

PREPARATION DE SEANCE OBLIGATOIRE : Q1. A Q7.

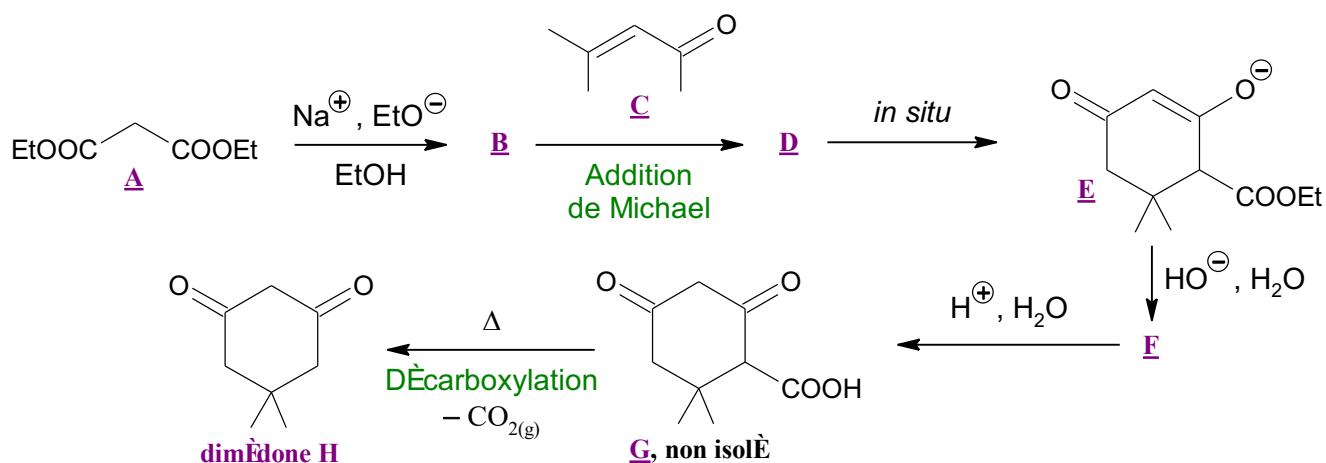


Tenue exigée : pantalon
+ chaussures fermées + blouse + cheveux attachés



1. OBJECTIFS DE LA SEANCE

Cette séance a pour objet d'étudier la synthèse d'une β -dicétone, la dimédone **H**, à partir de malonate de diéthyle **A** et d'oxyde de mésityle **C**.



Cette synthèse est l'occasion de revoir les techniques classiques de la chimie organique, notamment :

- ① le chauffage à reflux ;
- ② la distillation simple ;
- ③ l'extraction liquide-liquide.
- ③ Mesure d'une température de fusion

2. DONNEES

2.1. Sécurité

Produits	Pictogrammes	Phrases
Malonate de diéthyle A		H319
Oxyde de mésityle C		H226 H302 H312 H332
Ethanolate de sodium (Na^+ + EtO^-)		H225 H314
Ethanol EtOH		H225

Produits	Pictogrammes	Phrases
Ether de pétrole	   	H225 H304 H315 H336 H373 H411
Ethoxyéthane $C_2H_5OC_2H_5$	 	H224 H242 H302 H336
Propanone (acétone) CH_3COCH_3	 	H225 H319 H336
Hydroxyde de potassium ($Na^{\oplus} + HO^{\ominus}$) (Potasse)	 	H302 H314

Solution	Pictogrammes	Phrases
Acide chlorhydrique ($H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$)	 	H 314 H 335

H224	Liquide et vapeur extrêmement inflammables
H225	Liquide et vapeur très inflammables
H226	Liquide et vapeur inflammables
H242	Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur
H302	Nocif en cas d'ingestion
H304	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H312	Nocif par contact cutané
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
H315	Provoque une irritation cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H332	Nocif par inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

2.2. Constantes physiques

	M (en $g.mol^{-1}$)	d	$T_{éb}$ sous 1,00 bar (en $^{\circ}C$)
Malonate de diéthyle A	160,17	1,05	199
Oxyde de mésityle C	98,14	0,86	130
Ethanol	46,07	0,79	79
Ethoxyéthane	74,12	0,71	35
Dimédone H	140,18		
Sodium	22,98		

3. MODE OPERATOIRE – SYNTHÈSE DE LA DIMEDONE



La verrerie doit être parfaitement sèche ; elle se trouve donc initialement à l'étuve. Attendre qu'elle soit revenue au voisinage de la température ambiante pour l'utiliser.

