, **mais en aucun cas, le mode opératoire.**

DISTILLATION

PRINCIPE

Un liquide placé en vase clos est en équilibre avec sa vapeur, dont la pression, appelée pression de vapeur du liquide, ne dépend que de la température.

La température d'ébullition d'une substance est la température à laquelle sa pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique. Cette température est en relation avec la structure des produits.

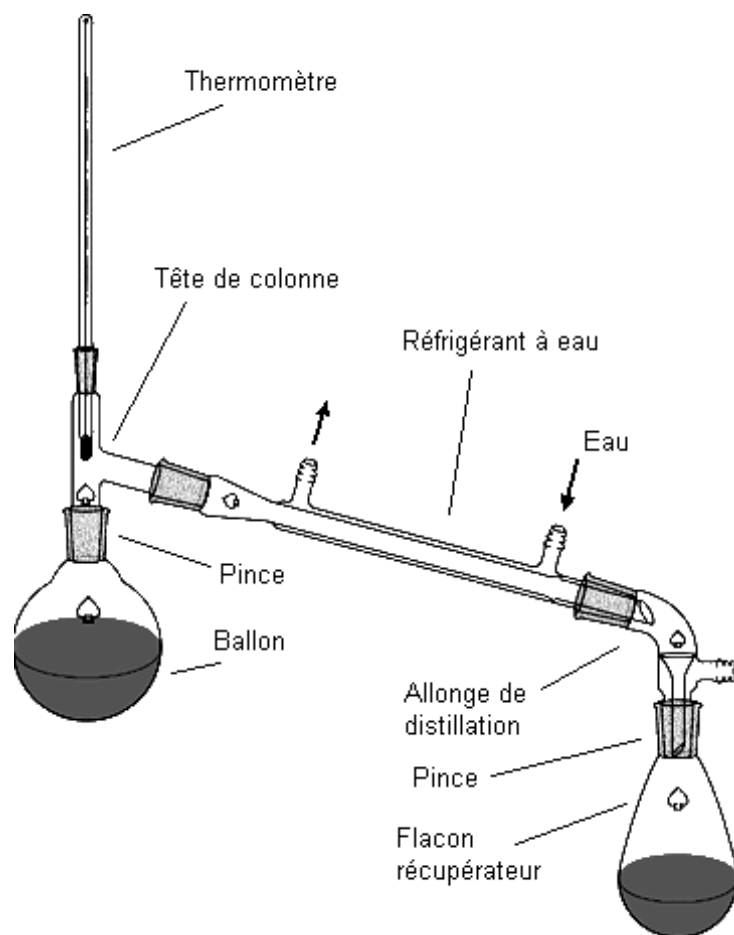
La distillation simple d'un liquide pur consiste à chauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition, à faire passer les vapeurs émises dans un dispositif de refroidissement et à recueillir le liquide ainsi condensé. La distillation simple d'un mélange de deux composés A et B ne permet pas de les séparer, car la vapeur émise, bien que plus riche en composé le plus volatil, contient cependant les deux composés.

Pour les séparer, on effectue une distillation fractionnée, technique au cours de laquelle on fait une série d'ébullitions et de condensations successives, qui permettent de récupérer d'abord le produit volatil puis le composé.

La distillation sous pression réduite est utilisée pour des produits qui se décomposent avant de bouillir sous pression atmosphérique.

Technique :

- 1- L'appareillage comprend un chauffe-ballon, un ballon à distillation, une colonne, une tête de colonne, un thermomètre, un réfrigérant et des ballons de récupérations.
- 2- Le ballon à distiller est rempli au maximum aux 2/3, la pierre ponce ou toute autre matière poreuse empêche la surchauffe, en permettant aux molécules vaporisées de s'échapper aussitôt du liquide.
- 3- Le chauffage doit être augmenté progressivement de façon que la distillation ait lieu très régulièrement et assez lentement.(une à deux gouttes par seconde).
- 4- Le réservoir du thermomètre doit baigner constamment dans la vapeur du produit en train de distiller.
- 5- Le réfrigérant descendant doit refroidir suffisamment les vapeurs. L'eau circule dans la gaine extérieure de bas en haut, en un courant doux.



Montage de distillation

ENTRAÎNEMENT À LA VAPEUR

I- Principe

L'entraînement à la vapeur consiste à injecter de la vapeur d'eau dans un ballon contenant un composé organique
Ce dernier est chauffé par la vapeur puis distillé avec elle ; on dit qu'il est entraîné à la vapeur.

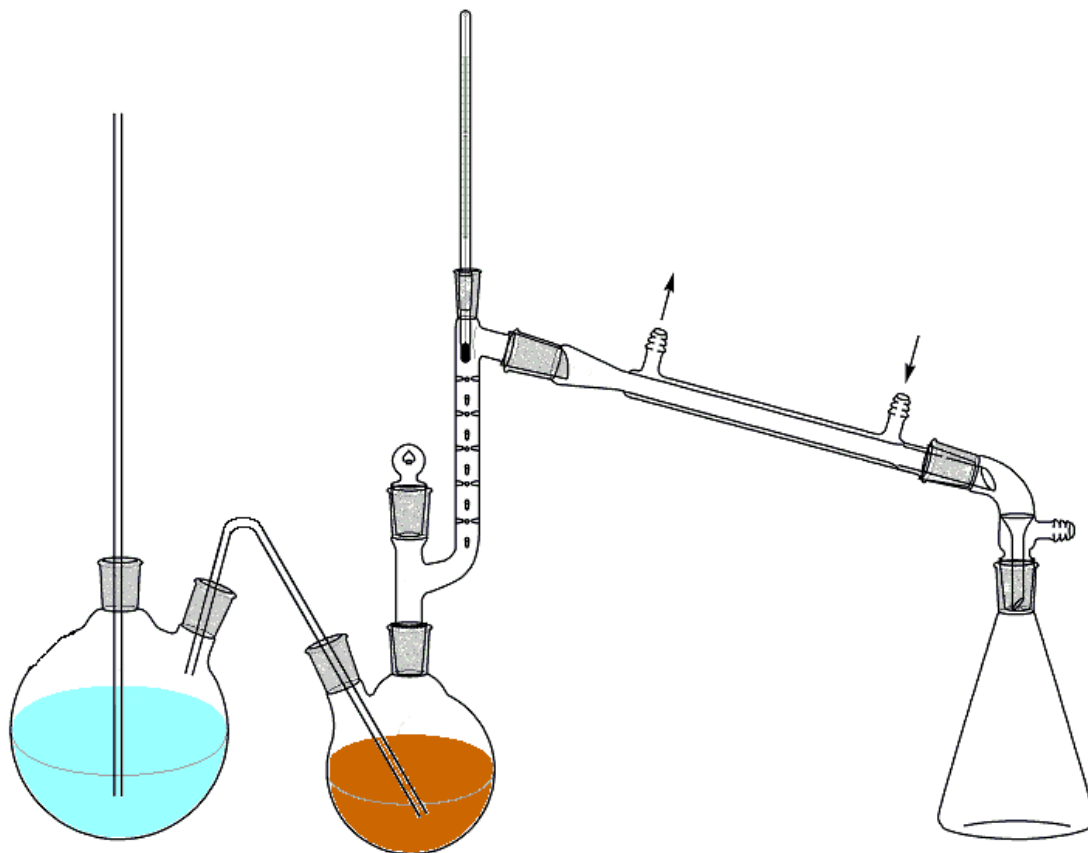
II- Applications usuelles de l'entraînement à la vapeur

L'entraînement à la vapeur, peut dans certains cas, remplacer avantageusement des extractions lorsqu'il y'a formation d'émulsion, ou des distillations classiques (abaissement de la température d'ébullition du composé organique).

