

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE****- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET N°5****PREPARATION DU BUTOXYBENZENE (REACTION DE WILLIAMSON)  
ET DE LA N-(2-HYDROXYBENZYL)-4-METHYLANILINE****Il est vivement conseillé de mener simultanément les deux synthèses.****1. MODE OPERATOIRE****A- Première synthèse : préparation du butoxybenzène par la réaction de Williamson**

Le butoxybenzène ( $C_6H_5-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ) est préparé par réaction du 1-bromobutane avec le phénolate de sodium, en milieu aqueux. La réaction est accélérée par une catalyse par transfert de phase.

**A1. Synthèse**

- Dans un ballon tricol de 250 mL convenablement équipé, placer une solution (fournie) contenant 14 g d'hydroxyde de sodium, 24 g de phénol et 50 mL d'eau ; ajouter 25,0 g de 1-bromobutane, puis ajouter 2,0 g de chlorure de benzyltributylammonium (catalyseur de transfert de phase).
- Porter le mélange à reflux sous vive agitation pendant 50 min.
- Bien refroidir puis transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter.
- Eliminer la phase aqueuse et récupérer la phase organique (**faire confirmer par l'examineur**).
- Laver la phase organique avec 50 mL de soude à 5 % puis avec 50 mL d'eau.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- Rectifier la phase organique sous pression atmosphérique en calorifugeant le ballon et une partie de la colonne.
- Peser la masse  $m$  de produit obtenu dans un flacon étiqueté prévu à cet effet.

**A2. Contrôle de la synthèse**

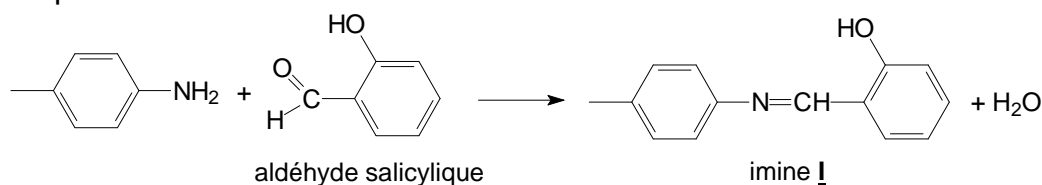
- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.
- Faire l'analyse CPG du butoxybenzène préparé. Il sera fourni par le centre d'examen le chromatogramme en phase gazeuse du mélange commercial 1-bromobutane/butoxybenzène.

## B- Deuxième synthèse : préparation de la *N*-(2-hydroxybenzyl)-4-méthylaniline

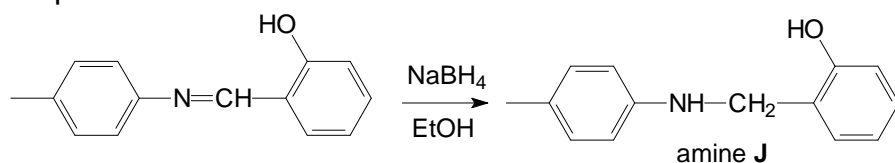
A partir de la 4-méthylaniline et de l'aldéhyde salicylique, on se propose de préparer en deux étapes une amine secondaire :

- étape 1 : synthèse d'une imine **I** par réaction d'une amine primaire avec un aldéhyde ;
- étape 2 : synthèse d'une amine secondaire **J** par réduction de l'imine **I** à l'aide du tétrahydruroborate de sodium.

Étape 1 :



Étape 2 :



### B1. Synthèse de l'imine **I**

- Dans un erlenmeyer, introduire 3,0 g de 4-méthylaniline et 35 mL d'éthanol absolu.
- Ajouter 3,0 mL d'aldéhyde salicylique, goutte à goutte, tout en agitant (agitateur magnétique).
- Lorsque l'addition est terminée, laisser sous agitation à température ambiante pendant 10 min.
- Refroidir dans la glace, puis filtrer sur büchner. Laver le solide avec un minimum d'éthanol glacé.
- Sécher sur papier filtre puis mettre à l'étuve à 60 °C pendant environ une demi-heure.
- Peser la masse  $m_1$  du produit obtenu, à masse constante (imine **I**).

