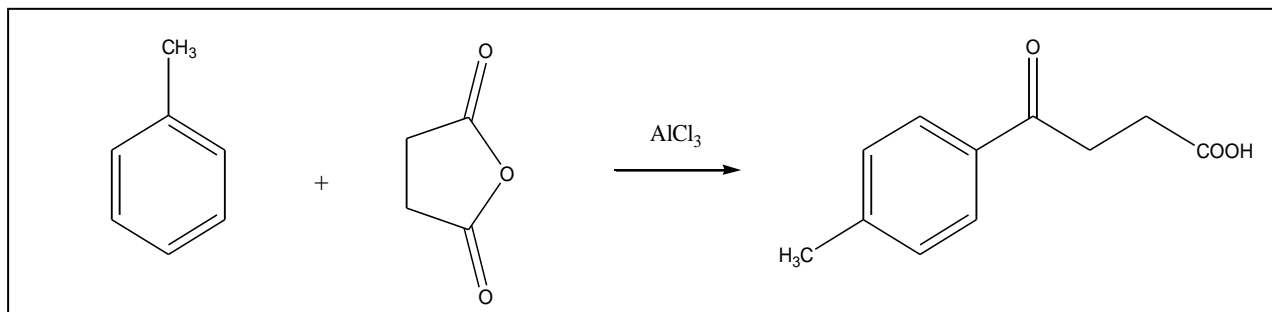


REGIOSÉLECTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE : ACYLATION DU TOLUÈNE

I. Mode opératoire

Synthèse de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque



a. Synthèse du produit brut

- Dans un ballon de 250 mL doté d'une agitation, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant muni d'un piège à vapeurs d'acide, introduire **rapidement et dans l'ordre** : 5 g d'anhydride succinique, 15 g de chlorure d'aluminium anhydre et 40 mL de toluène sous une hotte ventilée.
- Agiter vigoureusement pendant 5 min.

Appel 1 : Indiquer l'intérêt du piège à vapeurs dans cette synthèse. Expliquer son fonctionnement et les précautions à prendre lors de son utilisation.

- Chauffer avec un léger reflux pendant 40 min.
- Refroidir le ballon progressivement jusqu'à température ambiante, en maintenant l'agitation en prenant toutes les précautions nécessaires au niveau du piège.
- Ajouter au goutte à goutte rapide et **avec précaution** 50 mL d'eau puis 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, en agitant vivement.
- Modifier le montage afin de distiller l'hétéroazéotrope eau-toluène. Récupérer le distillat : séparer ensuite les deux phases pour les mettre dans le bidon de récupération adapté.

Appel 2 : Expliquer le montage d'hydrodistillation. Indiquer l'intérêt dans cette manipulation. A quelle température doit-on arrêter la distillation ?

- Refroidir le ballon progressivement jusqu'à température ambiante, puis ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique à 10 % en maintenant l'agitation.
- Filtrer le contenu du ballon sur Büchner puis laver le solide à l'eau froide. Essorer, sécher sur papier. On écrasera au tapon les agrégats éventuels de solide. On notera m_1 la masse de produit brut obtenu.
- Diviser cette masse en deux masses (m_2 et m_3).
- Sécher une masse m_2 de produit brut dans une étuve à 100 °C. On notera m'_2 la masse de produit brut sec.

b. Purification

- Introduire la masse m_3 de produit brut dans un réacteur correctement équipé. Ajouter 50 mL d'une solution de carbonate de sodium à 10 %.
- Porter à ébullition le mélange pendant 10 min en maintenant une agitation vigoureuse.
- Ajouter 0,5 g de noir de carbone.

- Porter de nouveau à ébullition pendant 5 min.
- Filtrer le mélange encore chaud, puis le refroidir jusqu'à température ambiante.
- Ajouter lentement 15 mL d'acide chlorhydrique concentré.

Appel 3 : Expliquer le rôle des différentes étapes de cette purification, notamment les ajouts de carbonate de sodium et d'acide chlorhydrique concentré.