- Les principales applications sont :
- Isolement des huiles essentielles de plantes, pour une utilisation en parfumerie, en pharmacie ou en industrie alimentaire.
- Isolement ou élimination d'un composé organique situé dans un milieu très hétérogène, difficile à distiller directement ou à extraire avec un solvant.
- Distillation d'un composé cristallisé assez volatil.

III- Technique

Placer le composé dans le ballon d'entraînement. Relier celui-ci à la chaudière qui aura été préchauffée depuis une demi-heure. Porter le composé contenu dans le ballon d'entraînement à ébullition douce dès que la vapeur pénètre dans ce dernier. Mettre en marche le réfrigérant. Si le produit entraîné cristallise dans ce dernier, arrêter le courant d'eau quelques instants pour faire fondre le solide formé. Arrêter l'entraînement à la vapeur lorsqu' il ne passe plus que de l'eau.



Montage de l'entraînement à la vapeur

RECRISTALISATION

C'est une méthode de purification des solides. Elle consiste à dissoudre à chaud le composé dans un solvant convenablement choisi. La solution chaude est filtrée pour séparer les impuretés qui y sont insolubles. Lors du refroidissement, les cristaux précipitent, tandis que d'autres impuretés restent en solution. Par filtration et essorage, on récupère le solide qui peut être recristallisé à nouveau.

a- choix du solvant :

- le solide doit y être plus soluble à chaud qu'à froid.
- Les impuretés doivent y être solubles à chaud, ou très soluble à froid.
- Il ne doit pas réagir chimiquement avec le composé à purifier.

b- Technique

1- *dissolution à chaud* :

La recristallisation se fait en général, dans un ballon, muni d'un réfrigérant, contenant le solide finement pulvérisé et un peu de solvant. On porte l'ensemble à ébullition douce, une fraction du composé se solubilise par l'extrémité supérieure du réfrigérant, on rajoute par portions successive le solvant, en maintenant l'ébullition entre chaque addition. On procède ainsi jusqu'à dissolution totale. A cause des impuretés, la solution est parfois colorée. On élimine les impuretés en ajoutant à ébullition un peu de noir décolorant.

2- *Filtration de la solution chaude* :

La solution sursaturée est filtrée sur un filtre à plis. On élimine ainsi les impuretés insolubles, et éventuellement le noir décolorant

3- *Refroidissement et cristallisation*

4- *Essorage des cristaux*

Les cristaux sont séparés de la solution mère par filtration sur Büchner. On élimine le maximum de solvant en les pressant et tassant fortement à l'aide d'une spatule.

5- *Séchage*

Une fois filtrés et tassés, les cristaux sont séchés sur papier.

EXTRACTION

Principe :

Lorsqu'un produit, soluble dans deux solvants A et B non miscibles entre eux, est mis en présence de ces solvants, il se partage entre les deux phases suivant un coefficient de partage K , tel qu'à l'équilibre.

$$K = \frac{\text{Concentration dans A}}{\text{Concentration dans B}}$$

La valeur de k dicte le choix du solvant d'extraction d'un produit à partir d'une solution obtenue en fin de synthèse.

Le choix du solvant d'extraction répond aux critères suivants :

- le solvant ne doit pas être miscible à la phase à extraire.
- le coefficient de partage doit être aussi favorable que possible.
- Le produit doit pouvoir être facilement séparé du solvant (évaporation, changement de pH)

La qualité de solvant employé dépend de K .

L'extraction d'une solution organique par une solution aqueuse acide ou basique est un bon procédé de purification. Par exemple, une solution basique extrait les acides (ou les phénols) en les transformant en sels $R\text{COO}^-$, Na^+ (ou ArO^- , Na^+) solubles dans la phase aqueuse. Au contraire, une solution acide transforme les amines en sels (ex: R_3NH^+ , Cl^-) solubles dans la phase aqueuse. La récupération de l'acide ou de l'amine cherchée se fait par acidification ou alcalinisation de la phase aqueuse.

Le relargage consiste à ajouter un sel minéral dans la phase aqueuse, ce qui diminue en général la solubilité d'un produit organique et l'extraction est facilitée.

Technique

L'appareil le plus courant est l'ampoule à décanter, qui permet d'agiter ensemble deux liquides non miscibles, de laisser décanter les deux phases et les recueillir séparément.

Pour extraire, verser la solution et le solvant d'extraction dans l'ampoule. Renverser l'ampoule en maintenant le bouchon avec les doigts. Ouvrir le robinet pour diminuer un éventuel excès de pression. Agiter circulairement quelques temps, ouvrir et refermer le robinet, remettre l'ampoule en place et la déboucher. Attendre la séparation des phases. Faire écouler lentement la phase inférieure et ensuite l'autre phase.

SECHAGE

L'eau constitue une impureté des solides et aussi des liquides : en distillant un liquide en présence d'eau, il peut y avoir réaction (hydrolyse) ou entraînement à la vapeur (point d'ébullition abaissé). Le séchage doit donc précéder toute distillation. Il s'effectue de préférence en solution, par exemple dans le solvant d'extraction.

Le séchage le plus courant est le séchage par agent chimique qui s'effectue en mettant en contact l'agent desséchant et le liquide à sécher.

L'agent desséchant réagit avec l'eau : il ne doit pas être réactif avec le produit à sécher et doit pouvoir en être séparé facilement.

Il existe deux classes principales d'agents desséchants :

1- les produits réagissant de manière irréversible avec l'eau (P_2O_5 , CaO, Na). On peut distiller les liquides à leur contact, mais leur emploi est limité par leur grande réactivité.

2- Les sels (ou autres produits) anhydres formant des hydrates avec l'eau, de manière réversible. Leurs choix dépendent de leur caractère chimique (neutre, acide, basique), de leur capacité, de leur rapidité d'action.

Ex : Na_2SO_4 , CaSO_4 sont des sels neutres pouvant être employés dans tous les cas :

CaCl_2 a une grande capacité de séchage mais réagit avec beaucoup de produits ;

KOH , NaOH et K_2CO_3 ont un caractère basique :

L'efficacité du séchage est plus grande si on sèche plusieurs fois avec de nouvelles portions de desséchant, plutôt qu'une seule fois avec la totalité. Il faut agiter pour favoriser le contact entre le liquide et l'agent dessèchement et attendre un certain temps.

POINT DE FUSION

I- Principe :

Le point de fusion est la température à laquelle un solide devient liquide. La plupart des composés organiques fondent entre 50°C et 300°C . Facile à mesurer, (four, banc Kofler) le point de fusion constitue pour un solide un bon critère de pureté. On montre en effet, en thermodynamique, que le mélange de deux produits différents (corps pur + impureté par exemple) fond à une température inférieure à celle de chacun des constituants du mélange. Cela signifie, qu'après avoir subi plusieurs procédés destinés à le purifier, un solide doit avoir une température de fusion invariable

II- Technique de mesure :

La détermination d'un point de fusion se fait soit avec un four, soit avec le banc Kofler. L'échantillon doit être sec et finement pulvérisé.

a- le four à point de fusion :

La substance est placée dans un tube capillaire à paroi mince que l'on chauffe sur un bloc Métallique de cuivre muni d'un thermomètre.