### B2. Synthèse de l'amine **J**

- Introduire 2,5 g de l'imine préparée dans un erlenmeyer ; ajouter 12,5 mL d'éthanol absolu. Agiter (agitateur magnétique) et refroidir à 5 °C.
- Tout en maintenant l'agitation, introduire 0,25 g de tétrahydruroborate de sodium par petites portions. La température ne doit pas dépasser 10 °C .
- Laisser reposer 10 min puis filtrer sur büchner. Laver le solide avec un peu d'éthanol froid.
- Sécher soigneusement sur papier filtre.
- Peser la masse  $m_2$  de produit brut obtenu.
- Placer la moitié du produit brut (masse  $m_3$ ) à l'étuve à 90 °C jusqu'à masse constante,  $m'_3$ .
- Recristalliser l'autre moitié (masse  $m_4$ ) dans l'éthanol. Sécher à l'étuve à 90 °C jusqu'à masse constante,  $m'_4$ .
- Stocker les deux produits secs dans les récipients prévus à cet effet.

### B3. Contrôle de la synthèse

- Mesurer la température de fusion de l'imine **I**.
- Réaliser une CCM. On déposera les échantillons suivants : 4-méthylaniline commerciale, aldéhyde salicylique commercial, imine **I**, amine **J** brute, amine **J** purifiée. Les échantillons seront dissous dans l'éthanol à une concentration d'environ 2 %.







L'éluant est du dichlorométhane.

La révélation se fait sous UV à 254 nm.

## 2.DONNEES ET SECURITE







Toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar.

### A. Première synthèse

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
Phénol (hydroxybenzène)	M = 94,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 43 °C T <sub>eb</sub> = 182 °C d = 1,07 Un peu soluble dans l'eau		R : 24/25-34 S : 28-45
1-bromobutane	M = 137,0 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = -112 °C T <sub>eb</sub> = 102 °C d = 1,28 Insoluble dans l'eau		R : 11-36/37/38 S : 16-26-33
Butoxybenzène	M = 150,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = -19,4 °C T <sub>eb</sub> = 210 °C d = 0,94 Insoluble dans l'eau		R : 21/22-23-24 S : 26-36/37/39-45
Hydroxyde de sodium	M = 40,1 g.mol <sup>-1</sup>	 	R : 34-36-38 S : 26-37/39-45
Chlorure de benzyltributylammonium	M = 311,9 g.mol <sup>-1</sup> Très soluble dans l'eau Hygroscopique		R : 36/37/38 S : 26

Br : M = 79,9 g.mol<sup>-1</sup>, avec une composition isotopique de 50,7 % en <sup>79</sup>Br et 49,3 % en <sup>81</sup>Br.

### B. Deuxième synthèse

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
4-méthylaniline (paratoluidine)	M = 107,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 44,5 °C pKa = 5,1 Légèrement soluble dans l'eau Très soluble dans l'éthanol	 	R : 23/24/25-36-40-43-50 S : 28-36/37-45-61
Aldéhyde salicylique (2-hydroxybenzaldéhyde)	M = 122,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = - 7 °C T <sub>eb</sub> = 196 °C d = 1,17 Légèrement soluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol		R : 21/22-36/38-68 S : 26-36/37
Imine <b>I</b>	M = 211,3 g.mol <sup>-1</sup> Peu soluble dans l'éthanol	<i>Non disponible</i>	<i>Non disponible</i>
Amine <b>J</b>	M = 213,3 g.mol <sup>-1</sup> Peu soluble dans l'éthanol	<i>Non disponible</i>	<i>Non disponible</i>
Tétrahydruroborate de sodium	M = 37,8 g.mol <sup>-1</sup>		R : 15-24/25-34 S : 22-26-36/37/39-43-45
Éthanol absolu	M = 46,1 g.mol <sup>-1</sup> d = 0,79 T <sub>eb</sub> = 78 °C		R : 11 S : 7-16
Dichlorométhane	T <sub>eb</sub> = 39 °C d = 1,32		R : 40 S : 23-24/25-36/37

