

(1ERE PARTIE) : SYNTHESE DE L'ACETATE DE LINALYLE

A. INTRODUCTION

L'acétate de linalyle est utilisé principalement en parfumerie. On le trouve ainsi dans plusieurs parfums, cosmétiques, shampooings, savons et produits nettoyants; il peut être présent dans certaines peintures à l'huile. On le trouve aussi ajouté à certains aliments, comme arôme artificiel ou flaveur. Il est aussi présent dans des produits utilisés dans le traitement des ecchymoses et des coups.

Nécessité de la chimie de synthèse.

Quand l'extraction d'une espèce chimique naturelle ne suffit pas à couvrir les besoins de la consommation, il faut envisager la synthèse de cette espèce chimique.

Quand il n'existe pas d'espèce chimique d'origine naturelle assez performante pour une utilisation particulière, on a recours à la synthèse d'espèces chimiques de remplacement.

Les différentes étapes d'une synthèse.

1^{er} : Introduire les réactifs et éventuellement des catalyseurs dans le milieu réactionnel.

2^{ème} : Réaction chimique.

Si la réaction doit s'effectuer sous l'action de la chaleur, on utilise un montage à reflux. Dans ce montage, des produits du milieu réactionnel s'évaporent, se condensent au contact d'un réfrigérant à air ou à eau et retombent dans le milieu réactionnel. **Il n'y a pas de perte de réactifs ou de produits.**

3^{ème} : Extraction du ou des produits de synthèse.

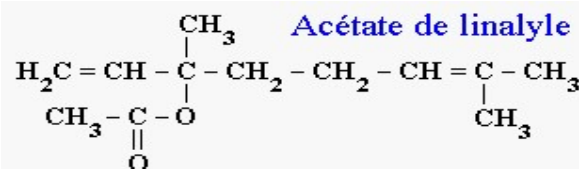
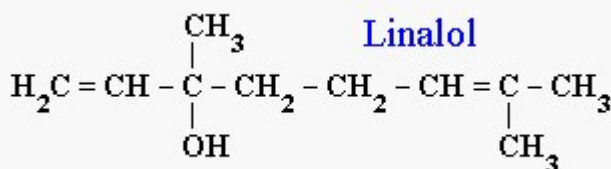
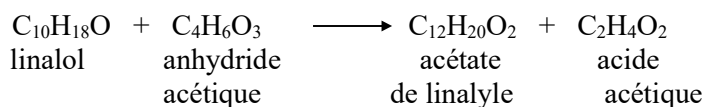
4^{ème} : Caractérisation des produits formés.

B. SYNTHESE DE L'ACETATE DE LINALYLE




L'espèce chimique que nous voulons synthétiser au cours de cette séance de travaux pratiques appartient à une famille de composés chimiques appelée ester. Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs, et de parfums artificiels. Les parfums naturels et les senteurs doivent leur délicatesse à des mélanges complexes, souvent plus de cent substances. Les parfums artificiels peu coûteux, quant à eux, sont souvent constitués d'un seul composé ou d'un mélange très simple.

L'acétate de linalyle est une espèce chimique vendue dans le commerce. Son odeur laisse penser que l'acétate de linalyle est responsable de l'odeur dégagée par la lavande.

L'acétate de linalyle se forme par réaction entre le linalol et l'anhydride acétique. L'équation bilan s'écrit :








Dispositif pour la réaction chimique.

- Sous la hotte dans un ballon de 100 mL bien sec, introduire 5 mL de linalol( nocif ou irritant)
- Ajouter 10 mL d'anhydride acétique   mesurés à l'éprouvette graduée bien sèche et quelques grains de pierre ponce. Boucher.
- Agiter, puis adapter un réfrigérant à eau.
- Chauffer à reflux pendant 60 minutes. Contrôler régulièrement le chauffage de manière à entretenir l'ébullition sans bouillonnements excessifs.

Hydrolyse

- Arrêter le chauffage, retirer le chauffe ballon, sans retirer le réfrigérant, attendre 15min et refroidir quelques minutes supplémentaires en amenant un cristalliseur d'eau froide par le dessous du ballon.
- Préparer 30 mL d'eau froide.
- Verser doucement l'eau par le haut du réfrigérant.

