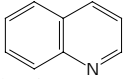
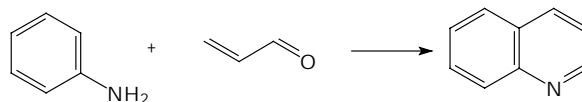


PARTIE B

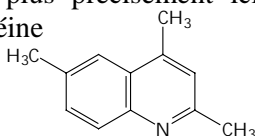
CHIMIE ORGANIQUE

Synthèse d'un précurseur synthétique

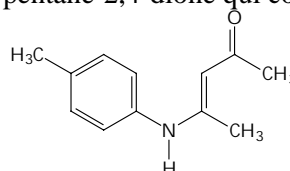
La quinoléine  et ses dérivés sont employés pour préparer des colorants, comme agent de conservation de spécimens biologiques et dans le traitement de la malaria. Elle est synthétisée par condensation entre l'aniline et l'acroléine :



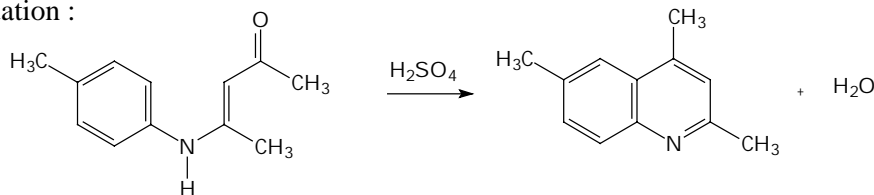
On s'intéresse plus précisément ici à la préparation d'un dérivé de la quinoléine. La préparation de la 2,4,6-triméthylquinoléine se fait en deux étapes à partir du 4-aminotoluène :



1^{ère} étape : il s'agit de la réaction entre le 4-aminotoluène et le pentane-2,4-dione qui conduit au composé de formule et appelé 4-(p-toluidine)-pent-3-èn-2-one.



2^{ème} étape : cyclisation en milieu sulfurique du produit de la première étape pour conduire à la 2,4,6-triméthylquinoléine conformément à l'équation :



On vous propose dans la manipulation qui suit la **réalisation de la première étape** de cette synthèse.

1. Matières premières

- 4-Aminotoluène : 8.4 g,
- Penta-2,4-dione : 11.7 g,
- Pentane : 10 cm³,
- Cyclohexane : environ 50 cm³.

1.1. Données numériques utiles

| Produit | Formule brute | Masse molaire (en g.mol ⁻¹) | Température de fusion (C°) | Température d'ébullition sous 1 atm (°C) |
|-----------------|--|---|----------------------------|--|
| 4-Aminotoluène | C ₇ H ₉ N | 107,16 | 43-45 | 201 |
| Penta-2,4-dione | C ₅ H ₈ O ₂ | 100,12 | -23 | 139 |
| Pentane | C ₅ H ₁₂ | 72,15 | -129 | 36 |
| Cyclohexane | C ₆ H ₁₂ | 84,16 | 6 | 80 |

1.2. Données relatives à la solubilité des produits

4-Aminotoluène : très peu soluble dans l'eau. Soluble à chaud dans le cyclohexane, soluble à froid. Peu soluble dans le pentane.

Penta-2,4-dione : Soluble dans l'eau. Soluble dans le cyclohexane et pentane.

4-(p-toluidine)-pent-3-èn-2-one : Soluble à chaud dans le cyclohexane, très peu à froid. Soluble dans le pentane.

1.3. Sécurité et données toxicologiques

4-Aminotoluène : toxique, dangereux pour la santé ; R : 23/24/25-33-50 ; S : 28.1-36/37.

Penta-2,4-dione : inflammable, nocif ; R : 10-22 ; S : 21-23-24/25.

4-(p-toluidine)-pent-3-èn-2-one : irritant et nocif.

Pentane : facilement inflammable ; R : 11 ; S : 9-10-29-33.

Cyclohexane : facilement inflammable ; R : 11. S : 9-16-33.

2. Mode opératoire

2.1. Synthèse

- Dans un ballon bicol de 100 cm³ introduire 8.4 g de 4-aminotoluène et 11.7 g de penta-2,4-dione. Adapter un réfrigérant ascendant ainsi qu'un thermomètre.
- A l'aide d'un chauffe-ballon, porter à reflux pendant 30 min.

2.2. Séparation

- Equiper le réacteur d'un appareillage pour distillation simple. Placer un bécher de récupération en bout du tube de Liebig.
- Chauffer lentement, pendant environ 30 min, jusqu'à ce que la masse réactionnelle atteigne une température de 170 à 180 °C.
- Refroidir le réacteur à température ambiante.
- Transvaser le contenu dans un erlenmeyer, rincer le réacteur avec deux portions de 5 cm³ de pentane.
- Agiter vigoureusement, en refroidissant dans l'eau glacée afin d'obtenir un solide beige.
- Filtrer sous pression réduite à l'aide d'un entonnoir Büchner.

2.3. Purification

- Dans un ballon monocol de 100 cm³ introduire 2 g solide obtenu. Compte tenu des données recensées dans le paragraphe « Sécurité . Données toxicologiques », proposer et justifier le choix du montage de recristallisation. Appeler un examinateur avant réalisation.
- Recristalliser dans le cyclohexane.
- Prendre le point de fusion.

2.4. Réalisation d'une chromatographie sur couche mince

- Dissoudre dans trois tubes différents une petite quantité de 4-aminotoluène, de produit brut et de produit purifié dans 2 cm³ de propanone.
- Réaliser les dépôts de chacune de ces trois solutions sur une plaque de gel de silice.
- Eluer dans un mélange pentane/acétate d'éthyle (3/4 V/1/4 V).
- Révéler la plaque sous une lampe U.V..

3. Questions

3.1. Synthèse

- 3.1.1. Justifier le rôle du réfrigérant ascendant.
- 3.1.2. Préciser l'intérêt du chauffage à reflux.
- 3.1.3. Ecrire l'équation de la réaction de synthèse mise en jeu.

3.2. Séparation

- 3.2.1. Justifier le choix d'une distillation simple dans le mode opératoire.
- 3.2.2. Indiquer la composition du distillat.
- 3.2.3. Justifier le choix du pentane comme solvant de rinçage du réacteur.
- 3.2.4. Préciser les espèces dont le solide est constitué.

3.3. Purification

- 3.3.1. Donner le principe de la recristallisation en l'appliquant au produit brut obtenu.
- 3.3.2. Calculer le rendement en produit brut, le rendement en produit purifié de cette préparation.
- 3.3.3. On donne le spectre du 4-aminotoluène, fondu, en film.
 - 3.3.3.1.1. En vous aidant du document joint, interpréter ce spectre.
 - 3.3.3.1.2. Quelles modifications devrait-on observer sur le spectre I.R. du produit obtenu par rapport au spectre I.R. du 4-aminotoluène ?
- 3.3.4. Interpréter le résultat de l'analyse chromatographique. Calculer les rétentions frontales R_f .