### 3. QUESTIONS

#### A- Première synthèse

**A1.** Écrire les équations des réactions mises en jeu lors de cette synthèse.

Calculer les quantités de matière des réactifs introduits, en déduire le réactif en défaut, sachant que la réaction se fait mole à mole, puis la masse théorique de butoxybenzène attendue.

**A2.** Donner la composition des deux phases du mélange réactionnel introduit dans l'ampoule à décanter.

**A3.** Indiquer le but du lavage de la phase organique avec une solution de soude à 5 %.

**A4.** Lors de la purification du produit final, quelle(s) impureté(s) peut-on éliminer ?

**A5.** Interpréter le chromatogramme en phase gazeuse du butoxybenzène préparé ; on admettra que tous les composés ont même coefficient de réponse. Exprimer et calculer le rendement  $R$  de la synthèse en tenant compte de la pureté en CPG.

**A6.** Des deux spectres RMN [A] et [B] du proton (**annexe 1, page 6/10**), quel est celui qui correspond au butoxybenzène et celui qui correspond au 1-bromobutane ? Justifier ce qui permet de les distinguer.

Interpréter le spectre du butoxybenzène.

**A7.** Le massif parent du spectre de masse du bromobutane est observé pour  $m/e = 136$  et  $m/e = 138$ . Schématiser ces pics en justifiant leur écartement et leur hauteur relative.

A quelles entités correspondent-ils (en formule brute)?

#### B- Deuxième synthèse

##### **B1- Synthèse de l'imine I**

**B1.1.** Pourquoi lave-t-on l'imine brute avec un peu d'éthanol froid ?

**B1.2.** Calculer les quantités de matière des réactifs introduits, en déduire la masse théorique  $m_{th1}$  d'imine attendue et le rendement  $R_1$  de cette étape en fonction de  $m_1$  et  $m_{th1}$ .

Compléter la feuille de résultats.

##### **B2- Synthèse de l'amine J**

**B2.1.** Calculer les quantités de matière des réactifs introduits ; sachant qu'une mole de tétrahydruroborate de sodium réagit avec deux moles d'imine, en déduire le réactif limitant puis la masse théorique  $m_{th2}$  d'amine attendue.

**B2.2.** Calculer le taux d'humidité,  $h$ .

Exprimer le rendement  $R_2$  en produit pur de cette étape en fonction de  $m_2$ ,  $m_4$ ,  $m'_4$ , et  $m_{th2}$ .

Exprimer le rendement global  $R_g$  de la synthèse en fonction de  $R_1$  et  $R_2$  et le calculer.

Compléter la feuille de résultats.

**B2.3.** Interpréter la disparition de la couleur jaune due à l'imine lors de sa transformation en amine.

##### **B3. Analyses**

**B3.1.** Justifier l'utilisation d'une lampe UV à 254 nm pour révéler la plaque CCM.

Analyser le chromatogramme obtenu.

**B3.2.** Sur les spectres IR des produits synthétisés **I** et **J**, on relève les bandes de vibrations suivantes :

Produit **I** :  $3419\text{ cm}^{-1}$  et  $1618\text{ cm}^{-1}$

Produit **J** :  $3452\text{ cm}^{-1}$  et  $3262\text{ cm}^{-1}$

Attribuer ces bandes de vibration.

**B3.3.** On donne les spectres RMN du proton de la 4-méthylaniline et de l'imine **I** (**annexe 2, page 7/10**). En s'aidant de la comparaison entre les deux spectres, interpréter complètement le spectre de **I**.

**B3.4.** Montrer comment, en utilisant la spectroscopie de RMN du carbone 13, il serait possible de vérifier que la transformation de **I** en **J** a bien eu lieu.