Le support du bloc comporte un oculaire permettant d'observer le changement de phase.

La valeur de la température est lue sur le thermomètre lors de la fusion.

b- Le Banc Kofler

C'est une plaque métallique chauffée électriquement de façon à réaliser un gradient de Température. L'échantillon y est posé et déplacé à l'aide d'un index. La température de fusion est lue directement sur une échelle graduée. Le banc doit être étalonné avant utilisation à l'aide de substances standards.

- Il est recommandé d'effectuer une mesure rapide pour déterminer approximativement le point de fusion, puis une mesure plus précise en chauffant lentement et progressivement.

INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction d'un liquide est une constante physique très importante, facile à déterminer avec précision. Il est utilisé comme critère de pureté et comme moyen d'identification des liquides.

L'indice est le rapport de la vitesse d'une radiation lumineuse dans le vide à sa vitesse dans le liquide considéré, à une température donnée.

Pour mesurer un indice, on utilise un réfractomètre muni d'un thermomètre.

L'indice décroît quand la température croît, de 0,0004 unités par degré °C.

Ex : pour l'eau, $n_D^{20} = 1,3330$; $n_D^{50} = 1,3210$

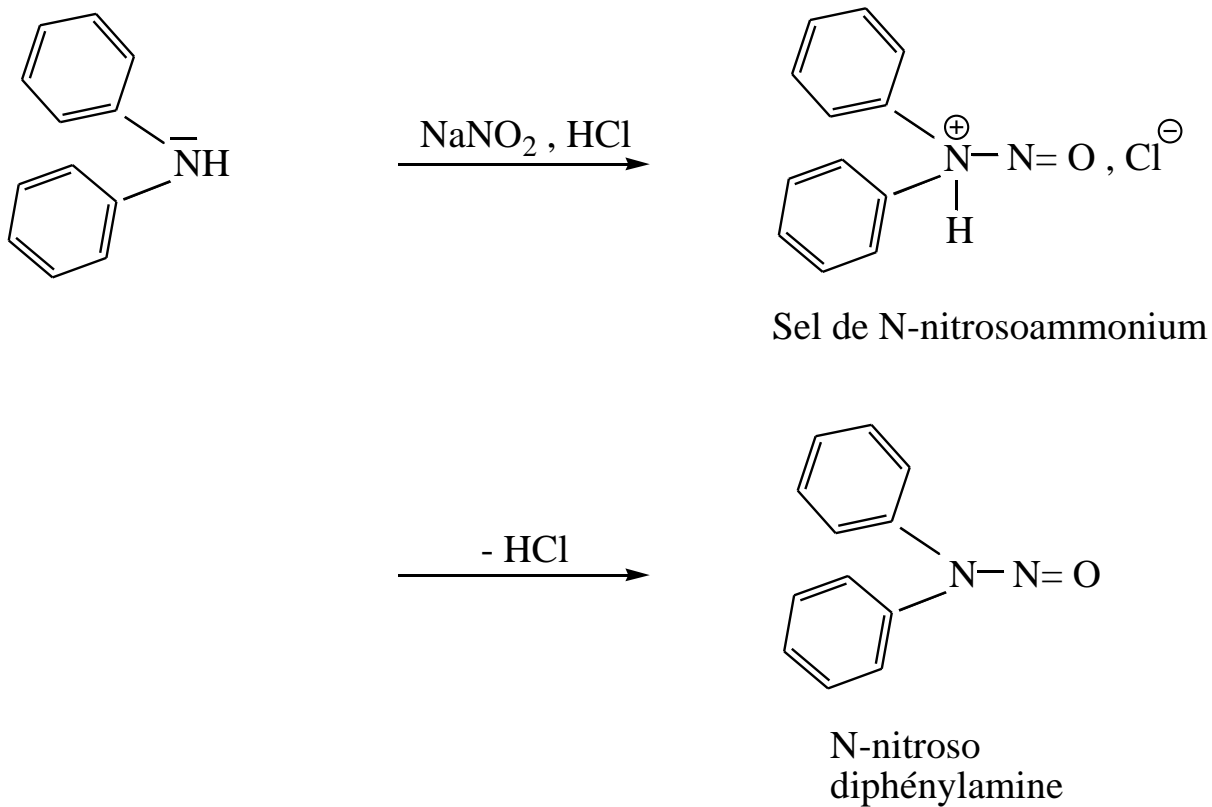
Avec 20 et 50 = température en degrés Celsius

D : radiation utilisée (raie D du sodium)

Remarque : Dans de nombreux cas l'indice des mélanges varie proportionnellement à la composition.

MANIPULATION I: REACTION DE NITROSATION

SYNTHESE DE LA DIPHENYLNITROSOAMINE

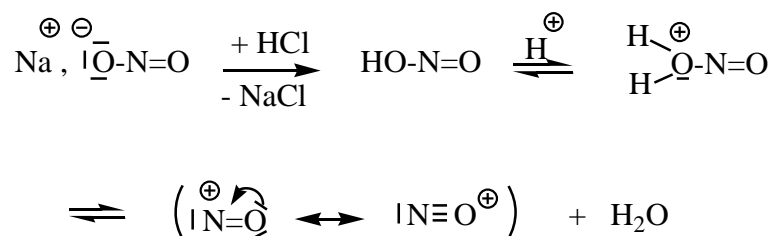


I Principe

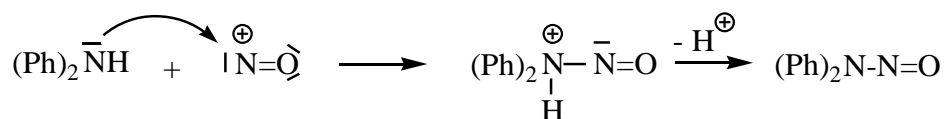
Rappel du cours

Les amines réagissent avec l'acide nitreux par attaque nucléophile sur le cation NO^+ (cation nitrosyle) pour obtenir les N-nitrosoamines.

Préparation du cation nitrosyle NO^+



Attaque de l'amine



II Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 100ml préparer une solution de 2g de diphénylamine (0.012mole) dans 15ml d'éthanol à 95% (chauffer modérément au bain d'eau chaude si la dissolution est lente).

D'autre part, préparer une solution de 1.4g de nitrite de sodium (0.02mole) dans 3ml d'eau.

Refroidir la solution de diphénylamine au bain de glace et y ajouter lentement 2.5ml d'acide chlorhydrique concentré. Aussitôt après, ajouter, par petites portions et tout en agitant, la solution de nitrite de sodium (il convient de l'ajouter avant que des quantités importantes de chlorure de sodium se soient formées).

Laisser agiter pendant 15mn. La suspension est ensuite filtrée sur verre fritté et le solide obtenu (cristaux jaunes pâles) est recristallisé dans l'éther de pétrole.

