

## MANIPULATION 69

TYPE : OC ↓↑ Hal

## Oxacyclododécane-2-one

**Mots-clés :** activation anionique, hétérocycle, odeur, substitution nucléophile

**Réaction :** lactonisation

**Réactif :** carbonate de potassium

**Durée :** 3,25 h  
**Exigence :** R 1 / O 1



Réactifs	M. M.	R. à S.	d	$n_D^{20}$	$\Theta_f$ (°C)	$\Theta_{éb}$ (°C)	Sécurité
bromoundecanoïc acid	265,19	1	-	-	48-51	173-174 <sup>2</sup>	R 36/37/38 S 26 28A 36/39
methyl sulfoxyde	78,13	solvant	1,10	1,4787	18,4	189	R 20/21/22 ; S 26 28B
potassium carbonate	138,21	2,88	-	-	-	-	R 22 36 ; S 26

## Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un puissant barreau magnétique, d'un thermomètre et, sur le col central, d'une ampoule à brome à tubulure latérale de compensation de pression surmontée d'une garde à chlorure de calcium anhydre, placer 1,5 g (10,9 mmol) de carbonate de potassium anhydre et 20 mL (1) de diméthylsulfoxyde (DMSO) anhydre (2), prélevés sous atmosphère de diazote à l'aide d'une seringue étanche aux gaz. Fermer le troisième col à l'aide d'un bouchon et placer la seringue en attente sur le flacon de DMSO.

Dans un erlenmeyer de 25 mL, peser 1,00 g (3,77 mmol) d'acide 11-bromoundécanoïque. Fermer l'erlenmeyer avec un bouchon à jupe rabattable et y introduire 20 mL (1) de DMSO prélevés comme ci-dessus. A l'aide de la seringue, transvaser cette solution dans l'ampoule à brome. Porter le contenu du ballon à 100-105 °C à l'aide d'un bain d'huile et, sous agitation maximale, y additionner goutte à goutte, en 60 min (1), la solution d'acide. Dès la fin de l'addition, ôter le bain d'huile, essuyer le fond du ballon et le refroidir jusqu'à 30 °C dans un bain d'eau glacée.

Décantier et filtrer les matières solides sous légère dépression à l'aide d'un entonnoir à verre fritté (porosité 2). Transvaser le filtrat dans une ampoule à decanter contenant 100 mL d'eau. Rincer le ballon et le solide avec 10 mL de *n*-pentane, puis utiliser ce *n*-pentane pour extraire la phase aqueuse. Renouveler ces opérations avec 10 autres mL de *n*-pentane, puis extraire à nouveau la phase aqueuse par deux fois 10 mL de *n*-pentane. Laver les phases organiques réunies avec 10 mL d'eau, puis 5 mL de saumure. Sécher sur sulfate de sodium, puis éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, à l'aide d'un bain-marie à température ambiante.

## Résultats

Masse de produit brut de réaction :  $m = 0,574$  g, soit 83 % de la masse théorique (0,694 g) ;  $n_D^{20,0} = 1,4726$  ; CCM : éluant chloroforme, révélation : acide phosphomolybdique. Rf(lactone) : 0,65 ; CPV : SE-30,  $\Theta_i = 200$  °C,  $\Theta_d = 200$  °C,  $\Theta_f = 150$  °C, temps de rétention : 3,2 min.



**Purification** (durée : 45 min)

Chromatographie sur colonne de silice : 3 g/0,850 g de produit brut ; volume des fractions : 10 mL ; éluant *n*-pentane/éther 90/10, 15 fractions de 10 mL. Les fractions 9 à 15 contiennent le produit, *m* = 0,748 g, Rdt = 73 % ;  $n_D^{24,0} = 1,4710$ .

**Caractéristiques spectrales**

IR : 1735(FF) ; 1245(F) ; 1220(F) ; 1140(F).

RMN : 1,2-1,7(m ; 16 H) ; 2,31(m ; 2 H) ; 4,14(t, *J* = 5 Hz ; 2 H).