NOM du candidat : .....

Prénom : .....

Poste : .....

N° d'inscription : .....

## **FEUILLE DE RESULTATS**

(à rendre avec la copie)

### **A- Première synthèse**

Masse de produit sec :  $m =$   
Aspect :  
% CPG :  $=$   
Rendement en produit pur  $R =$   
Température de fusion :  $T_{f1} =$   
Indice de réfraction mesuré :  $n =$  à  $t =$   
Indice de réfraction corrigé à  $t = 20\text{ °C}$   $n_{20} =$

### **B. Deuxième synthèse**

#### **B1- Synthèse de l'imine I**

Masse de produit sec :  $m_1 =$

Aspect :

Température de fusion :  $T_{f1} =$

Rendement en produit sec  $R_1 =$

#### **B2- Synthèse de l'amine J**

Masse de produit brut :  $m_2 =$

Aspect du produit brut :

Masse de produit brut mis à l'étuve  $m_3 =$

Masse de produit brut sec :  $m'_3 =$

Masse de produit brut mis à recristalliser  $m_4 =$

Volume d'éthanol utilisé pour la recristallisation :  $V =$

Masse de produit recristallisé sec  $m'_4 =$

Aspect du produit recristallisé sec

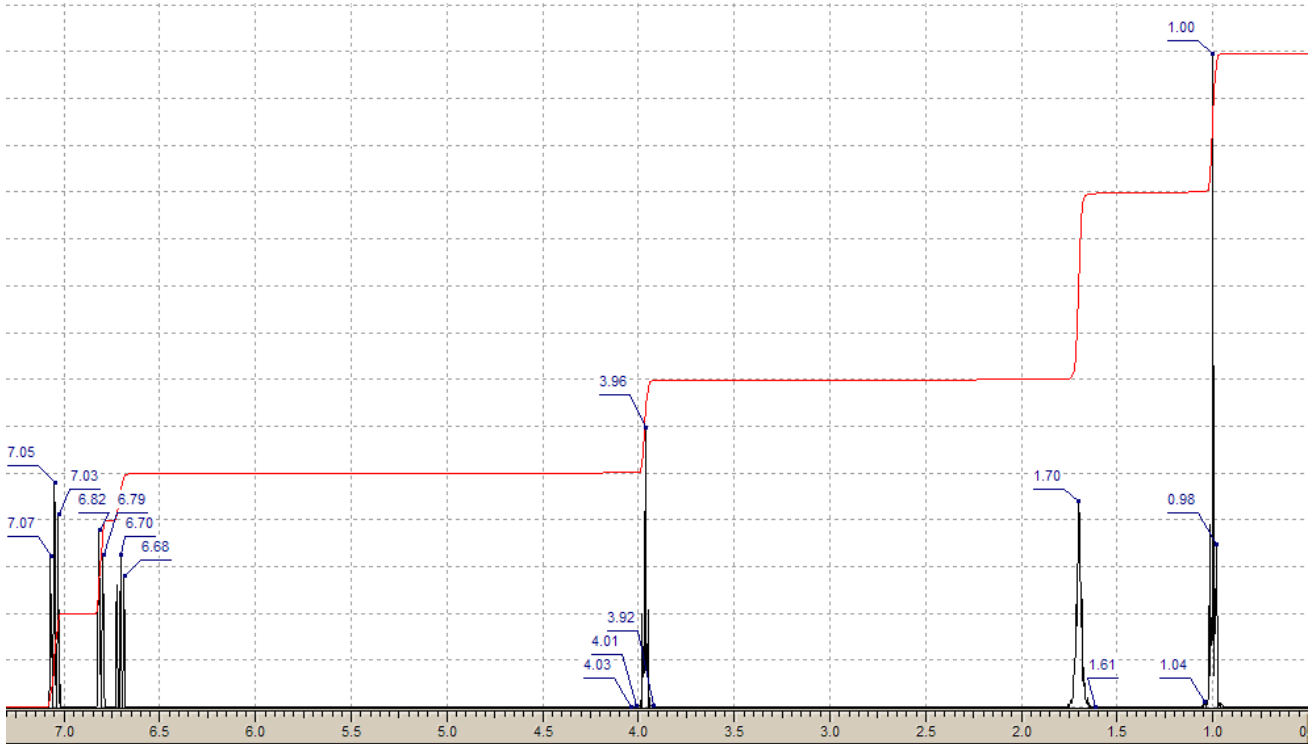
Rendement en produit recristallisé sec  $R_2 =$