	Linalol	Anhydride acétique	Acétate de linalyle	Acide acétique
Densité (T 25°C)	0,87	1,08	0,89	1,18
t° ébullition	199 °C	139,5 °C	220 °C	85 °C
Solubilité dans l'eau	non	oui	non	oui
Solubilité dans le CH ₂ Cl ₂  T°eb = 39.8°C	oui	non	oui	oui
Solubilité dans le cyclohexane     T°eb = 80.7°C	oui	non	oui	oui

Enfin sécher la phase organique sur MgSO₄, filtrer à l'aide d'un entonnoir et de papier filtre dans un ballon propre, sec et préalablement taré, puis procéder à l'évaporation du solvant.

On gardera l'acétate de linalyle pour la CCM finale.

C. **RESULTAT**

Synthèse de l'acétate de linalyle

Ecrire le mécanisme de la réaction.

Faire un schéma de la manipulation

Hydrolyse

Quelle est le but de cette opération ?

Extraction et lavage du ou des produits de synthèse.

*Comment récupérer du milieu réactionnel du dispositif de synthèse, l'acétate de linalyle ?
Expliquer ?*

Bilan de la réaction et caractérisation des produits formés.

On calculera le rendement de la réaction.

On mesurera l'indice de réfraction.

On fera un spectre IR du produit final et on l'interprètera.

(2EME PARTIE): EXTRACTION D'UNE HUILE ESSENTIELLE

A. **INTRODUCTION**

De nombreuses plantes contiennent des substances odorantes, volatiles, peu solubles dans l'eau appelées huiles essentielles. L'objectif de ce T.P. est d'extraire les principaux constituants de l'essence de lavande.

B. **L'HYDRODISTILLATION**

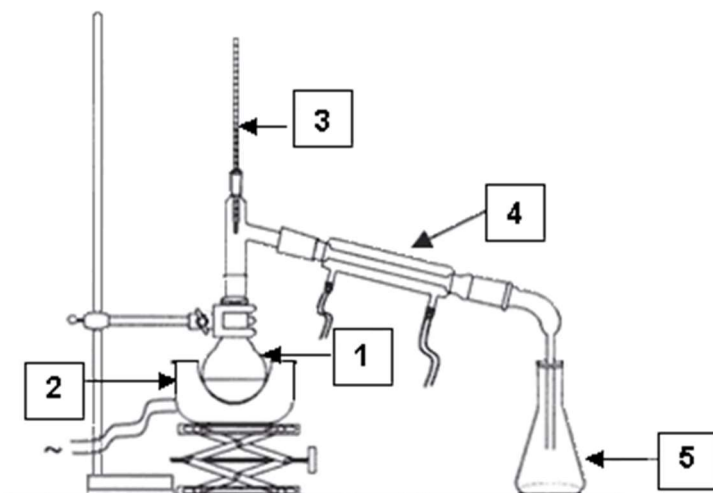
1. **PRINCIPE**

La technique de distillation à la vapeur d'eau, ou hydro distillation, consiste à chauffer un mélange contenant la matière première (plante par exemple) et de l'eau, qui en s'évaporant entraîne les produits volatils. Par condensation, on récupère un distillat constitué de deux phases. La partie surnageante, la phase organique est appelée huile essentielle. La phase aqueuse ne contient en général pas de substances odorantes sauf dans quelques cas où la plante renferme des composés très solubles dans l'eau, c'est le cas de l'eau de rose et de l'eau de fleur d'oranger qui peuvent être utilisées telles quelles.

2. **MODE OPERATOIRE**

Introduire 10g de lavande sèche préalablement écrasé dans un mortier, dans le ballon de 250 cm³ et ajouter environ 120 cm³ d'eau.

Réaliser l'hydro distillation conformément au dispositif représenté ci-dessous.



Recueillir environ 70 cm³ de distillat ce qui nécessite 1h d'hydro distillation.

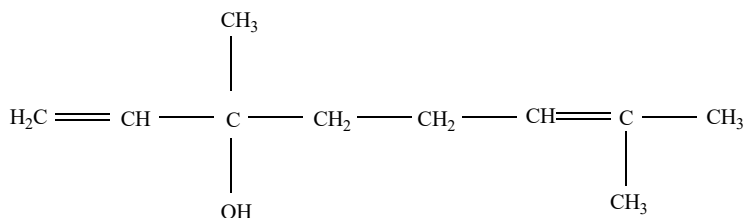
C. **EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU DISTILLAT**

L'huile est beaucoup plus soluble dans un solvant organique (le cyclohexane) que dans l'eau.

