

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 8 : Colorants et arômes* (fin**)

Synthèse du 1-bromo-2-phényléthène (jasmin artificiel) (protocole)

I - Documentation

I.1 - Référence : Lyon, 1990.

I.2 - Index thématique : alcènes, réactions d'addition, dérivés halogénés, réactions d'élimination, parfums.

I.3 - Utilisation : classes terminales.

I.4 - Prolongements.

Préparation du phénylacétylène (*Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 182).

Possibilité de manipulation en remplaçant la solution de dibrome dans CCl_4 par le tribromure de pyridinium solide (*ibid.*, p. 87).

I.5 - Données

Acide cinnamique :

Masse molaire : 148,16 g.mol⁻¹

Température de fusion : 133-134 °C

Dibrome :

Masse molaire : 159,83 g.mol⁻¹

Température de fusion : - 7,3 °C

Température d'ébullition : 58,75 °C (sous pression atmosphérique)

Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C : 1,594

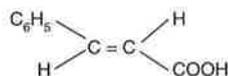
Le dibrome est corrosif : il attaque le système respiratoire, les muqueuses et la peau ; il provoque des brûlures graves. Sa manipulation doit se faire sous hotte bien ventilée, avec des gants (prévoir une solution ammoniacale ou de thiosulfate de sodium pour détruire le dibrome le cas échéant).

Tétrachlorométhane :

Masse molaire : 153,82 g.mol⁻¹

Température de fusion : - 23 °C

Température d'ébullition : 76,8 °C (sous pression atmosphérique)



Il est très toxique et provoque des atteintes hépatiques et rénales.

1-Bromo-2-phényléthène (aussi nommé β -bromostyrène) :

Masse molaire : 183,05 g.mol⁻¹

Isomères :

	Z	E
Température de fusion (°C) :	7	- 7,5
Température d'ébullition (°C) :	221	108
sous p (mmHg)	760	26
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	1,422	1,427

II - Intérêt de la manipulation

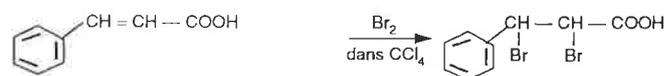
Le jasmin artificiel, très odorant, est fabriqué à partir de l'acide cinnamique. Il est utilisé dans de nombreux parfums et dans les blocs désodorisants des sanitaires.

L'acide cinnamique est obtenu par synthèse à partir du benzaldéhyde et de l'anhydride éthanóique.

III - Mode opératoire

III.1 - Réactions chimiques mises en jeu au cours de la synthèse

L'acide cinnamique additionne le dibrome en solution dans le tétrachlorométhane : on obtient l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque.



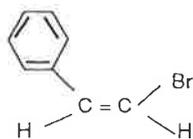
L'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque ainsi obtenu perd HBr et CO_2 par chauffage en milieu basique (carbonate de sodium) : il se forme du 1-bromo-2-phényléthène.



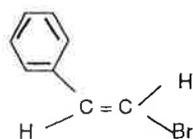
* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 41-49.

** Les premières de ce chapitre sont parues dans le n° 4 (avril 1997, p. 25-28) et le n° 5 (mai 1997, p. 34-36), n° 6 (juin 1997, p. 38-40).

Ce composé peut exister sous deux formes stéréo-isomères :



Isomère Z



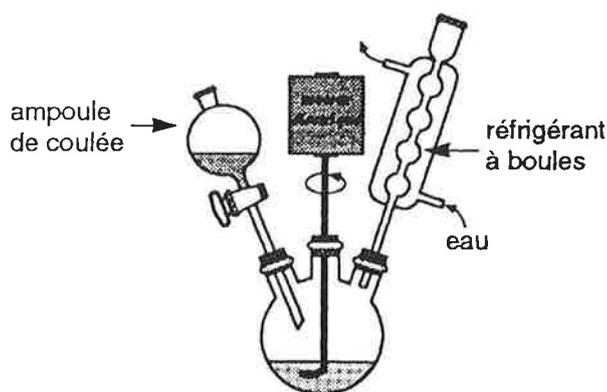
Isomère E

III.2 - Mode opératoire de la première étape

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée, on introduit 20 g d'acide cinnamique et 150 cm³ de CCl₄ ; on porte à l'ébullition.