- Filtrer le solide sur Büchner, le laver à l'eau froide, l'essorer puis le sécher sur papier filtre.
- Terminer le séchage en le plaçant dans une étuve à 100 °C. On notera m'₃ la masse de produit purifié sec.

c. Contrôle de pureté

- Mesurer la température de fusion du produit purifié.
- Réaliser la chromatographie sur couche mince :
 - Solvant : acétone
 - Éluant : cyclohexane / acétone (1 / 1)
 - Dépôt 1 : produit brut à 1 % dans l'acétone
 - Dépôt 2 : produit purifié à 1 % dans l'acétone
 - Dépôt 3 : produit commercial à 1 % dans l'acétone
 - Révélation : lampe UV (254 nm)

II. Données et sécurité

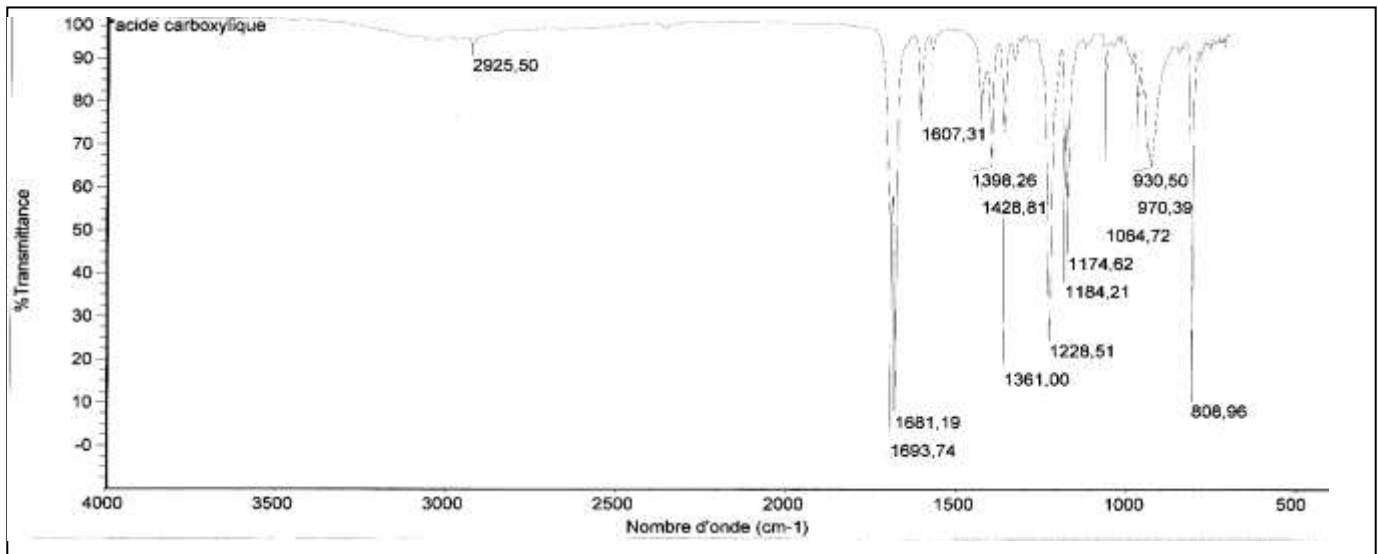
(toutes les valeurs de températures de changement d'état sont données à p = 1,013 bar).

Nom	Données physico-chimiques	Pictogrammes	Phrases H et P
Toluène	M = 92,14 g.mol ⁻¹ T _e = 110 °C d = 0,865 (à 298 K) Hétéroazéotrope (eau-toluène) T _e = 84 °C	  	H225-H304-H315-H336-H361d-H373 P210-P260-P280-P301 + P310-P370 + P378-P403 + P235
Chlorure d'aluminium	M = 133,34 g.mol ⁻¹ T _f = 190 °C		H290
Anhydride succinique	M = 100,07 g.mol ⁻¹ T _f = 119 °C T _e = 261 °C	  	H302-H314-H317-H334-H335 P260-P280-P284-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque	M = 192,21 g.mol ⁻¹ T _f = 127-130 °C		H315-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338
Acide chlorhydrique concentré		 	H290-H314-H335 P261-P280-P305 + P351 + P338-P310
Soude à 20 %			H290-H314 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338 + P310