D. ANALYSE

L'essence de lavande est un mélange liquide de plusieurs dizaines de constituants, dont les trois principaux sont le linalol, l'éthanoate de linalyle (ou acétate de linalyle) et le camphre.

Le linalol se présente sous forme d'un liquide incolore odorant, de formule semi-développée:



Préparer une cuve contenant 5 cm³ de cyclohexane/acétate d'éthyle 8/2

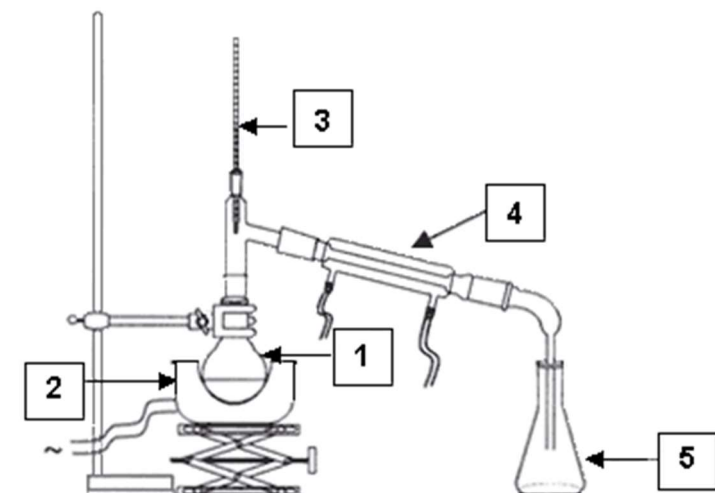
- **Dépôt A:** le linalol en solution dans du cyclohexane (4 gouttes de linalol dans 10 mL de cyclohexane).
- **Dépôt B :** l'acétate de linalyle (la référence) en solution dans du cyclohexane (4 gouttes d'acétate de linalyle dans 10 mL de cyclohexane).
- **Dépôt C :** l'acétate de linalyle que vous avez synthétisé (10 mL de cyclohexane et 4 gouttes de votre préparation).
- **Dépôt D :** l'huile essentielle de lavande extraite.(diluée dans le cyclohexane)
- Le révélateur sera le KMnO₄

Réalisation d'une chromatographie sur couche mince notée CCM.

Conclure sur les résultats obtenus.

E. RESULTAT

Schéma de l'hydro distillation



Annoter le schéma. Quelle est la différence par rapport au montage de la distillation

Extraction

Quel est l'aspect du distillat? Expliquer.

Comment améliorer la séparation de l'huile essentielle et de l'eau ? Ceci porte un nom donner le nom.

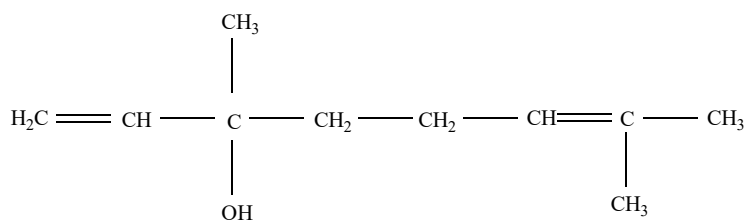
Ecrire une méthode pour récupérer l'huile essentielle.

Analyse

Le linalol présente-t-il une isomérisation Z-E. Justifier.

Le linalol possède deux isomères de configuration, justifier.

Comment appelle-t-on ce type d'isomérisation?



Représenter les deux isomères en configuration de Cram.

CCM Bilan

Conclusion

Est-il plus avantageux de synthétiser l'acétate de linalyle ou de faire une hydro distillation ?

T.P N° 2 : SYNTHÈSE D'UN AMIDE : L'ACÉTANILIDE (OU N-PHENYL-ACETAMIDE $C_6H_5-NH-CO-CH_3$) ET PURIFICATION PAR RECRISTALLISATION. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE IR

