

Exercices : synthèse organique

22 Synthèse d'une odeur de lavande : l'éthanoate de linalyle

L'équation de réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle s'écrit :
linalol + anhydride éthanoïque → éthanoate de linalyle + acide éthanoïque

Protocole Synthèse de l'éthanoate de linalyle

1. Sous la hotte, avec gants et lunettes, introduire 5 mL de linalol et 10 mL d'anhydride éthanoïque dans un ballon. Chauffer à reflux ce mélange pendant 30 min. Laisser refroidir, puis ajouter 30 mL d'eau qui vont transformer l'anhydride éthanoïque en excès en acide éthanoïque.
2. Introduire le mélange réactionnel avec 10 mL d'eau salée dans une ampoule à décanter. Agiter, puis laisser décanter. Récupérer la phase qui contient l'éthanoate de linalyle (phase organique).
3. La laver avec 10 mL d'eau salée. Agiter et laisser décanter.
4. Réaliser une CCM dont l'éluant est le dichlorométhane.

Données physico-chimiques des espèces mises en jeu

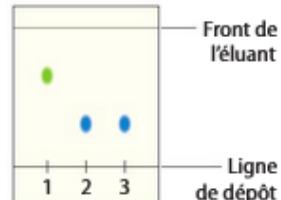
| | Linalol | Acide éthanoïque | Éthanoate de linalyle |
|-----------------------------------------------------|---------|------------------|-----------------------|
| Masse volumique (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 0,87 | 1,08 | 0,89 |
| Solubilité dans l'eau salée | Faible | Très élevée | Nulle |

• Masse volumique de l'eau salée : $\rho = 1,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

- a Nommer chacune des étapes 1 à 4 du protocole.
- b Schématiser et légendier l'ampoule à décanter lors de la décantation. Justifier l'ordre des phases.
- c Interpréter la plaque de CCM obtenue (doc. 1).



Huile essentielle de lavande.

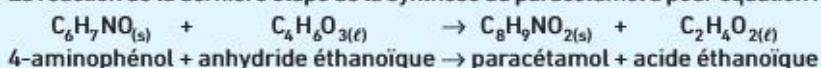


Doc. 1 Chromatogramme obtenu.

- 1 : linalol
2 : produit synthétisé
3 : éthanoate de linalyle

24 Synthèse du paracétamol

La réaction de la dernière étape de la synthèse du paracétamol a pour équation :



Protocole Synthèse du paracétamol

1. Dans un ballon contenant une masse $m_1 = 5,5 \text{ g}$ de 4-aminophénol dissous dans 50 mL d'eau et 4 mL d'acide éthanoïque, ajouter lentement 8 mL d'anhydride éthanoïque en excès. Chauffer ensuite à reflux pendant 10 min.
2. Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant. Le solide cristallise. Filtrer sous pression réduite. Rincer le solide à l'eau glacée, puis le récupérer.
3. Après purification et séchage, on obtient $m_{\text{exp}} = 6,5 \text{ g}$ de paracétamol.



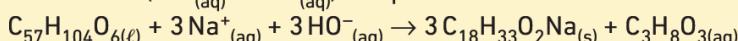
Données

| Espèce chimique | 4-aminophénol | Anhydride éthanoïque | Paracétamol | Acide éthanoïque |
|----------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Formule brute | $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ | $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ |
| Masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 109,0 | 102,9 | 151,2 | 60,1 |
| Température de fusion (en $^{\circ}\text{C}$) | 184 | -73,1 | 168 | 16,6 |
| Pictogrammes de danger | | | | |

- a Indiquer et justifier les conditions de sécurité et de récupération.
- b Schématiser et légendier le montage à reflux utilisé. À quoi sert-il?
- c Calculer le rendement de cette synthèse.

25 Synthèse d'un savon de Marseille

On fabrique du savon de Marseille au laboratoire à partir d'huile d'olive (que l'on considérera comme uniquement constituée d'oléine $C_{57}H_{104}O_6(\ell)$) et de soude concentrée ($Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$). L'équation de réaction est :



Données

| | | | | |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Espèce | Oléine $C_{57}H_{104}O_6$ | Soude $Na^{+} + HO^{-}$ | Savon $C_{18}H_{33}O_2Na$ | Glycérol $C_3H_8O_3$ |
| Solubilité dans l'eau | Très faible | Très grande | Faible | Grande |
| Solubilité dans l'éthanol | Grande | Grande | Très faible | Grande |

- Masse molaire de l'oléine : $M_h = 884 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du savon : $M_s = 304 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Nommer les étapes de cette synthèse.
- Indiquer le contenu du ballon à l'état initial (protocole), en précisant le rôle de chaque espèce.
- Calculer le rendement de la synthèse de ce savon.

Protocole

Synthèse du savon

- Introduire dans un ballon $m_h = 25,0 \text{ g}$ d'huile d'olive, de la soude en excès et $V = 30 \text{ mL}$ d'éthanol. Chauffer à reflux pendant 30 min.
- Verser le mélange chaud dans un bêcher d'eau salée. Agiter, puis laisser reposer. Filtrer.
- Rincer le savon obtenu à l'eau salée glacée. Le laisser sécher.

La masse de savon sec obtenu est $m_{exp} = 15,6 \text{ g}$.

42 Deux méthodes pour une même synthèse

On synthétise le méthanoate d'éthyle (arôme de rhum) selon deux protocoles différents.

Cette transformation est modélisée par l'équation : éthanol + acide méthanoïque \rightarrow méthanoate d'éthyle + eau



Cette transformation n'est pas totale et nécessite un catalyseur, l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Protocole Synthèse du méthanoate d'éthyle

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique pur et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 0,30 mol d'acide méthanoïque.

Variante 1

On chauffe le ballon à l'aide du montage adéquat. On obtient deux phases liquides non miscibles. On extrait le méthanoate d'éthyle de son milieu réactionnel. Après purification, le rendement est $\eta_1 = 67 \%$.

Variante 2

Le ballon est placé dans un montage de distillation fractionnée. La température en tête de colonne monte jusqu'à 55 °C et se stabilise pendant un temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage. On recueille 23,4 mL de distillat.

Données • M est la masse molaire, ρ la masse volumique, T_{eb} la température d'ébullition.

| | Éthanol | Acide méthanoïque | Méthanoate d'éthyle |
|-----------------------------------------|---------|-------------------|---------------------|
| $M(\text{en g}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 46 | 46 | 74 |
| $\rho (\text{en g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 0,79 | 1,22 | 0,92 |
| $T_{eb} (\text{en } ^\circ\text{C})$ | 78,3 | 101 | 54,3 |

- Calculer les volumes de réactifs à prélever.

2. Variante 1 du protocole

- Proposer une technique d'extraction du méthanoate d'éthyle. Quelles sont les données à connaître ?
- Quelle technique utiliser pour identifier le méthanoate d'éthyle ?
- Quel volume de méthanoate d'éthyle pur a-t-on recueilli pour obtenir le rendement de 67 % ?
- Si la réaction est athermique, quel est l'intérêt du chauffage ? Nommer le montage utilisé.

3. Variante 2 du protocole

- Représenter et légendier le montage utilisé.
- Que se passe-t-il lorsque la température en tête de colonne atteint 55 °C ?
- Calculer le rendement η_2 de cette variante.
- Quel est le protocole le plus efficace ? Pourquoi ?