**Notes expérimentales**

(1) La principale réaction secondaire est bimoléculaire (formation de dilactone) ; pour la minimiser, il est souhaitable de respecter ce niveau de dilution, cette durée d'addition et d'additionner la solution de bromoacide à vitesse constante.

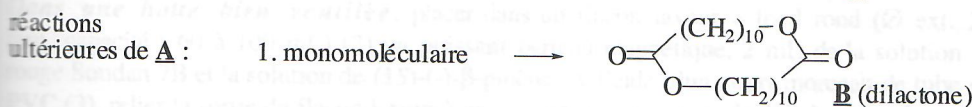
(2) DMSO SDS à 0,01 % d'eau, stocké sur tamis moléculaire 4 Å *activé*.

**Le produit**

Cette lactone monocyclique aisément accessible possède une odeur musquée<sup>1</sup>. Elle était déjà utilisée par Guerlain dans son parfum - devenu classique - Mitsouko, dès 1916<sup>2</sup>. Cette odeur musquée se retrouve chez un grand nombre de macrocycles, en particulier ceux possédant de 14 à 17 atomes et une fonction cétone ; muscone, exaltone ou civétone en sont des représentants d'origine naturelle<sup>3</sup>. Les lactones de même taille de cycle possèdent généralement des odeurs plus fines<sup>4</sup>.

**La réaction**

Afin de limiter les réactions concurrentes bimoléculaires, les macrocyclisations sont généralement conduites dans des conditions de haute dilution, très coûteuses en solvant et impliquant l'emploi de matériel spécifique (ampoule de Herzberg) pour réaliser des additions de réactifs très lentes. Dans ce cas précis, des études cinétiques préliminaires ont permis de définir un ensemble de paramètres expérimentaux (concentrations, température, vitesse d'addition) qui autorise une très forte productivité avec du matériel standard, tout en maintenant la proportion du sous-produit majoritaire, **B**, à moins de 11 %<sup>1</sup>.





**Bibliographie et notes**

1. C. Galli et L. Mandolini, *Org. Synth. Coll.* Vol. VI, p. 698.
2. G. Ohloff, *Scent and Fragrances*, Springer, Berlin, 1994, p.187.
3. Ibid p. 202. J. Drouin, *Introduction à la chimie organique*, Librairie du CEDRE, Corbas, 2005, p. 529, 548, 549.
4. P. J. Teisseire, *Chimie des substances odorantes*, Lavoisier, Paris, 1991, p. 351.

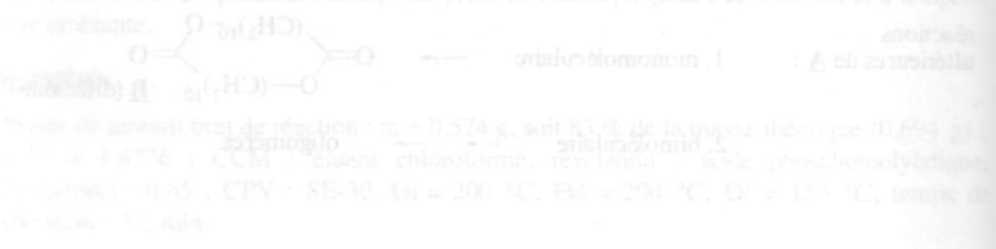
La réaction de Friedel-Crafts est une réaction de substitution électrophile aromatique. Elle permet de synthétiser des dérivés aromatiques à partir d'un composé aromatique et d'un halogénure métallique. Le mécanisme de cette réaction est le suivant : 1. Formation d'un complexe pi-complexe entre le benzène et le complexe métallique. 2. Formation d'un complexe sigma (complexe Wheland) par l'attaque de l'halogénure métallique sur le benzène. 3. Régénération du benzène par l'élimination de l'halogénure métallique.

Produit	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Produit principal	85	110	180

Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi et versé dans de l'eau. Le produit est précipité et filtré. Le produit est séché et purifié par cristallisation. Les caractéristiques du produit sont les suivantes : Rendement : 85%, Point de fusion : 110°C, Point d'ébullition : 180°C.

Le produit est un solide blanc cristallin. Il est soluble dans les solvants organiques courants. Le produit est caractérisé par sa structure moléculaire et ses propriétés physico-chimiques.