III. Questions

1. Préciser le rôle du chlorure d'aluminium.
2. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu quand on ajoute le carbonate de sodium lors de la purification.
3. Expliquer pourquoi on ajoute du noir de carbone.
4. Calculer la masse théorique d'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque attendue.
5. Donner en fonction de m_1 , m_2 , m'_2 , m_3 et m'_3 les expressions littérales des rendements suivants :
 - a. R_1 : rendement en produit brut ;
 - b. R_2 : rendement de la purification ;
 - c. R_3 : rendement en produit purifié.
6. Commenter la plaque CCM (*les calculs des rapports frontaux R_f ne sont pas exigés*) et conclure sur les analyses réalisées.
7. Identifier les bandes principales du spectre IR de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque.
8. Prévoir le nombre et la nature des signaux RMN ¹H de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque (s'aider des tables d'incrément).

Spectre IR de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque



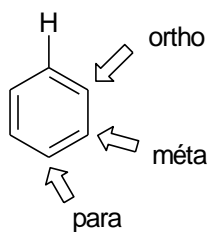
ANNEXE : tables d'incrément de spectroscopie de RMN ¹HTable d'incrément des groupes méthylène (CH₂) et méthine (CH)

Pour les protons du motif méthylène : X-CH₂-Y : $\delta = 1,25 + S_X + S_Y$

Pour les protons du motif méthine : X-CH(Z)-Y : $\delta = 1,50 + S_X + S_Y + S_Z$

Substituant X, Y ou Z	Incrément S _X , S _Y ou S _Z	Substituant X, Y ou Z	Incrément S _X , S _Y ou S _Z
—alkyle	0,0	—OCOR	2,7
>C=C<	0,8	—OCOC ₆ H ₅	2,9
—C ₆ H ₅	1,3	—NH ₂ ou —NR ₂	1,0
—Cl	2,0	—NO ₂	3,0
—Br	1,9	—CHO	1,2
—I	1,4	—COR	1,2
—OH	1,7	—COOH	0,8
—OR	1,5	—COOR	0,7
—OC ₆ H ₅	2,3	—C≡N	1,2

Protons aromatiques



$$\delta = 7,27 + S_{ortho} + S_{méta} + S_{para}$$

Substituant	Incrément			Substituant	Incrément		
	S _o	S _m	S _p		S _o	S _m	S _p
—CH ₃	-0,19	-0,13	-0,23	—OCOCH ₃	-0,23	-0,03	-0,13
—CH=CH ₂	0,05	-0,04	-0,11	—NH ₂	-0,75	-0,24	-0,64
—C ₆ H ₅	0,36	0,19	0,09	—N(CH ₃) ₂	-0,63	-0,14	-0,64
—F	-0,27	-0,03	-0,22	—NO ₂	0,95	0,21	0,35
—Cl	0,02	-0,06	-0,10	—CHO	0,57	0,21	0,28
—Br	0,20	-0,11	-0,03	—COCH ₃	0,63	0,11	0,25
—I	0,39	-0,23	-0,02	—COOH	0,84	0,17	0,26
—OH	-0,53	-0,14	-0,41	—COOCH ₃	0,73	0,09	0,20
—OCH ₃	-0,46	-0,09	-0,41	—CONH ₂	0,60	0,09	0,16

FEUILLE DE RESULTATS
(à rendre avec la copie)**Synthèse de l'acide 4-(4-méthylphényl)-4-oxobutanoïque**Masse de produit brut : $m_1 =$ Masse de produit brut mis à sécher : $m_2 =$ Masse de produit brut sec : $m'_2 =$ Masse de produit brut mis à purifier : $m_3 =$ Masse de produit purifié sec : $m'_3 =$

Aspect du produit brut :

Aspect du produit purifié :

Température de fusion : $T_f =$ Rendement en produit brut : $R_1 =$ Rendement de la purification: $R_2 =$ Rendement en produit purifié : $R_3 =$ ▫ **CCM** (joindre la plaque avec la copie en y notant votre nom dessus)