- ✎ Élaborer un **montage de chauffage à reflux** sur un ballon tricol de 250 mL équipé également d'une ampoule de coulée et d'une garde à chlorure de calcium.
- ✎ Sous hotte, prélever directement dans l'ampoule de coulée 30 mL de solution d'éthanolate de sodium (préparée au préalable au laboratoire à partir de 1,15 g de sodium métallique dans ce même volume d'éthanol absolu). Introduire cette solution dans le ballon, puis rincer l'ampoule avec 5 mL d'éthanol absolu.
- ✎ Sous hotte, prélever directement dans l'ampoule de coulée 7,6 mL de malonate de diéthyle **A** délivré par une burette graduée.
- ✎ Sur une durée de 5 minutes environ, et sous agitation magnétique, introduire goutte à goutte le malonate de diéthyle **A** dans la solution éthanolique d'éthanolate de sodium. Une fois l'addition terminée, rincer l'ampoule avec 5 mL d'éthanol absolu.
- ✎ Répéter les opérations décrites dans les deux points précédents avec 5,7 mL d'oxyde de mésityle **C**.
- ✎ Réaliser un chauffage à reflux du solvant **durant 30 minutes**. *Observer l'évolution du contenu du ballon.*
- ✎ **Pendant ce temps**, préparer 25 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (potasse) à 4,5 mol. L⁻¹ environ. *Prendre, si nécessaire, les bonnes initiatives pour faciliter la dissolution.*
- ✎ Introduire cette solution dans l'ampoule de coulée.
- ✎ A l'issue du chauffage à reflux, et toujours sous agitation, introduire la solution de potasse dans le ballon, au début goutte à goutte puis plus rapidement. *Observer l'évolution du contenu du ballon.*
- ✎ Assurer un nouveau chauffage à reflux **durant 30 minutes**.
- ✎ A l'issue de cette opération, transformer le montage de façon à obtenir un **dispositif de distillation simple**, et distiller 25 mL environ de mélange eau-éthanol. *Choisir judicieusement la température du chauffe-ballon à agitation magnétique.*
- ✎ **Refroidir le tricol dans un bain d'eau puis dans un bain d'eau glacée**, puis transvaser son contenu dans une ampoule à décanter.
- ✎ Réaliser une **extraction simple liquide-liquide** avec 25 mL d'éthoxyéthane. **Isoler et conserver la phase qui contient le produit d'intérêt (appel professeur 1).**
- ✎ Introduire cette phase dans le ballon tricol soigneusement rincé. Considérer le schéma réactionnel pour proposer un protocole de synthèse de la dimédone **H** sous forme cristallisée (**appel professeur 2**).
- ✎ Isoler et laver les cristaux de dimédone **H** avec 10 mL d'eau glacée, puis deux fois 5 mL d'éther de pétrole.
- ✎ Sécher, peser le solide obtenu, mesurer sa température de fusion.

