

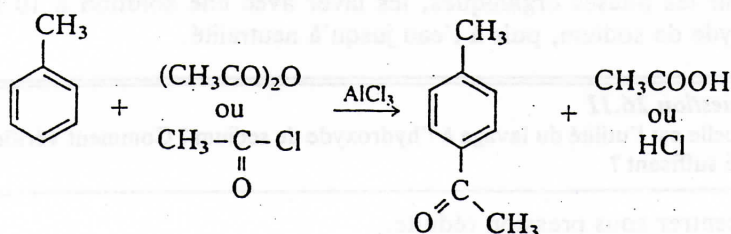
Référence : Chimie Organique
 Expérimentale 2^e ed
 N. Chavanne G J Beaudoin
 A. Julien E Flamand
 Belin p 525

Attention : le produit synthétisé a une odeur forte et assez désagréable !!

26.2.2 Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, p-méthylacétophénone)

La méthyl-4 acétophénone est utilisée en parfumerie. Deux méthodes d'acylation du toluène sont proposées :

- par l'anhydride éthanóïque (anhydride acétique) ;
- par le chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyl).



Durées approximatives

- Méthode à l'anhydride acétique : six à sept heures
- Méthode au chlorure d'acétyl : six à sept heures

Niveau de difficulté : 3

Sécurité

L'étudiant doit effectuer un travail préliminaire de recherche des propriétés physiques et chimiques des composés utilisés et préparés, ainsi que des risques associés à l'utilisation de ces produits et aux techniques mises en œuvre. Il proposera au professeur une liste des précautions et des mesures de sécurité à prendre.

A. Méthode à l'anhydride acétique

Matières premières

- Chlorure d'aluminium anhydre : 75 g
- Toluène sec : 125 cm³, plus la quantité nécessaire aux extractions ;
- Anhydride acétique : 25,5 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 150 cm³
- Solution à 10 % d'hydroxyde de sodium.

Mode opératoire

- Assembler un réacteur de 500 cm³, équipé des accessoires habituels. L'ampoule de coulée est munie d'un tube de garde contenant un agent desséchant.
- Installer un dispositif absorbeur pour le chlorure d'hydrogène ou monter l'appareil sous hotte ventilée.
- Introduire 75 g de chlorure d'aluminium anhydre et 125 cm³ de toluène sec.
- Couler, sous vive agitation, 25,5 g d'anhydride acétique, sans dépasser 90°C (réaction exothermique).
- Maintenir à 80°C jusqu'à cessation du dégagement gazeux.
- Refroidir, couler la masse réactionnelle dans un mélange contenant environ 150 g de glace broyée et 150 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³). Cette hydrolyse est exothermique. Elle doit être effectuée sous bonne ventilation.
- Décantier, Épuiser la couche aqueuse avec un peu de toluène.
- Réunir les phases organiques, les laver avec une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

Question 26.11

Quelle est l'utilité du lavage à l'hydroxyde de sodium ? Comment vérifier qu'il a été suffisant ?

- Concentrer sous pression réduite.
- Rectifier sous pression réduite (1 à 15 mm Hg)

Question 26.12

Prévoir la température approximative d'ébullition de la méthyl-4 acétophénone, compte tenu de la pression dans l'appareil et des données suivantes :

$$t_{\text{éb},760} : 226^{\circ}\text{C} \quad t_{\text{éb},11} : 113^{\circ}\text{C}$$

B. Méthode au chlorure d'acétyle

Matières premières

- Toluène sec : 125 cm³ plus la quantité nécessaire aux extractions
- Chlorure d'aluminium : 37 g
- Chlorure d'acétyle : 20 g
- Acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³) : 75 cm³
- Solution d'hydroxyde de sodium à 10 %