Le produit est obtenu par la réaction de Friedel-Crafts entre le benzène et l'halogénure métallique. Le mécanisme de cette réaction est le suivant : 1. Formation d'un complexe pi-complexe entre le benzène et le complexe métallique. 2. Formation d'un complexe sigma (complexe Wheland) par l'attaque de l'halogénure métallique sur le benzène. 3. Régénération du benzène par l'élimination de l'halogénure métallique.



(1R)-  
2-one  
Durée :  
Exigence

Ré  
(1S)-(-)  
suda  
tripheny  
ethanol

\* Règ  
La co  
0.1 p  
indisp  
conten  
pour

Mode  
Dans  
absolu  
meyer  
absolu  
Dans  
mm,  
rouge  
PVC  
nant 2  
acétiq  
proxim



**MANIPULATION 68**

TYPE : OC ↓ ↑ Hal

**(±)-Pentanoate de 1-phényléthyle**

**Mots-clés :** réaction sans solvant, transfert de phase

**Réaction :** substitution nucléophile

**Réactif :** pentanoate de potassium

**Durée :** 4 jours + 25 h  
**Exigence :** R 1 / O 1



Réactifs	M. M.	R. à S.	d	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Θ <sub>f</sub> (°C)	Θ <sub>66</sub> (°C)	Sécurité
valeric acid	102,13	1	0,94	1,4076	- 18	185	R 34 ; S 26 36
potassium hydroxide (85 %)	56,11	1	2,04	-	360	1320	R 35 ; S 2 26 37/39
(1-bromoethyl)benzene	185,06	1	1,36	1,5603	-	94 <sup>16</sup>	R 36/37/38 ; S 24/25
aliquat 336	404,16	0,1	0,88	1,4665	- 20	-	R 23 38 41 S 26 28A 37/39
ethanol 95 %	46,07	solvant	0,78			78	R 11 ; S 7 16

**Mode opératoire**

**I. Pentanoate de potassium**

Dans un ballon rodé de 500 mL, dissoudre 66 g (1 mol) d'hydroxyde de potassium en pastilles, à 85 % de pureté, dans 250 mL d'éthanol à 95 %. A cette solution refroidie, ajouter goutte à goutte, sous agitation manuelle, l'acide pentanoïque (valérique), jusqu'à ce qu'une goutte de cette solution déposée sur un bout de papier pH *humide* indique un pH de 9,0-8,5, ce qui nécessite l'addition de 105 g (1,03 mol) d'acide. Evaporer à sec la suspension jaune pâle résultante à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, à l'aide d'un bain-marie à 70 °C, puis sécher le solide obtenu sur anhydride phosphorique sous pression réduite (20 mm Hg) au dessiccateur, jusqu'à masse constante (durée : 4 jours), en renouvelant le déshydratant si nécessaire.

**Résultats**

Masse de produit brut: m = 143 g, soit 99,3 % de la masse théorique (144 g).

**Purification** Inutile.

**II. Pentanoate de 1-phényléthyle**

Dans un ballon monocol de 100 mL, peser 2,95 g (7,31 mmol) d'Aliquat® 336 et 10,20 g (73,8 mmol) de pentanoate de potassium. Ajouter un puissant barreau magnétique et 10,00 ml (13,56 g, 73,8 mmol) de (1-bromoéthyl)benzène, prélevés à l'aide d'une pipette graduée (1). Munir le ballon d'un réfrigérant. Sous lente agitation, porter à 82 ± 5 °C à l'aide d'un bain d'huile thermostaté (2) et boucher le réfrigérant (3). Maintenir chauffage et agitation pendant 24 h (4), puis ôter le bain d'huile, essuyer et refroidir le ballon. Rincer le réfrigérant à l'aide de 40 mL de n-pentane et les mélanger au milieu réactionnel. Placer 15 g de silice 60-200 mesh) dans un entonnoir cylindro-cônique Ø 35-40 mm à plaque filtrante (porosité 2) disposé sur une fiole à vide de 250 mL. Sous légère aspiration, verser le milieu réactionnel

sur la silice  
Eliminer  
30 °C.