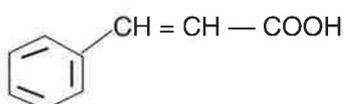
III.2.1 - Faire un schéma du montage.

R :



(au lieu du moteur électrique, on pourrait utiliser un barreau aimanté et un agitateur magnétique mais, dans ce cas, le barreau tournerait de plus en plus difficilement en raison de la précipitation de l'acide).

L'acide cinnamique a pour formule semi-développée :

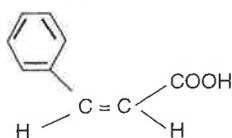


III.2.2 - Quelles sont les fonctions de la chimie organique que vous reconnaissez ?

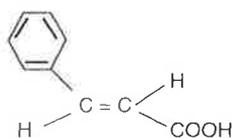
R : COOH : fonction acide carboxylique

Note : la double liaison carbone-carbone éthylénique et le noyau aromatique ne sont pas stricto sensu des fonctions chimiques.

III.2.3 - L'acide cinnamique possède deux stéréo-isomères. Représentez-les en les nommant.



Isomère Z



Isomère E

Sous agitation efficace, on ajoute lentement 21 g de dibrome dilué dans 30 cm³ de tétrachlorométhane CCl₄.

III.2.4 - Quel est l'état physique du dibrome ? Pourquoi utilise-t-on le tétrachlorométhane comme solvant du dibrome ?

R : Le dibrome est liquide à la température ambiante.

CCl₄ ne peut pas donner de réaction avec le dibrome (composé saturé). De plus, la solubilité du dibrome dans CCl₄ est beaucoup plus grande que dans l'eau ; la solubilité dans l'eau est insuffisante pour conduire à un résultat. On pourrait aussi utiliser l'acide éthanoïque comme solvant du dibrome.

Lorsqu'un tiers du dibrome a été ajouté, l'acide dibromocinnamique commence à précipiter. L'addition du dibrome terminée, poursuivre le chauffage et l'agitation au moins trente minutes.

III.2.5 - Expliquez la réaction chimique mise en jeu entre le dibrome et l'acide cinnamique. Quelle fonction de la chimie organique permet-elle de caractériser ?

R : Dans la formule développée de l'acide cinnamique, il y a une double liaison carbone-carbone (insaturation). Cette dernière peut fixer une mole de dibrome pour donner un dérivé dibromé vicinal.

Cette réaction permet de diagnostiquer la présence d'une double liaison carbone-carbone.

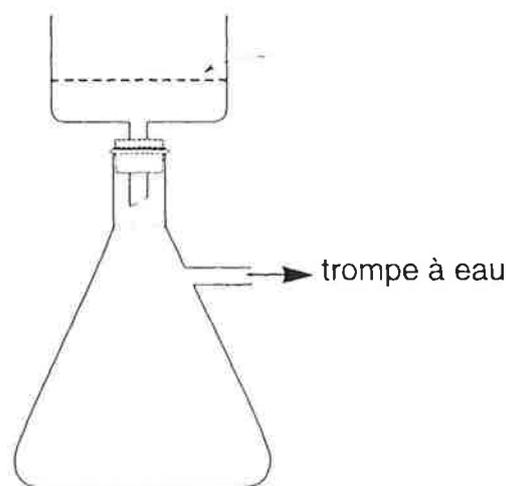
Après refroidissement, on filtre sur Büchner. Le précipité est lavé avec CCl₄ puis séché.

III.2.6 - Pourquoi lave-t-on le précipité ?

R : On lave le précipité avec CCl₄ afin d'éliminer les traces de dibrome qui l'imprègnent.

III.2.7 - Faire le schéma du dispositif de filtration.

R :



III.3 - Mode opératoire de la deuxième étape

Utiliser 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque. Dans un ballon tricol équipé d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant, on introduit 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque et une solution de 5 g de Na₂CO₃ dans 40 cm³ d'eau.

III.3.1 - Préciser la verrerie utilisée pour la préparation de la solution.

R : Volume mesuré à l'éprouvette graduée (une grande précision n'est pas nécessaire).

On chauffe lentement le contenu du ballon jusqu'à 80 °C. A la fin du dégagement de dioxyde de carbone, on ajoute 6 g de Na₂CO₃ dans 20 cm³ d'eau. On chauffe 15 minutes à 80 °C.