4. COMPTE-RENDU

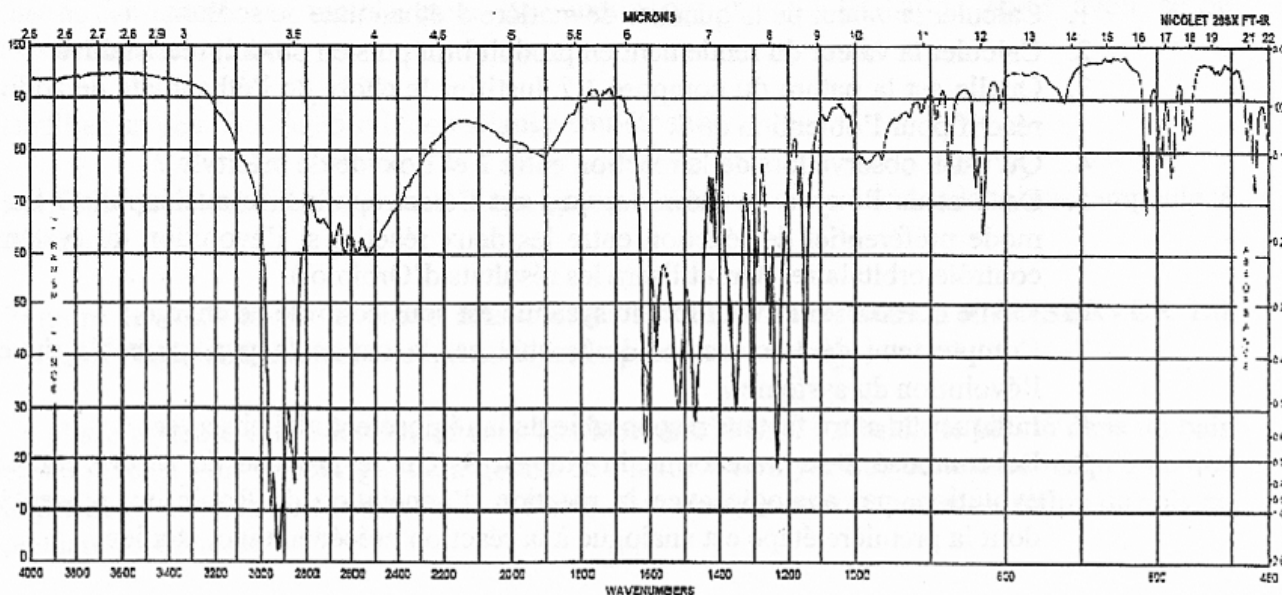
4.1. Préparation de séance

- Q1. Proposer une équation pour la réaction conduisant à l'éthanolate de sodium ($Na^{\oplus} + EtO^{\ominus}$). Estimer la quantité de matière d'éthanolate de sodium formée.
- Q2. Calculer les quantités de matière initiales de malonate de diéthyle **A** et d'oxyde de mésityle **C**.
- Q3. Donner la structure du composé **B**. Pour obtenir le composé **B**, aurait-on pu substituer la solution d'éthanolate de sodium par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^{\oplus} + HO^{\ominus}$) ? Par une solution de méthanolate de sodium ($Na^{\oplus} + MeO^{\ominus}$) ? Justifier.
- Q4. Donner la structure du composé **D** et proposer un mécanisme pour la transformation **B** + **C** → **D**.
- Q5. Proposer un mécanisme pour la transformation **D** → **E**.
- Q6. Donner la structure du dianion **F**, nommer la réaction **E** → **F** et en donner le mécanisme.
- Q7. Expliquer le principe et le rôle de la distillation.

4.2. Synthèse de la dimédone : protocoles et discussion

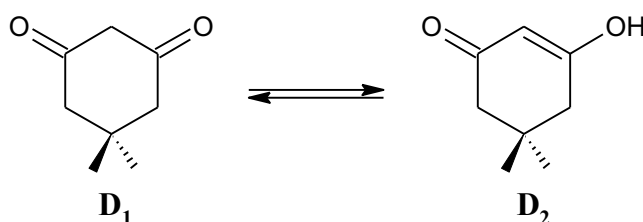
- Q8. *Appel professeur 1 :* Quel est le rôle de l'extraction ? Quelle est la phase d'intérêt à conserver ? Pourquoi ?
- Q9. *Appel professeur 2 :* Présenter le protocole proposé pour synthétiser la dimédone **H** à partir du composé **F**.
- Q10. Calculer le rendement ρ de la synthèse.
- Q11. Donner la température de fusion de la dimédone brute **H**. Commenter la valeur obtenue.
- Q12. Commenter et interpréter le spectre IR de la dimédone **H**, notamment l'existence de la bande large entre 2200 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} .