**Résultats**

Masse de  
(liquide in

**Purificati**

**Caractéris**

RMN : 0,8  
2 H) ; 2,32

**Notes exp**

- (1) Les halogènes, il est
- (2) Le niveau
- (3) Un bouillotte partie mobile en maintenant
- (4) Cette durée
- (5) La silice

**Le produit**

Cet ester est  
matique à l'  
carbonée de  
réaction.

**La réaction**

La substitution  
sique de prépa  
d'acide, elle  
c'est tout par  
par transfert  
triamide (HM  
particulièrement

**Bibliograph**

1. J. Barry, G.
2. J. March, Ac
3. A. Loupy et



Sur la silice, puis laver le ballon et la silice par quatre fois 12,5 mL de *n*-pentane (5). Éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, à l'aide d'un bain-marie à 30 °C.

### Résultats

Masse de produit brut de réaction :  $m = 14,7$  g, soit 95,8 % de la masse théorique (15,34 g) (liquide incolore) ;  $n_D^{22} = 1,4814$ .

### Purification

Inutile.

### Caractéristiques spectrales

RMN : 0,89(t, J = 7,2 Hz ; 3 H) ; 1,30(m ; 2 H) ; 1,52(d, J = 6,6 Hz ; 3 H) ; 1,61(m ; 2 H) ; 2,32(t, J = 7,8 Hz ; 2 H) ; 5,89(q, J = 6,6 Hz ; 1 H) ; 7,35(m, 5 H).

### Notes expérimentales

(1) Les halogénures benzyliques étant très irritants pour les yeux et fréquemment cancérogènes, il est souhaitable d'en confiner les vapeurs.

(2) Le niveau de l'huile doit être *sensiblement supérieur* au niveau des réactifs.

(3) Un bouchon graissé placé sous un ressort *partiellement comprimé* (par exemple : la partie mobile d'une pince) peut faire office de soupape de sécurité en cas de surpression, tout en maintenant l'étanchéité en permanence.

(4) Cette durée n'est pas optimisée et peut être inutilement longue.

(5) La silice retient le bromure de potassium et l'Aliquat® 336.

### Le produit

Cet ester est le précurseur du (*R*)-(+)-1-phényléthanol obtenu par transestérification enzymatique à l'aide du Novozym™ 435 (voir la manipulation n° 108). La longueur de la chaîne carbonée de l'acide est la mieux adaptée à la taille de la cavité de l'enzyme où se déroule la réaction.

### La réaction

La substitution nucléophile d'un halogénure par un anion carboxylate est une méthode classique de préparation des esters<sup>2</sup>. Plus coûteuse que la réaction d'un alcool sur un chlorure d'acide, elle est fréquemment plus efficace pour la préparation d'esters d'alcool tertiaires ; c'est tout particulièrement vrai pour les esters de 1-phényléthanol. La technique de catalyse par transfert de phase<sup>1</sup> s'avère très efficace et elle évite l'emploi d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT, cancérogène) comme agent d'activation anionique<sup>2</sup>. Elle est générale et tout particulièrement utile lorsque les réactifs sont encombrés :

### Bibliographie et notes

1. J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, P. Pigeon et J. Sansoulet, *Tetrahedron*, 1983, 39, 2673.
2. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 3<sup>e</sup> éd., 1985, p. 353.
3. A. Loupy et A. Haudrechy, *Effets de milieu en synthèse organique*, Masson, Paris, 1996, p. 233.



# TP 8 - Synthèse de l'arôme de fraise

## Protocole

**Réaliser un montage à reflux** puis introduire dans le ballon à l'aide d'un entonnoir à liquide 7,6 g d'acide isobutyrique, 15 mL d'éthanol absolu prélevé à l'aide d'une éprouvette graduée et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (ou bien 0,5 g d'APTS). Chauffer à reflux durant une heure.

Après refroidissement, **laver le milieu réactionnel** avec une solution d'hydrogénocarbonate à 5 %. Laver la phase organique avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité. **Sécher** sur sulfate de magnésium anhydre.

**Distiller** à l'aide d'une colonne Vigreux l'huile obtenue et recueillir l'ester dans un récipient propre, sec et préalablement taré.