A. INTRODUCTION

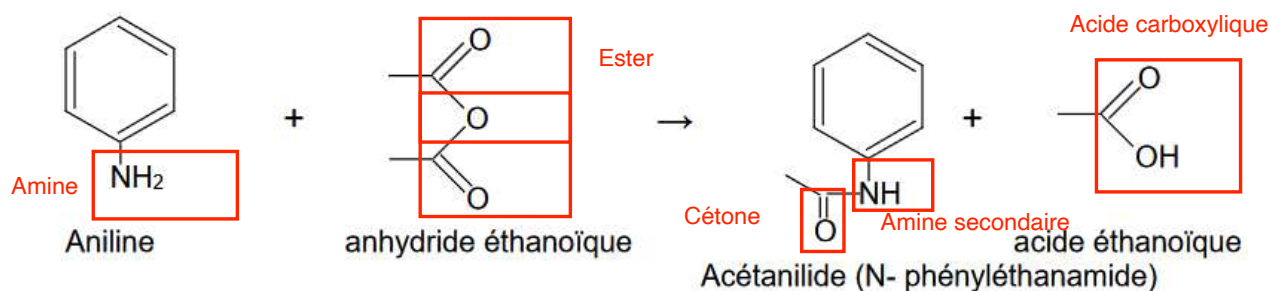
Les amines primaires $R-NH_2$ sont susceptibles de réagir sur les chlorures d'acides $R-CO-Cl$ ou les anhydrides d'acides $(R-CO)_2O$ avec formation d'amides N-substitués, produits généralement bien cristallisés, c'est le cas de l'acétanilide.

Elle a des propriétés antalgiques (qui ont pour rôle de diminuer la douleur). Elle se classe dans la même catégorie de médicaments que le paracétamol. Elle fut commercialisée sous le nom d'antifébrine®.

En 1948, Julius Axelrod et Bernard Brodie ont découvert que l'acétanilide était beaucoup plus toxique dans ses utilisations que les autres médicaments, endommageant notamment le foie et les reins. C'est donc un médicament abandonné à ce jour.

B. BUT

On se propose de synthétiser un médicament l'acétanilide c'est une molécule organique de formule brute : $C_6H_5NH-CO-CH_3$



Indiquer le mécanisme réactionnel et entourer le groupe caractéristique présent dans les différentes molécules en indiquant son nom.


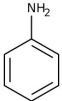

C. MODE OPERATOIRE(SOUS LA HOTTE)

Dans ce TP vous avez 3 parties

La synthèse → La Purification → L'Identification

a) *SECURITE*

Les produits que l'on va utiliser

Acide Chlorhydrique HCl	
Aniline 	
Noir de Carbone	Le charbon actif pénètre dans l'organisme essentiellement par inhalation mais aussi par voies orale et cutanée.
Acétate de sodium trihydraté 	Pas dangereux
Anhydride acétique 	

b) *MANIPULATION*

1) Synthèse
Les données

Produits	Aniline	Anhydride acétique	Acétanilide	Acide Acétique
Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	93	60	135	102
Masse volumique (g/cm ³)	1.02	1.05	solide	1.08
Température de fusion °C	-6.3	16	114	-73

Etape 1

- Sous la hotte, dans un bécher de 600 cm³, ajouter 10,2 g d'aniline (**mesurer un volume**) en agitant à la baguette en verre dans 300 mL d'eau.

Etape 2

- Puis verser doucement 9,5 mL d'acide chlorhydrique concentré en agitant à la baguette en verre jusqu'à dissolution complète

Etape 3

- Sous la hotte préparer un bain-marie à 50°C environ.
- Ajouter 1 g de noir de carbone à la solution en chauffant dans le bain-marie à 50°C environ pendant 5 min.
- Filtrer sous vide. Il est conseillé de mettre deux papiers filtres bien ajustés et de procéder doucement.
- Transvaser le contenu de la fiole dans un bécher propre de 600 mL et mettre en attente.
- Nettoyer son poste de travail et récupérer le filtre + noir de carbone dans le sachet dédié.

Etape 4

- Préparer
 - ✓ une cuvette de glace,
 - ✓ 29 g d'acétate de sodium tri hydraté dans 60 mL d'eau,
 - ✓ 17,3 g d'anhydride acétique (**mesurer un volume**).
- Verser en agitant à la baguette en verre l'anhydride acétique dans la solution de chlorure d'anilinium.

Mesurer le pH

- Ajouter immédiatement et d'un seul coup la solution d'acétate de sodium.
- Mesurer le pH
- Refroidir le mélange réactionnel en agitant vigoureusement, pour éviter l'agglomération des cristaux d'acétanilide en masses compactes. On utilisera la glace. Attendre suffisamment longtemps.
- Vous pouvez retourner à votre paillasson et ramener tout le matériel utilisé.
- Filtrer à la trompe à eau, à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'une fiole à filtrer.
- Laver les cristaux avec un peu d'eau froide.

