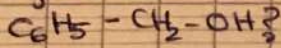


TP 8. Exemples de synthèses organiques 1

1) Oxydation d'un alcool (tracette 1^{re} S pag 322)

Synthèse d'un acide carboxylique

L'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ est utilisé comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire. Comment préparer cet acide à partir de l'alcool benzylique



Alcool benzylique \rightarrow Alcool primaire $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ acide benzoïque par MnO_4^- (aq)

L'ion MnO_4^- est généralement réduit en Mn^{2+} mais aussi en $MnO_2(s)$

En milieu acide, l'acide benzoïque est peu soluble (propriétés des acides carboxyliques)

Il apparaît alors essentiellement à l'état solide

On a alors $MnO_2(s)$ et acide benzoïque solide \rightarrow difficile à séparer!

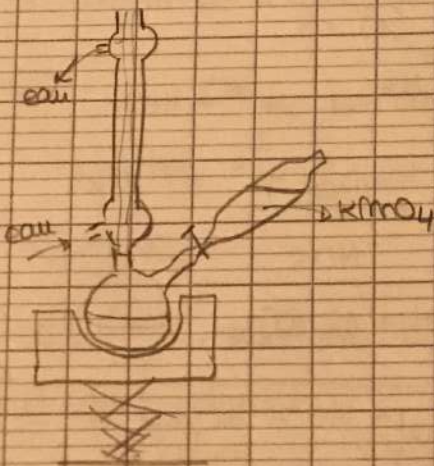
Pour l'oxydation de l'alcool benzylique est effectuée en milieu basique (pH \sim 12) milieu dans lequel, l'acide benzoïque est très soluble. Il est alors présent sous forme de benzoate $C_6H_5-CO_2^-$ (aq)

Après séparation des phases solide et liquide, la phase liquide est acidifiée, l'acide benzoïque précipite, il est récupéré par filtration.

Manipulation

- Ballon bicol de \sim ml. Introduire $V = 2,0$ mL d'alcool benzylique ($d = 1,042$)
 $V = 20$ mL de soude ($c = 2$ mol/L)
1 gramme de pierre ponce

- Montage à reflux:



- Dans l'ampoule de coulée \rightarrow 150 mL de $KMnO_4$
($c = 0,25$ mol/L)

- Porter le mélange à ébullition douce

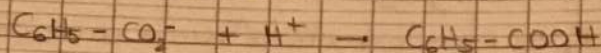
- Introduire, goutte à goutte, la solution oxydante tout en maintenant l'ébullition.

- Une fois l'addition terminée, laisser se poursuivre l'ébullition douce pendant 30 min environ. Arrêter le chauffage tout en maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant.

- Observer le contenu du ballon, par réduction des ions permanganate en excès, ajouter par l'ampoule de coulée 50 mL d'éthanol, jusqu'à disparition de la teinte violacée de la phase liquide.
comme ça on peut les enlever quand on finit après car ils vont être réduits en $MnO_2(s)$.

Par contre l'éthanol sera oxydé en acide éthanoïque. on le lavera alors dans le filtrat avec les ions benzoate.

- Refroidir (au litée & bain d'eau glacée)
- Filtrer avec filtre Büchner → on a des ions benzoate & acide éthanóïque
- Verser le filtrat dans 1 erlenmeyer placé dans de la glace pilée. Ajouter une solution de HCl à $c = 2 \text{ mol/L}$ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1: un précipité blanc se forme:



- Refroidir le mélange, filtrer Büchner, rinser le solide avec de l'eau glacée
- Essorer les cristaux entre deux feuilles de papier filtre. Recueillir dans un creux sécher à l'étuve. Une fois secs, déterminer leur masse m.

Caractérisation du produit obtenu

Sécher avec 6 ml cyclohexane
13 ml pégonore

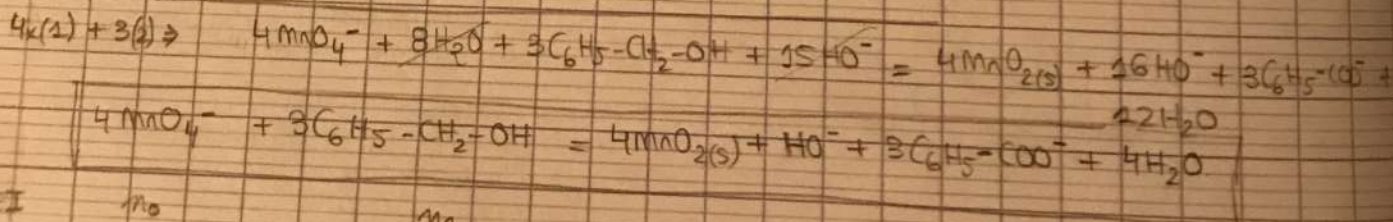
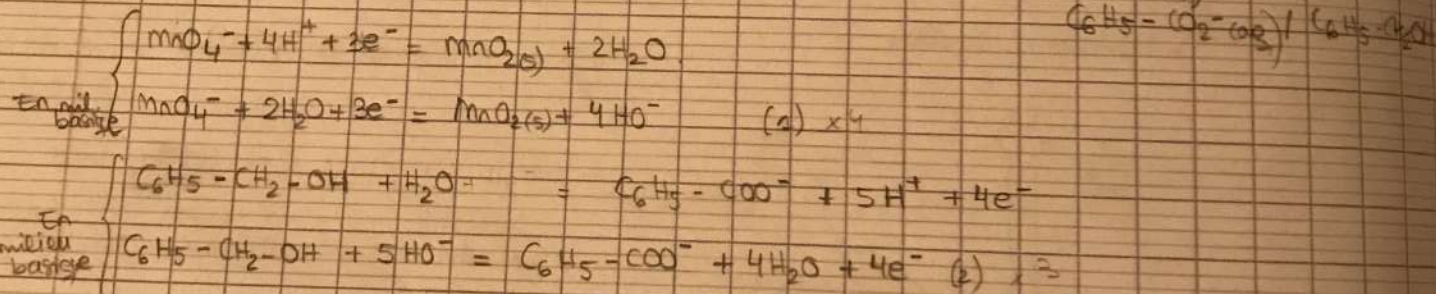
Verser 1 ml de ce mélange dans 3 tubes à essais:

- T1: une goutte d'alcool benzylique
- T2: une pointe de spatule du solide obtenu
- T3: une pointe de spatule d'acide benzoïque commercial

→ Réaliser une ccm.

Calculs

* Équation de la réaction entre l'ion permanganate ($\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_{2(s)}$) et



$$m_0 = C_0 V_0 = 0,25 \times 0,120 = 0,03 \text{ mol}$$

$$m_2 = \frac{m_1}{M_2} = \frac{f_2 V}{M_2} = \frac{1042 \times 2 \times 10^{-3}}{108} = 0,019 \text{ mol}$$

→ L'alcool benzylique est le réactif limitant

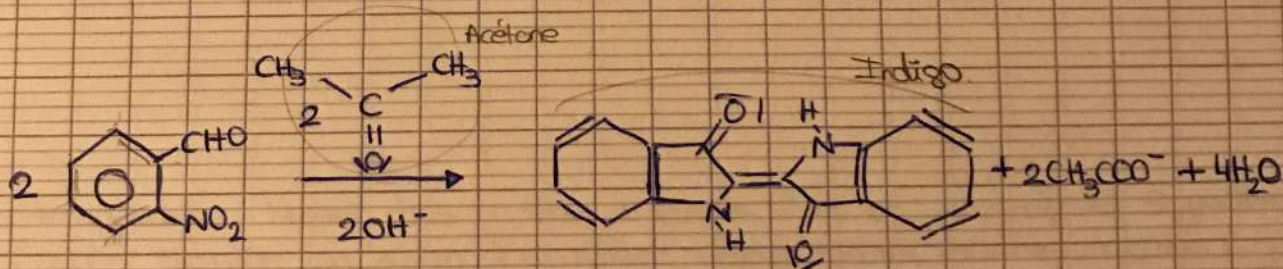
$$M(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}) = 12 \times 7 + 8 + 16 = 108 \text{ g/mol}$$

$$d = 1,042 = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\rho}{1000 \text{ g/L}} \rightarrow \rho = 1042 \text{ g/L}$$

→ Quantité maximale d'ions benzoate attendue: $n_{\text{max}} = n_2$ et comme $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2^- + \text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$
 → Calcul du rendement: $\rho = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$ ou $n_{\text{exp}} = \frac{m}{M_2}$ et $n_2 = n_1$ d'acide benzoïque
 Donc $\rho = \frac{m_{\text{exp}}}{n_{\text{max}} \times 122}$ ou $M_2 = M(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 12 \times 7 + 6 + 16 \times 2 = 122$
 0,019 mol.

3) Préparation de l'indigo.

Protocole expérimental: Dans un bécher dissoudre 1 g. de 2-nitrobenzaldehyde dans 20 mL d'acétone et diluer la solution avec 35 mL d'eau. Agiter la solution en ajoutant 5 mL de soude à $c = 2 \text{ mol/L}$. La couleur de la solution passe rapidement au jaune clair puis devient plus foncée et en quelques secondes un précipité indigo apparaît. Continuer d'agiter pendant 5 min. puis essorer sous vide le précipité bleu-violet. Laver le solide à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores, puis à l'éthanol. Sécher le solide sous vide 5-10 min, puis à l'étuve ($100-120^\circ\text{C}$) 30 à 40 min. Un rendement de l'ordre de 80% a été obtenu. (théorie).



2 moles de 2-nitrobenzaldehyde forment 1 mol d'indigo.

Calcul du rendement:

$$n_{\text{nitro}} = \frac{m_{\text{nitro}}}{M_{\text{nitro}}} = \frac{1 \text{ g}}{151 \text{ g/mol}} = 0,0066 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-3} \times 2 = 10^{-2}$$

$$M_{\text{nitro}} = 7M(\text{C}) + 5M(\text{H}) + 1M(\text{N}) + 3M(\text{O}) = 151$$

22 2 14 26

On obtient alors

$$n_{\text{indigo}} = \frac{m_{\text{indigo}}}{2} = 0,0033 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$