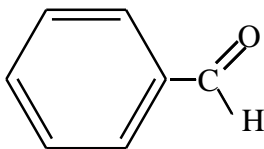
III- Compte rendu

- Déterminer le point de fusion du produit.
- Déterminer le rendement de la réaction.
- Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique.
- Donner la réaction de nitrosation de la N,N-diméthyamine.
-

MANIPULATION II

REACTION DE CANNIZZARO

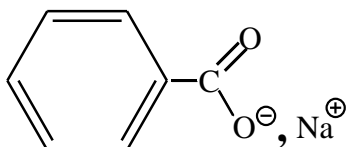
SCHEMA REACTIONNEL



Benzaldéhyde

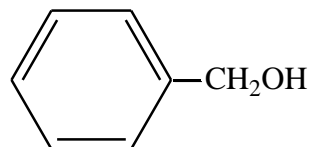


Réaction de condensation

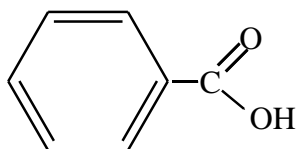


Benzoate de sodium

+



Alcool benzylique

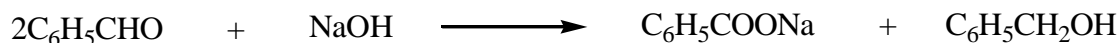


Acide benzoïque

SYNTHESE DE L'ALCOOL BENZYLIQUE ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE

I- Principe :

La réaction de Cannizzaro est une réaction d'oxydoréduction, en présence de soude concentrée, entre deux aldéhydes ne possédant pas d'atome d'hydrogène en α du groupement carbonyle (cas de l'aldéhyde benzoïque). Une molécule d'aldéhyde s'oxyde en acide (qui apparaît sous forme de son sel) pendant qu'une autre est réduite en alcool primaire :



Remarque :

Vous trouverez les 10 questions pour votre compte rendu au fur et à mesure dans le texte.

II- Schéma du mécanisme de la réaction de Cannizzaro

Question 1 :

Donner le mécanisme réactionnel en précisant les unités intermédiaires.

III- Mode opératoire (avec questions)

1- Synthèse

Dans un ballon de 100ml, on prépare une solution de 5g de soude dans 20ml d'eau. Après dissolution complète de la soude, on ajoute 6ml de benzaldéhyde à la solution chaude de soude. Agiter pour obtenir une émulsion. Placer le ballon dans un chauffe ballon. Adapter un réfrigérant vertical et chauffer à reflux pendant 1h30. Après le chauffage à reflux, laisser refroidir le mélange à température ambiante, puis ajouter le minimum d'eau nécessaire pour dissoudre le benzoate de sodium.

Question 2 :

Quels sont les produits présents dans le mélange réactionnel ?

2- séparation par extraction

Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter, rincer le ballon avec un peu d'eau puis avec 5ml d'éther. Ajouter finalement 15ml d'éther dans l'ampoule puis agiter énergiquement.

Après décantation recueillir la phase étherée dans un bêcher.

On recommence l'extraction de la phase aqueuse avec 20ml d'éther, rassembler les phases étherées dans l'ampoule à décanter.

Question 3 :

Après cette opération, nous obtenons une phase aqueuse et une phase étherée, quels sont les produits contenus dans chacune de ces 2 phases.

Question 4 :

Quel est le rôle de l'éther dans cette opération ? pourquoi ?

3- Purification

Traitement de la phase aqueuse (réaction violente).

Dans un bêcher de 150ml, acidifier la phase (fortement alcaline) avec 20 à 30ml de HCl concentré jusqu'à pH acide. Agiter avec précaution tout en refroidissant le bêcher dans un bain de glace.

Question 5

Quelle réaction provoque-t-on par acidification de la phase aqueuse ?

Le précipité obtenu est recueilli par filtration sur entonnoir Büchner. Laver avec un peu d'eau froide et sécher sur un papier filtre, puis à l'étuve.

Question 6

Quelle est le point de fusion du produit brut obtenu ?

Le produit obtenu doit être purifié par recristallisation dans l'eau. Introduire le produit dans un bêcher en présence de 10ml d'eau.

Chauffer et ajouter la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre la totalité du précipité. Après refroidissement dans la glace, filtrer la solution aqueuse sur entonnoir Büchner, puis déterminer le point de fusion du produit recristallisé.

Question 7

Quel est le rendement de la réaction ?

Comparer les points de fusion. Qu'en déduisez-vous ?

4- Traitement de la phase étherée

Traiter la phase étherée avec 20 ml d'une solution à 30% de bisulfite de sodium. Agiter fortement, un précipité blanc peut apparaître : le dissoudre dans le minimum d'eau. Décanter la couche aqueuse.

Question 8

Quel produit a-t-on ainsi éliminé ?

Comment réagit-il avec le bisulfite de sodium ?

Laver la phase étherée avec 10ml de Na_2CO_3 10% puis avec de l'eau jusqu'à pH=7. Sécher la phase étherée sur sulfate de sodium anhydre.

Recueillir cette dernière phase dans un ballon de 100ml, éliminer l'éther à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Question 9

Déterminer le rendement de la réaction; et l'indice de réfraction .

IV Compte rendu

Répondre aux questions différentes posées dans le texte

MANIPULATION III

REACTION D ALDOLISATION ET DE CETOLISATION

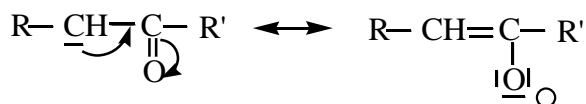
I- Introductions

Les réactions de condensations des composés ayant un groupement carbonyle, C=O, et particulièrement celles qui mettent en œuvre les aldéhydes, les cétones et les esters sont nombreuses et importantes en synthèse organique.

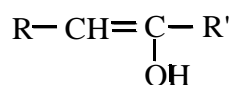
Les réactions d'aldolisation et de cétoalisation constituent une classe importante de ces réactions.

Principe :

Les réactions d'aldolisation et de cétoalisation consistent en l'addition réversible d'un anion énolate,



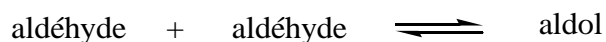
Ou d'un énol

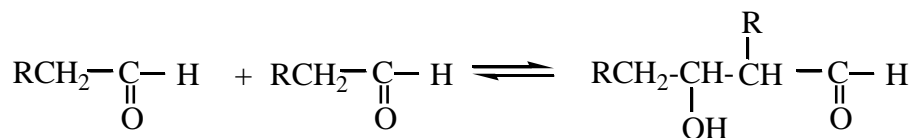


sur le carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone.