Spectre IR de la dimédone



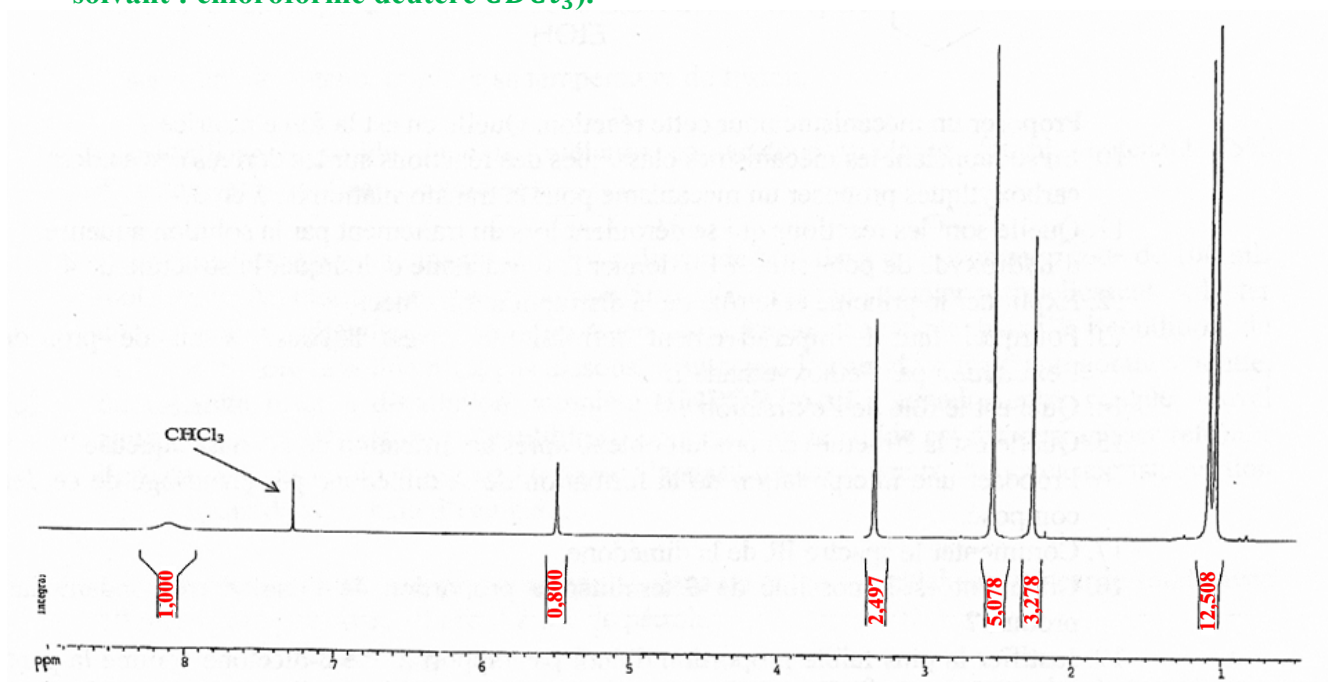
QUESTION OUVERTE RELATIVE AU TP

On s'intéresse à l'équilibre $\mathcal{E}$ de tautomérie céto-énolique de la dimédone :

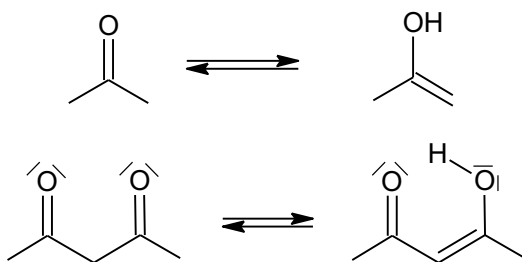


Soit $K^\circ(\mathcal{E})$ sa constante d'équilibre.

- Document ① – Spectre $RMN\ ^1H$ à $25^\circ C$ pour un mélange de D_1 et D_2 à l'équilibre (300 MHz ; solvant : chloroforme deutéré $CDCl_3$).



- Document ② – Constantes d'équilibre à $25^\circ C$ de divers équilibres de tautomérie céto-énolique



$$K_1^\circ = 6,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2^\circ = 3,2$$

A l'aide des données, déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(\mathcal{E})$ à $25^\circ C$ et commenter cette valeur.

Appel professeur 1 :

Conserver la phase aqueuse, c'est-à-dire la phase inférieure.

Appel professeur 2 :

- ① Introduire la phase aqueuse dans le tricol de 250 mL.
- ② Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée.
- ③ Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le pH de la solution soit voisin de 1, et donc inférieur à $pK_A(RCO_2H/RCO_2^{\ominus}) - 2$. On contrôlera au papier pH .
- ④ A l'aide d'un chauffe-ballon, porter au reflux du solvant pendant 15 minutes pour réaliser la décarboxylation.