Question 26.13

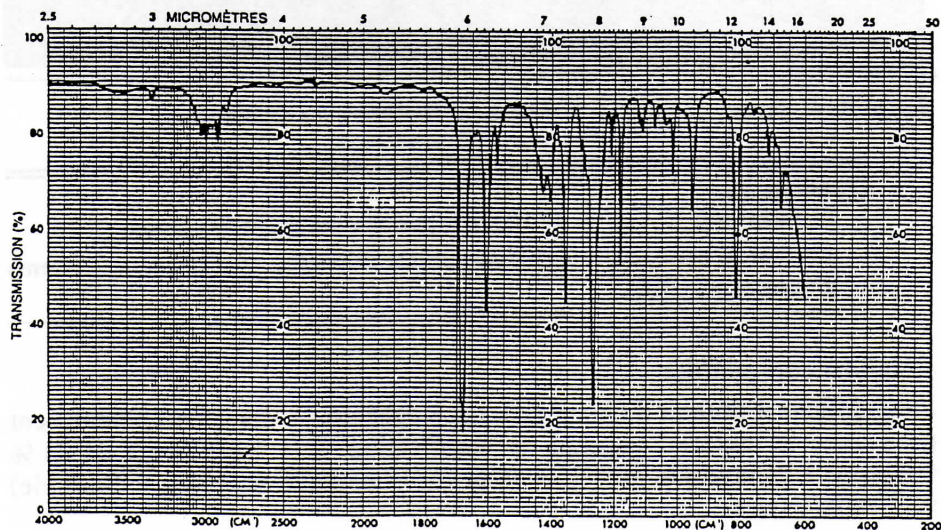
Comparer la quantité de chlorure d'aluminium à celle utilisée dans la méthode avec l'anhydride acétique. Expliquer cette différence.

Mode opératoire

- Prévoir le même appareillage que pour la préparation à partir de l'anhydride acétique.
- Charger dans le réacteur 37 g de chlorure d'aluminium anhydre et 125 cm³ de toluène sec.
- Sous vive agitation, introduire lentement 20 g de chlorure d'acétyle. La température ne doit pas dépasser 45°C.
- En fin d'addition, amener à 45-50°C et maintenir cette température jusqu'à cessation du dégagement gazeux.
- Refroidir, puis procéder à l'hydrolyse en versant la masse réactionnelle sur 100 g de glace broyée additionnée de 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mol·dm⁻³).
- Procéder ensuite comme au cours de la préparation avec l'anhydride acétique.

Analyses et spectres de référence

- Détermination de l'indice de réfraction.
- Chromatographie en phase gazeuse (une phase Carbowax 1540 peut convenir).

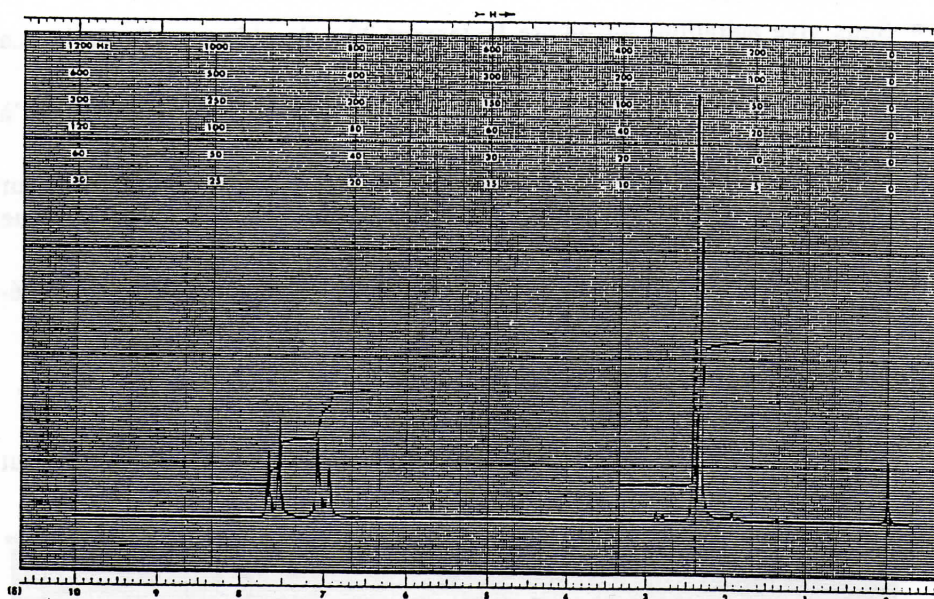


Spectre 26.3 Spectre IR de la méthyl-4 acétophénone (liquide pur en film)

- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{max} 252 nm, $\lg \epsilon$ 4,18.
- Mise en évidence de la fonction carbonylée par un test chimique (section 24.4.2).

Question 26.14

Quelle bande d'absorption IR caractérise la disubstitution sur le cycle aromatique dans la méthyl-4 acétophénone.



Spectre 26.4 Spectre de RMN de la méthyl-4 acétophénone (en solution dans CCl_4)

Question 26.15

- Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements.
- Justifier le choix entre les déplacements chimiques attribués aux différents groupements $-\text{CH}_3$.

Résultats convenables

Il est difficile d'obtenir de la méthyl-4 acétophénone chromatographiquement pure avec le matériel courant de rectification. Des rendements de 74 % (méthode à l'anhydride acétique) et de 76 % (méthode au chlorure d'acétyle) sont satisfaisants.