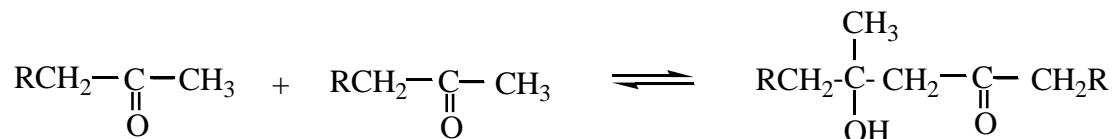
Anions énolates et énoles sont le plus souvent obtenus à partir de l'aldéhyde ou de la cétone eux-mêmes, à condition que l'atome de carbone voisin (en α) du carbonyle soit porteur d'au moins, d'un atome d'hydrogène. Selon la nature des réactifs utilisés le produit obtenu peut être :

- un β -hydroxyaldéhyde ou aldol :



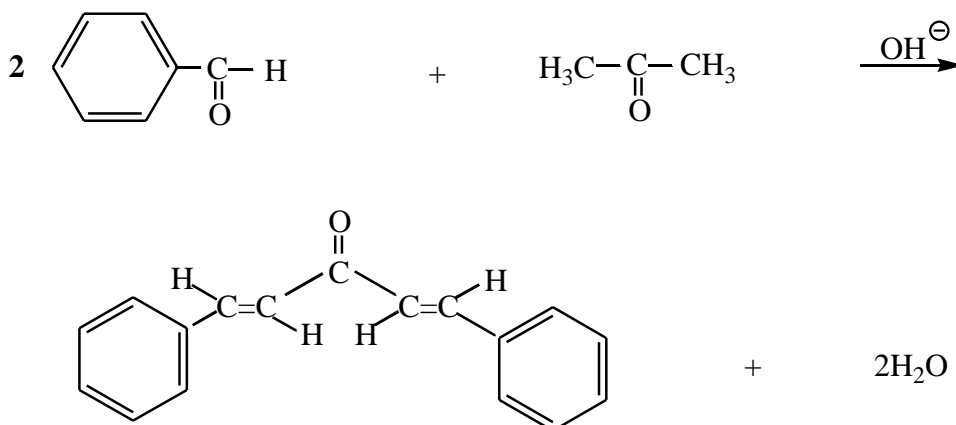


- une β -hydroxycétone ou cétole :



SYNTHESE DE LA 1,5- DIPHENYLPENTA-1,4-DIEN-3-ONE

(cinnamone ou dibenzalacétone)



Question 1

- la réaction ci-dessus se déroule en fait en plusieurs étapes. Lesquelles ?

Mode opératoire

- Dans un ballon de 250ml équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, préparer une solution de 3.2g d'hydroxyde de sodium dans 37 cm³ d'eau et 25cm³ d'éthanol. Il est préférable d'ajouter l'éthanol à la solution aqueuse, après refroidissement.
- Préparer un mélange de 3.30g de benzaldéhyde et de 0.90g de propanone
- A la solution d'hydroxyde de sodium, maintenue entre 20 et 25°C, ajouter en agitant vigoureusement, la moitié du mélange benzaldéhyde-propanone
- Attendre 15 minutes, puis ajouter le reste du mélange

- Continuer l'agitation pendant 30 minutes après la fin de l'addition
- Filtrer le précipité sur Büchner et laver avec de l'eau glacée. Contrôler les lavages avec papier indicateur de pH.
- Sécher le produit brut
- Recristalliser dans 20 ml d'éthanol ou dans l'éthanoate d'éthyle.

Question 2

- Quelle est le rôle de l'éthanol au cours de la préparation ?
- Déterminer le point de fusion du produit.
- Déterminer le rendement.

Compte rendu

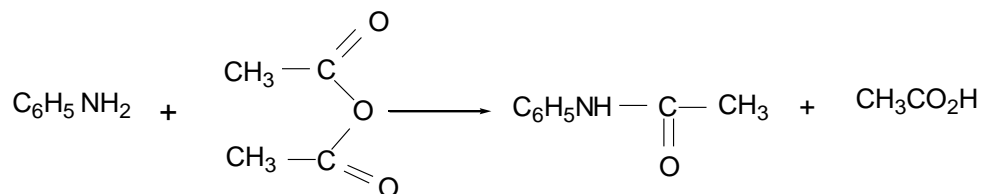
- 1- Répondre aux différentes questions posées dans le texte

MANIPULATION IV

Préparation et recristallisation de l'acétanilide

I. Principe :

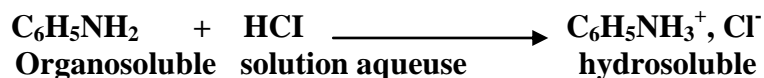
L'acylation de l'aniline $C_6H_5NH_2$ en acétanilide $C_6H_5NHCOCH_3$ peut être réalisée par action soit du chlorure d'acétyle, soit de l'anhydride acétique sur l'aniline. La réaction sera réalisée au moyen de l'anhydride :



L'anhydride acétique peut donner lieu à la formation du dérivé diacétylé $C_6H_5-N(CO-CH_3)_2$, mais ce dernier, instable en présence d'eau, s'hydrolyse aisément en dérivé monoacétylé, de telle sorte qu'une recristallisation dans l'eau (ou dans un solvant aqueux) du (ou des) produit (s) de la réaction fournit exclusivement le dérivé monoacétylé.

Un autre inconvénient de l'utilisation de l'anhydride sans solvant provient du fait que les impuretés de l'amine souillent généralement le produit de la réaction. En effet, l'aniline incolore quand elle est pure, s'oxyde assez facilement. C'est la raison pour laquelle elle brunit au cours de sa conservation. Cet inconvénient se trouve éliminé si on purifie l'aniline auparavant.

L'aniline est une base qui peut être purifiée par dissolution dans une solution aqueuse d'acide : une quantité suffisante d'acide chlorhydrique transformera la totalité de l'aniline en chlorure d'anilinium qui est un sel (soluble dans l'eau) selon l'équation :



Les impuretés non basiques ne seront pas solubles dans la solution acide et pourront être éliminées par adsorption sur du noir animal (1) puis par filtration.

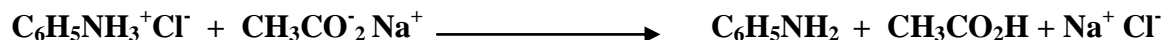
A la solution aqueuse de chlorure d'anilinium, on ajoutera un léger excès d'anhydride acétique. En effet, l'acétylation se fait en présence d'eau. L'hydrolyse de l'anhydride acétique peut se produire à température ambiante :



Mais la réaction d'acétylation de l'aniline est beaucoup plus rapide que l'hydrolyse de l'anhydride et seul un léger excès d'anhydride est nécessaire.

Les deux réactifs, aniline et anhydride acétique étant mis en présence, on ajoutera à la solution l'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}^+$ en quantité suffisante pour transformer le sel d'anilinium en aniline, seule capable de réagir avec l'agent acétylant.

L'acétate de sodium est un sel basique capable de libérer l'aniline en neutralisant l'acide chlorhydrique selon l'équation :



L'ion acétate CH_3CO_2^- est une base forte qui permet de déplacer l'aniline de son sel et est nettement moins nucléophile que l'aniline. Il ne s'attaquera donc qu'à l'anhydride acétique.

II- Remarque

(1) l'étape de purification sur du noir animal n'est nécessaire que si l'aniline de départ est suffisamment impure.

Le Premier stade de l'acétylation correspond à une étape réactionnelle que l'on trouve souvent en chimie organique :

Il s'agit de l'interaction (attaque nucléophile) des électrons du doublet libre de l'azote de l'aniline avec le carbone du groupement acétyle déficient en électrons.

La même étape réactionnelle est impliquée dans l'hydrolyse et l'anhydride acétique. La réaction de l'anhydride acétique est plus rapide avec l'aniline qu'avec l'eau, parce que les électrons du doublet de l'azote de l'aniline sont plus « réactifs » que ceux du doublet de l'oxygène de l'eau (on sait déjà que l'aniline est plus basique que l'eau).