Solubilité de l'acétanilide :

Eau: 5,2 g.L⁻¹ à 20°C 60g.L⁻¹ à 90°C, éthanol, éther, acétone, benzène

- Essorer le mieux possible (5 min sous vide), puis entre deux feuilles de papier filtre.
- Placer l'acétanilide dans un cristalliseur taré (en garder une partie pour faire les tests de recristallisation) et le laisser 30 à 45 min. à l'étuve.
- **(Réfléchir à la température de consigne)**
- Au bout de 10mn de refroidissement, peser l'acétanilide à la balance de précision.
 - ✓ Déterminer son point de fusion (105°C < Tf < 125°C). et comparer avec la valeur théorique
 - ✓ Calculer le rendement de la synthèse

2) Purification

- Pendant ce temps, déterminer le meilleur solvant de recristallisation entre :
 - L'eau, l'alcool à 95° et le mélange eau/alcool 80/20.
 - ✓ Préparer 100mL du solvant de recristallisation et recouvrir les cristaux avec une partie de ce solvant
- ✓ Recristalliser l'acétanilide dans le solvant choisi en utilisant le chauffage à reflux.

- ✓ Remarque : Au cours de la recristallisation, il peut apparaître dans le ballon une couche inférieure huileuse (acétanilide fondu). Rajouter, par le haut du réfrigérant, 5 à 10 cm³ d'éthanol, jusqu'à disparition de cette couche et obtention d'un liquide transparent.
- ✓ Une fois que l'acétanilide c'est totalement solubilisé, laisser refroidir légèrement votre ballon puis transvaser son contenu dans un bécher en agitant à l'aide d'une baguette en verre et attendre (15min) que l'acétanilide est totalement recristallisé.
- ✓ Filtrer sur Büchner puis mettre votre poudre dans un cristalliseur préalablement taré et faire sécher à l'étuve pendant 20 minutes.
- Après séchage à l'étuve
 - ✓ Peser la masse de l'acétanilide obtenu
 - ✓ Déterminer le rendement de la recristallisation
 - ✓ Calculer le rendement Global

3) Identification

- ✓ Déterminer le point de fusion de l'acétanilide obtenu. Comparer les points de fusion théorique
- ✓ Faire également un spectre IR du produit et l'interpréter
- ✓ Faire une CCM (éluant Cyclohexane/ Acétate d'éthyle 40/60) solvant éthanol.
- ✓ Prévoir le spectre approximatif de RMN du proton, avec, les déplacements chimiques les couplages attendus et l'intégrale pour l'acétanilide.
- ✓ Conclure.

D. RESULTAT

1) Synthèse

Etape 1

Vaniline =

Faire un schéma

- Qu'observe-t-on ?

Etape 2

Faire un schéma

- Qu'observe-t-on ?
Ecrire l'équation de la réaction entre l'aniline et l'acide chlorhydrique.

Quel est l'intérêt de cette réaction ?

Etape 3

Faire un schéma

- Où doit on peser le noir de carbone et pourquoi ?

Filtration

Faire un schéma

- Quel est la couleur de la solution ?

Quel est le rôle du traitement au noir de carbone ?

Etape 4

Vd'anhydride acétique =

Qu'observe-t-on ?

pH =

Ajout d'acétate de sodium.

Qu'observe-t-on ?

pH =

Quel est le rôle de l'acétate de sodium dans cette réaction?

Faire un schéma

Filtration

- Pourquoi de l'eau ?
- Pourquoi froide ?

Séchage

T°étuve =

2) Purification

Recherche du solvant de recristallisation

	Solubilité à froid	Solubilité à chaud	Recristallisation
eau			
ethanol			
Eau/ethanol _80/20			

Justifier le choix du solvant de recristallisation.

Calcul du rendement

Tf ac =

Tf ac th =

Comparer avec la valeur théorique

Schéma du montage de la recristallisation

- Après séchage à l'étuve
 - ✓ Peser la masse de l'acétanilide obtenu
- m_{ac} =

✓ Déterminer le rendement de la recristallisation

✓ Calculer le rendement Global

3) Identification

Tf ac =

Tf ac th =

Comparer les points de fusion théorique

Faire également un spectre IR du produit et l'interpréter

Faire une CCM (éluant Cyclohexane/ Acétate d'éthyle 40/60) solvant éthanol.

Prévoir le spectre approximatif de RMN du proton, avec, les déplacements chimiques les couplages attendus et l'intégrale pour l'acétanilide.

4) Conclure.