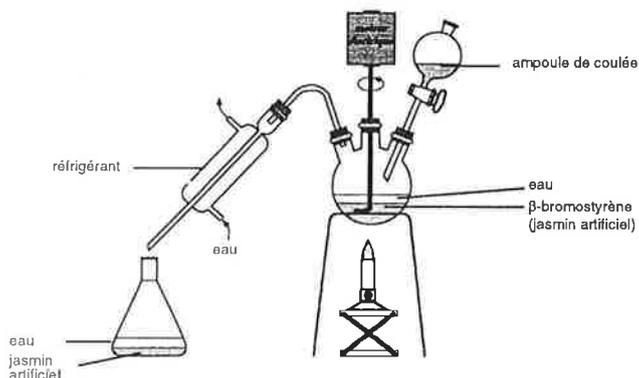
III.3.2 - Imaginer un dispositif expérimental permettant

de mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone.

R : On fait barboter le gaz qui se dégage dans un flacon de garde contenant une solution d'eau de chaux.

CO₂ donne CaCO₃ insoluble qui trouble l'eau de chaux.

Le dégagement de CO₂ se poursuivant, le précipité se redissout : Ca (HCO₃)₂ est plus soluble dans l'eau que CaCO₃.



Réaliser la solution de 6 g de Na₂CO₃ dans 20 cm³ d'eau. On opère ensuite une hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur d'eau). Cette opération permet de distiller un produit organique à haute température d'ébullition, à une température inférieure à la température d'ébullition de l'eau, soit 100 °C à la pression atmosphérique (101 325 Pa).

On ajoute environ 40 cm³ d'eau dans le ballon et on utilise le montage ci-contre.

On obtient une grande flaque jaune très odorante : c'est le jasmin artificiel.

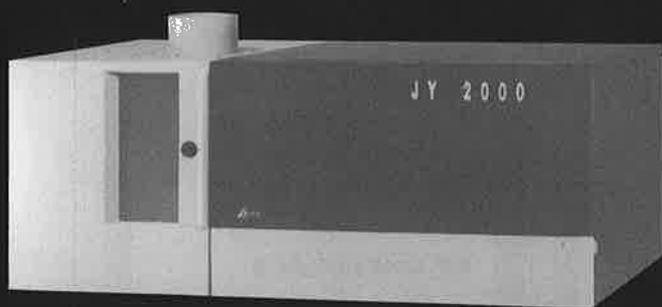
III.3.3 - Comparer la densité du jasmin artificiel obtenu à celle de l'eau.

R : Le jasmin artificiel est plus dense que l'eau (densité par rapport à l'eau à 20 °C : 1,42).

IV - Résultats

Acide dibromocinnamique	
masse m = 40,1 g	rendement : 96 %
Jasmin artificiel :	
masse m = 6,5 g	rendement : 54 %

Le Spectro-analyseur ICP : JY 2000 de Jobin Yvon



- Jobin Yvon a créé l'ICP Séquentiel en 1976.

A ce jour, avec 2000 ICP séquentiels opérationnels dans le monde, Jobin Yvon est probablement le n°1 mondial de cette technique. Nos principaux marchés sont : les USA, le Japon, la Corée du sud, l'Allemagne et bien sur la France.

- En France, un service Après-Vente régionalisé, constitué de 15 spécialistes est à votre disposition pour vous conseiller, vous dépanner et faire évoluer votre appareil. Nos appareils étant construits en France il n'y a pas de risque d'attente de pièces en provenance de l'étranger.

- A Longjumeau, une équipe d'Analystes se tient à votre disposition pour former votre personnel et vous apporter l'assistance technique et analytique dont vous auriez besoin.

- Dans sa version Ultrace le JY 2000 est un appareil séquentiel rapide, particulièrement destiné à l'analyse des traces. Appareil de paillasse de faible encombrement, il est simple à mettre en œuvre et dispose d'un logiciel très convivial. Associé à l'Image navigator, il apporte un PLUS indispensable à la traçabilité des analyses.

16-18, Rue du Canal
91165 Longjumeau Cedex (France)
Contactez-nous au :
Tél. : (01) 64 54 13 24
Fax : (01) 69 09 90 88



Pourquoi ne pas acheter français
alors que Jobin Yvon produit
les meilleurs Spectromètres et
offre le service le plus performant !

Veuillez m'envoyer régulièrement des informations sur vos Spectromètres d'émission

Nom : Téléphone :

Société :

Je vous joins ma carte de visite