**Mesurer l'indice de réfraction du produit**

**Réaliser le chromatogramme en phase gaz** du produit préparé et **estimer la pureté chromatographique** en comparant à un chromatogramme du produit de référence.

## Données

Les conditions utilisées pour l'analyse CPG sont les suivantes :

- Colonne : de type apolaire
- Volume injecté : 0,2  $\mu\text{L}$
- Gaz vecteur : He, 4 bar
- Four : 50  $^{\circ}\text{C}$  (0,2 min) puis 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à 150  $^{\circ}\text{C}$
- Injecteur : split (1 / 10); 150  $^{\circ}\text{C}$
- Détecteur : TCD 180  $^{\circ}\text{C}$

Éthanol absolu

$$M = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 79 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$d = 0,79$$

Miscibilité totale avec l'eau.





Acide 2-méthylpropanoïque  
ou acide isobutyrique

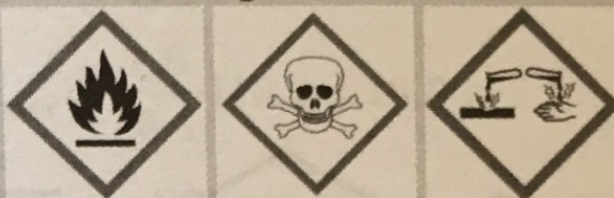
$$M = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 155 \text{ °C}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = 4,9$$

Solubilité dans l'eau :

$$210 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 20 \text{ °C}$$



Flam. Liq. 3 ; Acute Tox. 4 ; Acute  
Tox. 3 ; Skin Corr. 1B

2-méthylpropanoate d'éthyle  
ou isobutyrate d'éthyle

$$M = 116,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{éb}} = 112-113 \text{ °C}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,387$$

Non soluble dans l'eau

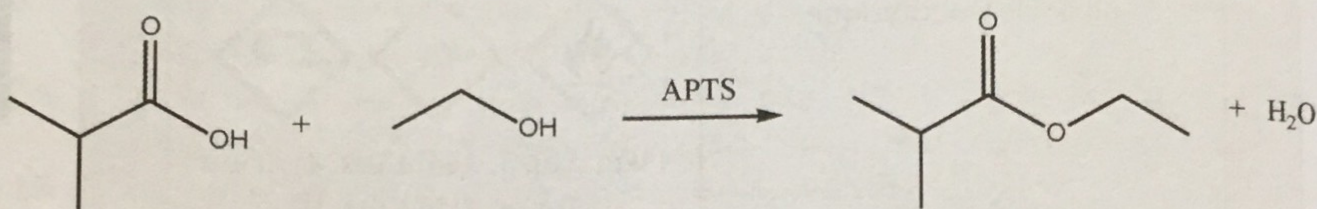




## Avant de commencer

### La réaction

Avant toute chose il convient d'écrire l'équation de la réaction :



### À retenir. La réaction d'estérification et ses caractéristiques

#### Les réactions d'estérification ne sont pas quantitatives

Pour déplacer l'équilibre, on peut :

- introduire l'alcool en large excès ;
- utiliser de l'éthanol absolu et une verrerie sèche afin d'éviter toute trace d'eau et ainsi éviter la réaction d'hydrolyse de l'ester ;
- modifier le montage expérimental dans le but d'augmenter le rendement : cette modification consiste à équiper le montage d'un appareil de Dean-Stark.

#### Les réactions d'estérification

Elles sont relativement lentes, il convient donc d'essayer de minimiser le temps de réaction :

- en chauffant le milieu réactionnel : ici, on utilisera un montage à reflux. Pour certaines réactions, attention à vérifier que le milieu réactionnel supporte le reflux, car certains produits se dégradent au-delà d'une certaine température ;
- en utilisant une espèce acide qui servira de catalyseur.

### Calcul des quantités de matière

Réactifs	<i>m</i>	<i>M/g.mol</i> <sup>-1</sup>	<i>d</i>	<i>V/mL</i>	<i>n/mol</i>
Éthanol	11,9	46,0	0,79	15	0,26
Acide isobutyrique	7,6	88,1	-	-	0,086
APTS	0,5	172,2	-	-	0,003

On constate que l'éthanol est bien en large excès et que l'APTS a bien été introduit dans des proportions catalytiques.