III. Mode opératoire :

Dans un bêcher de 500ml contenant environ 200ml d'eau, introduire en agitant :

- 5ml de HCl concentré
- 5ml (5,1g) d'aniline (Solution A)

Si la solution A est colorée l'aniline de départ est impure, ajouter à la solution A 2 à 3 cuillères de noir animal. Chauffer aux environs de 50°C et agiter pendant 5mn avant de filtrer (sur filtre plissé), la solution A est donc purifiée.

Si la solution A est incolore l'aniline de départ est pratiquement pure, ajouter directement à la solution A, en agitant, 6,5ml d'anhydride acétique ; et immédiatement après 9g

d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$). L'acétanilide précipite, maintenir l'agitation pendant 10mn, refroidir dans l'eau glacée afin de parfaire la précipitation.

- Filtrer sur entonnoir bûchner. Laver à l'eau, essorer (en écrasant le solide avec du papier filtre).
- Peser le produit brut obtenu. Prendre son point de fusion à l'aide du banc kofler.
- Laver le bûchner et la fiole à vide pour la recristallisation.
- Recristalliser le produit brut dans l'eau (dans ce cas, le solvant étant l'eau inflammable), on peut chauffer directement sur la plaque chauffante voir (principe et technique de la recristallisation).
- Sécher correctement le précipité.
- Peser le produit recristallisé.
- Déterminer son point de fusion

Compte rendu

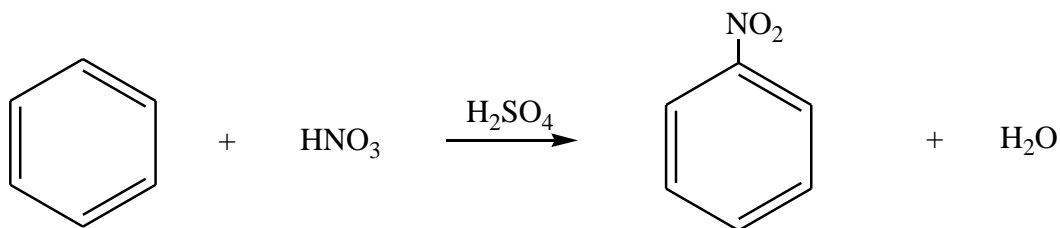
- 1- Donner le rendement avant la recristallisation.
- 2- Donner le rendement après la recristallisation.
- 3- Déterminer son point de fusion.

MANIPULATION V

NITRATION EN SERIE AROMATIQUE

I- Introduction

La nitration aromatique consiste à fixer un groupement nitro, NO_2 , sur un arène, par action de l'acide nitrique concentré, le plus souvent en présence d'acide sulfurique concentré. L'équation est la suivante :

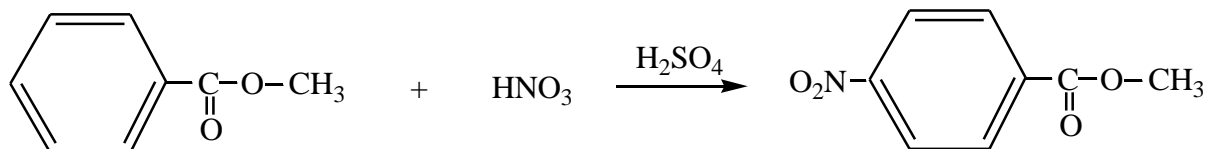


Il s'agit d'une substitution électrophile dont le réactif est l'ion nitronium, NO_2^+ , produit par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide nitrique concentré:



SYNTHESE DU 3-NITROBENZOATE DE METHYLE

Mode opératoire



Introduire 12cm^3 d'acide sulfurique concentré dans un ballon de 100cm^3 équipé d'un agitateur et d'une ampoule à brome.

Refroidir à environ 0°C , puis couler $6,0\text{g}$ de benzoate de méthyle par l'ampoule à brome.

Refroidir de nouveau à environ 5°C . Additionner en 45 minutes environ, sous vive agitation, un mélange refroidi de 4cm^3 d'acide sulfurique concentré et de 4cm^3 d'acide nitrique concentré. Pendant la coulée, maintenir la température entre 5 et 15°C

Lorsque tout le réactif a été introduit, continuer l'agitation à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes.

Couler le mélange réactionnel sur 100g de glace broyée, en agitant vigoureusement.

Filter sur Büchner, laver avec beaucoup d'eau glacée et essorer

Recristalliser dans le méthanol, filtrer sur entonnoir Büchner puis sécher.

Déterminez le point de fusion

Compte rendu

Répondre aux différentes questions posées dans le texte et donner le rendement de la réaction

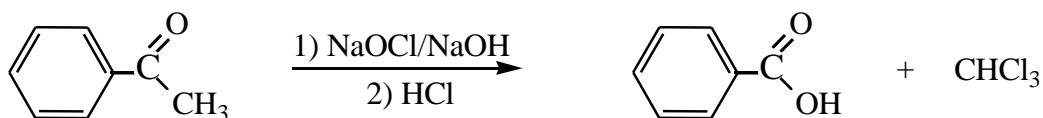
MANIPULATION VI

REACTION HALOFORME

SYNTHESE DE L'ACIDE BENZOIQUE

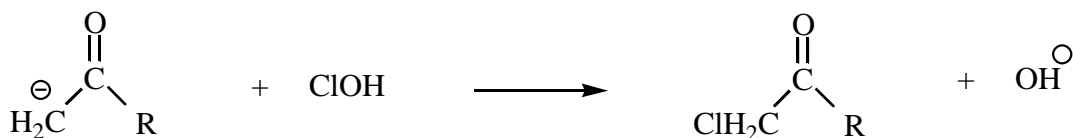
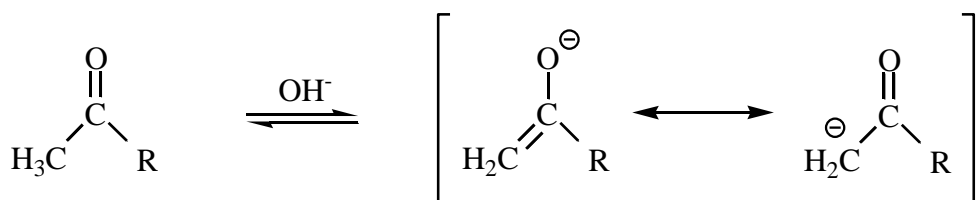
I- Principe