Masse de produit obtenu si le rendement vaut 100 %

Par conservation de la matière on peut écrire :

$$n(\text{acide isobutyrique}) = n(\text{ester})$$

$$\frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$m_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} \times M_{\text{ester}} = \frac{7,6}{88,1} 116,1 = 10,0 \text{ g}$$

## Pendant la manipulation

### Manipulation des produits

L'acide isobutyrique est corrosif et toxique par contact cutané (il dégage de plus une odeur nauséabonde...), il est donc impératif de le manipuler avec des gants et sous une hotte bien ventilée. Pour maximiser le rendement, **toute trace d'eau doit être évitée** afin de ne pas favoriser la réaction d'hydrolyse de l'ester. Ceci explique pourquoi on utilise de **l'éthanol absolu** pour réaliser cette synthèse ainsi qu'une **verrerie sèche**.

### Choix du catalyseur

Le choix de l'acide à utiliser dépend de ce qui est présent dans le laboratoire. L'utilisation d'Acide ParaToluèneSulfonique anhydre (APTS) est souvent la plus indiquée : acide organique, fort, exempt d'eau et sous forme solide (plus pratique à manipuler de manière sûre). Il existe également sous forme hydratée (plus facile à trouver et moins chère). L'utilisation d'acide sulfurique concentré peut aussi convenir, mais apporte néanmoins plus d'eau. Enfin, les acides forts en solution diluée sont à bannir. Concernant la quantité de catalyseur à utiliser, une spatule ou quelques gouttes suffisent (environ 1 à 10 % en masse du réactif limitant) : en effet, un catalyseur n'a pas besoin d'être introduit dans les proportions stœchiométriques (on parle d'ailleurs de **quantités catalytiques**).

### Montage à reflux

Il existe plusieurs types de réfrigérant ; pour effectuer un montage à reflux il conviendra d'utiliser un réfrigérant à boules, chicane ou bien à poires mais on évitera les réfrigérants droits plutôt utilisés dans les montages de distillation afin de maximiser la surface d'échange thermique. Ces réfrigérants ne doivent pas être serrés trop fort avec la pince trois-doigts : celle-ci sert juste de « guide ». Le milieu étant principalement liquide (à l'exception de l'APTS, introduit en faible quantité et soluble à chaud dans l'éthanol), il n'est pas nécessaire d'introduire une olive pour assurer l'agitation : quelques grains de pierre ponce suffisent pour assurer l'homogénéisation lors de l'ébullition.



Masse de produit obtenu si le rendement vaut 100 %

Par conservation de la matière on peut écrire :

$$n(\text{acide isobutyrique}) = n(\text{ester})$$

$$\frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$m_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{acide isobutyrique}}}{M_{\text{acide isobutyrique}}} \times M_{\text{ester}} = \frac{7,6}{88,1} 116,1 = 10,0 \text{ g}$$

## Pendant la manipulation

### Manipulation des produits

L'acide isobutyrique est corrosif et toxique par contact cutané (il dégage de plus une odeur nauséabonde...), il est donc impératif de le manipuler avec des gants et sous une hotte bien ventilée. Pour maximiser le rendement, **toute trace d'eau doit être évitée** afin de ne pas favoriser la réaction d'hydrolyse de l'ester. Ceci explique pourquoi on utilise de **l'éthanol absolu** pour réaliser cette synthèse ainsi qu'une **verrerie sèche**.

### Choix du catalyseur

Le choix de l'acide à utiliser dépend de ce qui est présent dans le laboratoire. L'utilisation d'Acide ParaToluèneSulfonique anhydre (APTS) est souvent la plus indiquée : acide organique, fort, exempt d'eau et sous forme solide (plus pratique à manipuler de manière sûre). Il existe également sous forme hydratée (plus facile à trouver et moins chère). L'utilisation d'acide sulfurique concentré peut aussi convenir, mais apporte néanmoins plus d'eau. Enfin, les acides forts en solution diluée sont à bannir. Concernant la quantité de catalyseur à utiliser, une spatule ou quelques gouttes suffisent (environ 1 à 10 % en masse du réactif limitant) : en effet, un catalyseur n'a pas besoin d'être introduit dans les proportions stœchiométriques (on parle d'ailleurs de **quantités catalytiques**).

### Montage à reflux

Il existe plusieurs types de réfrigérant ; pour effectuer un montage à reflux il conviendra d'utiliser un réfrigérant à boules, chicane ou bien à poires mais on évitera les réfrigérants droits plutôt utilisés dans les montages de distillation afin de maximiser la surface d'échange thermique. Ces réfrigérants ne doivent pas être serrés trop fort avec la pince trois-doigts : celle-ci sert juste de « guide ». Le milieu étant principalement liquide (à l'exception de l'APTS, introduit en faible quantité et soluble à chaud dans l'éthanol), il n'est pas nécessaire d'introduire une olive pour assurer l'agitation : quelques grains de pierre ponce suffisent pour assurer l'homogénéisation lors de l'ébullition.



## Montage avec Dean-Stark

Afin d'optimiser le rendement, on peut utiliser un montage avec Dean-Stark (Fiche 13). Le protocole devient alors : « Introduire dans un ballon à l'aide d'un entonnoir à liquide environ 7,6 g d'acide isobutyrique, 15 mL d'éthanol absolu prélevé à l'aide d'une éprouvette graduée, 30 mL de cyclohexane et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (ou bien 0,5 g d'APTS). Équiper le ballon avec un appareil de Dean-Stark (préalablement rempli de cyclohexane) puis chauffer à reflux jusqu'à ce que le niveau d'eau dans le tube décanteur reste constant. Verser ensuite le contenu du ballon et du tube décanteur dans une ampoule à décanter. Séparer les phases et extraire la phase aqueuse avec un volume total d'éther diéthylique égal à 20 mL. Évaporer l'éther diéthylique à l'évaporateur rotatif ». Pour les étapes suivantes, suivre le protocole précédent.



### À retenir. Observation expérimentale de la fin de la synthèse

L'état d'équilibre de la réaction est atteint lorsque le niveau d'eau dans le réservoir reste constant. Il faut alors arrêter le système de chauffage, soutirer l'eau du réservoir et récupérer la phase solvant qui se trouve dans le réservoir car elle contient également du produit synthétisé.



### Attention !

La quantité d'eau formée dans le tube décanteur est supérieure à la quantité théorique : ceci est dû à la formation d'un mélange ternaire entre l'eau, l'éthanol et le cyclohexane. Par conséquent la phase la plus dense se trouvant au fond du tube décanteur du Dean-Stark contient de l'eau et de l'éthanol...

Il est important de récupérer la phase la moins dense contenue dans le tube décanteur à la fin du chauffage à reflux car celle-ci contient de l'ester formé dissous dans le cyclohexane (à cause de la formation d'un azéotrope entre le cyclohexane, l'éthanol et l'ester).

## Extraction et lavages

Il faut être attentif à ne pas se tromper sur la position des phases dans l'ampoule à décanter lors des étapes d'extraction : la phase la plus légère est la phase organique. L'extraction doit être réalisée en deux temps (à l'aide de deux fractions de 10 mL d'éther diéthylique). Il est préférable d'évaporer l'éther diéthylique utilisé lors de l'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif avant de faire la distillation à cause du caractère hautement inflammable de l'éther diéthylique.

## La distillation

Lors de la distillation fractionnée positionner un récipient « poubelle » en vue de récupérer la fraction de tête : on obtient, en effet, un premier palier de température aux alentours de 80 °C qui correspond à la distillation de l'éthanol en excès. Dans le cas du



protocole modifié ce palier correspond au mélange binaire éthanol-cyclohexane. Pour atteindre la température d'ébullition de l'ester (environ 112 °C) en tête de colonne il est nécessaire de calorifuger la colonne suite à la fraction de tête.