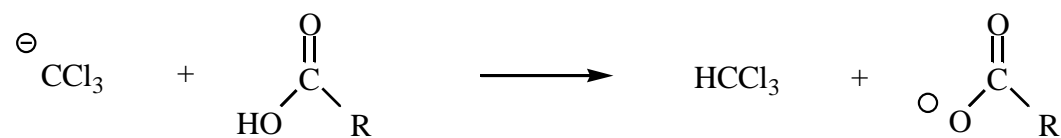
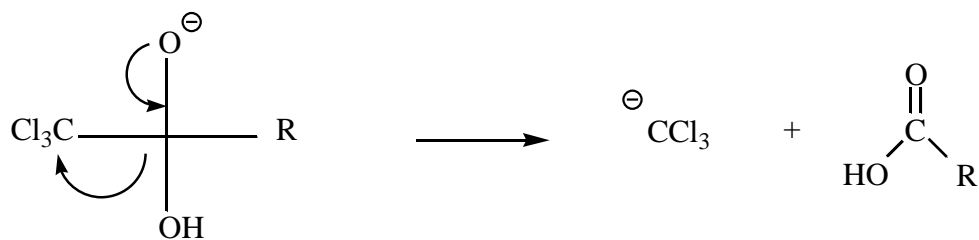
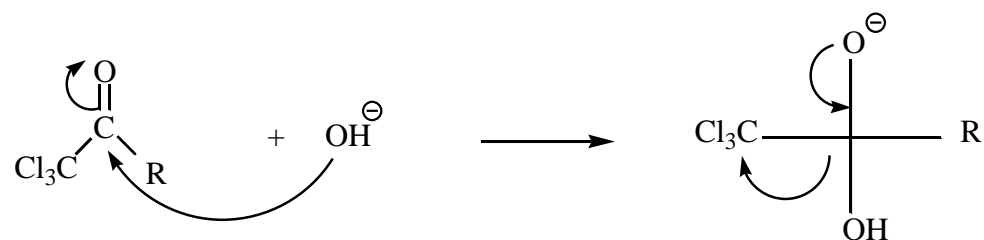
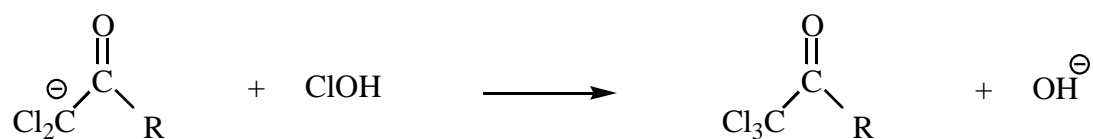
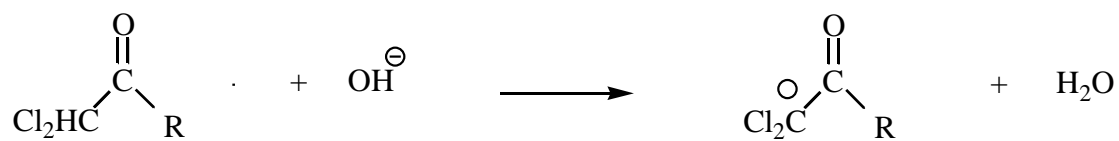
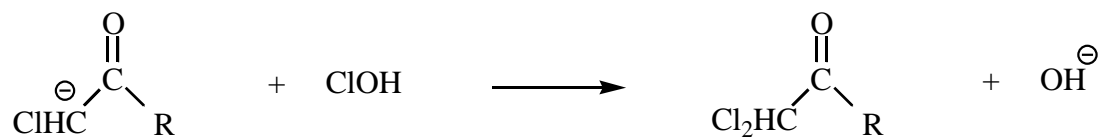
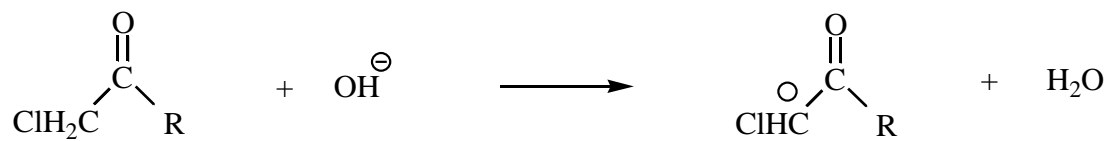
La réaction haloforme est une réaction caractéristique des cétones α -méthylées ($R-CO-CH_3$). Plutôt que d'utiliser la diode comme agent oxydant, on peut effectuer cette réaction avec l'ion hypochlorite ; l'équation mise en jeu est la suivante :



MECANISME

La réaction commence par l'arrachage d'un hydrogène du groupe méthyle par la base.





II- Mode opératoire

Dans un ballon rodé de 250 ml muni d'un réfrigèrent ascendant, on place 4g d'acétophénone. On ajoute 160ml d'une solution d'hypochlorite de sodium (eau de javel) à 12% et 3g de soude NaOH . On met quelques pierres ponce et on porte à reflux pendant 1heure 30mn.

Noter la dissolution totale de l'acétophénone. Refroidir légèrement puis ajouter environ 10ml d'acétone pour détruire l'excès de NaOCl. Laisser revenir à température ambiante.

Après refroidissement, on ajoute doucement et goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à acidification du mélange réactionnel (vérifier le milieu acide à l'aide d'un papier pH). Verser le mélange dans un bécher de 250ml et laisser refroidir dans un bain de glace pendant 15 mn jusqu'à la précipitation de l'acide benzoïque.

Filtre le solide blanc sur Büchner sous vide, laver à l'eau jusqu'à pH neutre puis essorer et sécher. Recristalliser dans de l'eau.

III- Compte rendu

Donner d'autres exemples de molécules susceptibles de donner lieu à la même réaction.

La réaction haloforme est-elle possible pour les aldéhydes ? Si oui donner un exemple.

Détailler le mécanisme réactionnel de cette réaction.

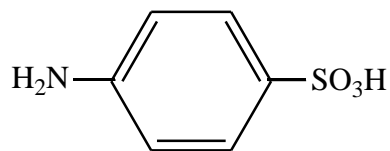
Déterminer le pH de l'acide benzoïque.

Calculer le rendement de la réaction en produit brut puis en produit recristallisé.

MANIPULATION VII

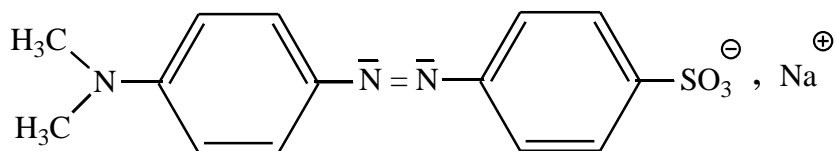
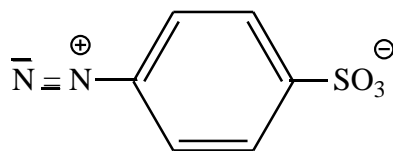
REACTION DES SELS D'ARYLDIAZONIUM

SCHEMA REACTIONNEL



Acide sulfanique

Par réaction de
copulation

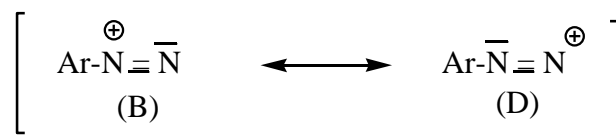
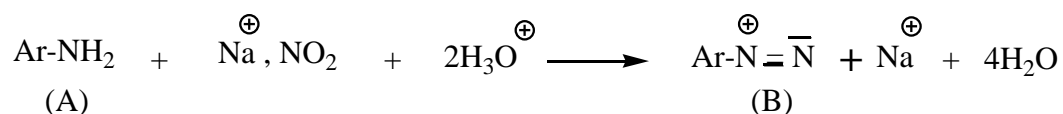


Paradiméthylaminoazo-sulfobenzène de sodium ou l'Hélianthine

I- INTRODUCTION

1- Préparation des sels d'aryldiazonium.

Les sels d'aryldiazonium Ar-N_2^+ , X^- (B) et (D) sont des produits intermédiaires dans la synthèse de nombreux dérivés aromatiques. On les prépare par réaction des arylamines primaires : ArNH_2 (A) avec l'acide nitreux, produit in situ à partir de nitrite de sodium en milieu aqueux acidifié à une température inférieure ou voisine de 5°C . Son équation générale est la suivante :

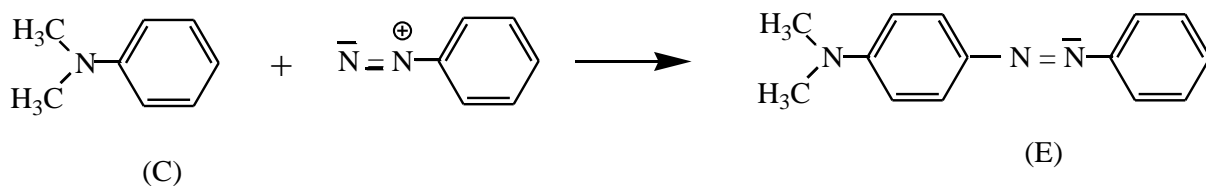


Sels d'aryldiazonium

2- Réaction de copulation :

composés azoïques

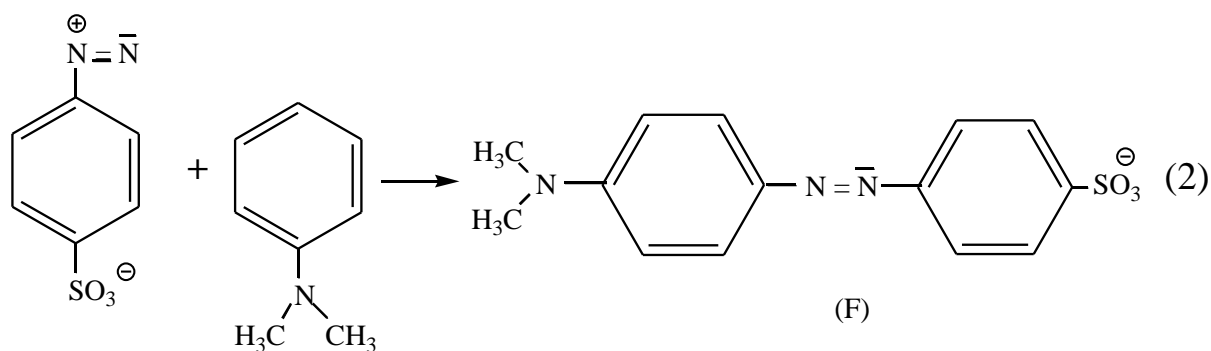
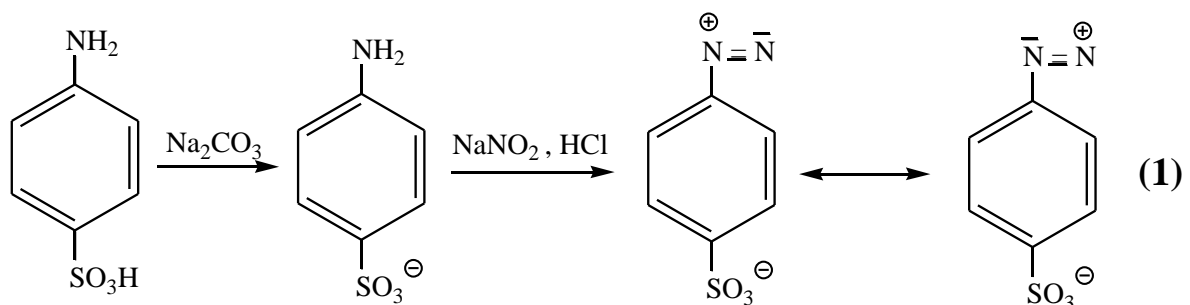
Les sels d'aryldiazonium se comportent comme des réactifs électrophiles faibles. Ils attaquent un cycle aromatique activé (C) par un groupement donneur d'électrons, pour former un composé azoïque (E) selon la réaction suivante :



PREPARATION DE L'HELIANTHINE (METHYL ORANGE)

obtention de l'hélianthine

Les composés azoïques de types (E) constituent une famille de colorants synthétiques. Pour cet usage, ils sont souvent rendus solubles dans l'eau par la présence d'un groupement acide sulfonique libre ($-\text{SO}_3\text{H}$), ou salifié, ($-\text{SO}_3^-$, Na^+) comme pour le cas du paradiméthylaminoazo-sulfobenzène de sodium ou l'hélianthine (F) obtenu selon les équations (1) et (2).



II- Mode opératoire :

1- Préparation du sel d'aryldiazonium.

Dans un erlenmeyer de 250ml, on fait dissoudre 5,2g d'acide 4-aminobenzène sulfonique anhydre ou 6,3g de son dihydrate, dans une solution de 1,6g de carbonate de sodium dissous dans 60 cm³ d'eau tout en chauffant à 40°C. Le mélange est refroidi vers 15°C, puis on ajoute une solution de 2,3g de nitrite de sodium dissous dans 5cm³ d'eau après

avoir refroidi l'ensemble à 5°C (utiliser la glace pilée). On ajoute goutte à goutte à l'aide d'une burette 6,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dilué dans le même volume d'eau. Cette addition doit être effectuée en agitant à l'aide d'une baguette de verre tout en veillant à ce que la température ne dépasse pas 5°C.

Laisser reposer 15 minutes à la même température.

Vérifier si le la papier iodoamidonné (papier filtre imprégné d'iodure de potassium et d'amidon) donne une coloration bleu violacée.

2- Préparation de l'hélianthine

Ajouter au mélange précédent, en agitant vivement, (attention aux projections) une solution de 3,7g de N,N- diméthylaniline dans 2cm³ d'acide éthanoïque pur. Laisser reposer 10 minutes, puis ajouter lentement, sous vive agitation, 25cm³ d'une solution à 20% d'hydroxyde de sodium. En maintenant l'agitation, chauffer jusqu'au voisinage de l'ébullition, de façon à obtenir une dissolution complète des cristaux.

Ajouter 10g de chlorure de sodium, vérifier qu'il est totalement dissous, laisser refroidir sans agiter, d'abord à l'air ambiant, puis dans la glace. Filtrer sur Büchner, laver avec un peu d'eau glacée, puis recristalliser le produit brut dans le minimum d'eau chaude.

III- Compte rendu

-Calculer le rendement de la réaction.

-Donner le mécanisme détaillé de l'action de l'acide nitreux sur l'acide 4-amino benzène-sulfonique.

-En quoi consiste le test au papier iode amidonné, donner la réaction de réduction.

-Le 4-méthylphénol (p-crésol) peut être préparé à partir du 4-aminotoluène (p-toluidine), proposer la méthode de synthèse en passant par un sel d'aryldiazonium. Ecrire les équations correspondantes.

| | |
|--|----|
| MANIPULATION I | |
| <u>REACTION DE NITROSATION</u> | 13 |
| MANIPULATION II | |
| <u>REACTION DE CANNIZZARO</u> | 15 |
| MANIPULATION III | |
| <u>REACTION D ALDOLISATION ET DE CETOLISATION</u> | 19 |
| MANIPULATION IV | |
| <u>PREPARATION ET RECRISTALLISATION DE L'ACETANILIDE</u> | 22 |
| MANIPULATION V | |
| <u>NITRATION EN SERIE AROMATIQUE</u> | 25 |
| MANIPULATION VI | |
| <u>REACTION HALOFORME</u> | 27 |
| MANIPULATION VII | |
| <u>REACTION DES SELS D'ARYLDIAZONIUM</u> | 30 |