## Exploiter les résultats

Les résultats obtenus lors de cette synthèse sur l'ensemble d'une classe sont regroupés dans le tableau suivant :

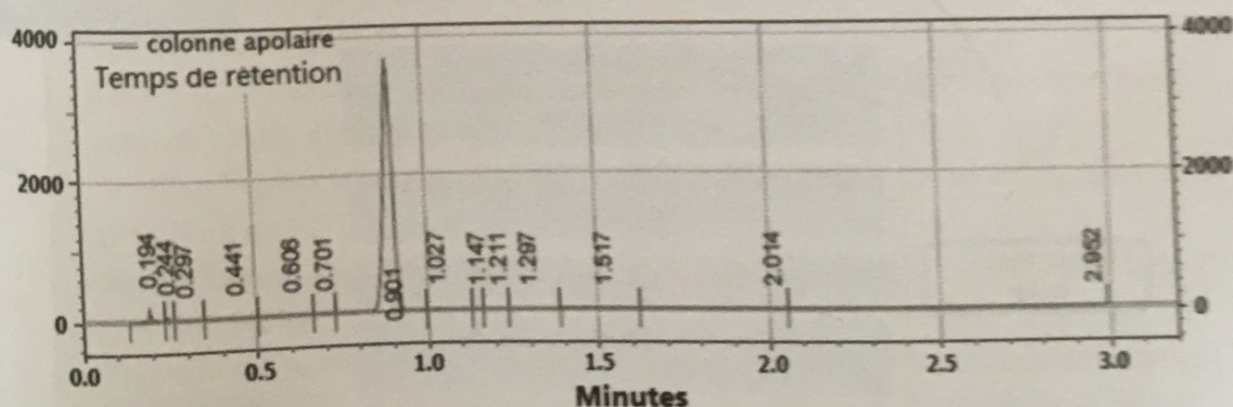
Sans Dean-Stark	Avec Dean-Stark
$m = 4,6 \text{ g à } 6,5 \text{ g}$	$m = 8 \text{ g à } 11 \text{ g}$
$n_D^{20} = 1,386$	$n_D^{20} = 1,389$
Pureté chromatographique $P = 30 \% \text{ à } 94 \%$	Pureté chromatographique $P = 76 \% \text{ à } 97 \%$
Rendement corrigé : 19 % à 50 %	Rendement corrigé : 61 % à 85 %

Les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction sont conformes à celles tabulées dans la littérature. Il est important de notifier que ces valeurs ont été obtenues à l'aide d'un réfractomètre non thermostaté. Du fait du faible écart de température par rapport à la valeur de référence (22 °C au lieu de 20 °C) la correction a été faite selon le modèle suivant :

$$n_D^{20} = n_D^T + 0,00045(T - 20)$$

L'analyse par CPG fournit le chromatogramme présenté ci-après. On observe un signal pour un temps de rétention égal à 0,901 min qui correspond au temps de rétention obtenu pour le chromatogramme de référence (0,899 min) réalisé avec le 2-méthylpropanoate d'éthyle commercial. En première approximation, le pourcentage d'aire du signal obtenu nous permet d'estimer la pureté de l'échantillon. Le chromatogramme présenté correspond à celui du produit obtenu selon le protocole modifié.

La comparaison des résultats selon les deux voies de synthèse permet de conclure sur l'efficacité du Dean-Stark en vue d'augmenter le rendement de la réaction.





Résultats	Temps de rétention	Aire	% Aire	Taille	% Taille
	0.194	528452	1.00	1209441	4.06
	0.244	161506	0.30	336042	1.13
	0.297	40550	0.08	21313	0.07
	0.441	34539	0.07	5416	0.02
	0.606	30026	0.06	4173	0.01
	0.701	16097	0.03	6972	0.02
	0.901	51787272	97.73	28107977	94.40
	1.027	116587	0.22	49549	0.17
	1.147	10965	0.02	6486	0.02
	1.211	27669	0.05	7264	0.02
	1.297	41904	0.08	6759	0.02
	1.517	70779	0.13	8897	0.03
	2.014	69046	0.13	2799	0.01
	2.952	55592	0.10	2052	0.01
<b>Total</b>		52990984	100.00	29775140	100.00

## Les questions du jury