Rendement global de la synthèse  $R_g =$

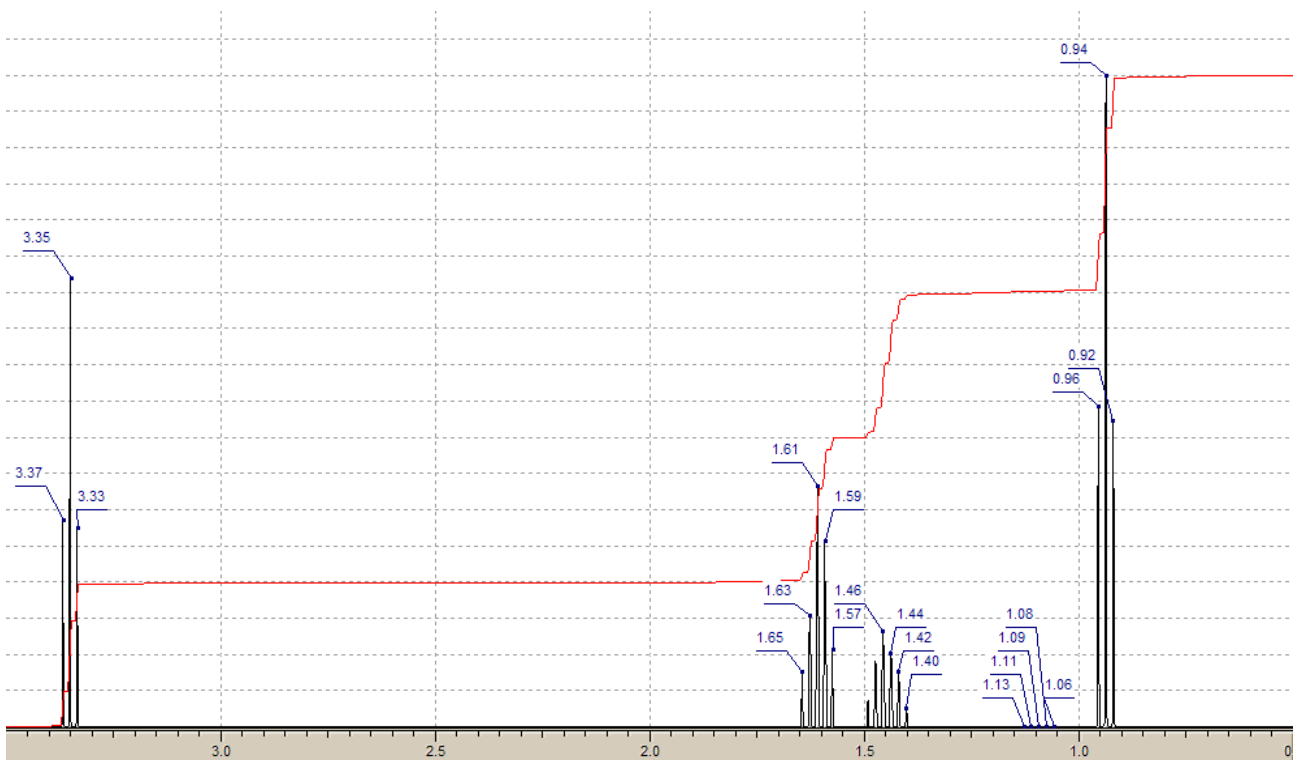
# ANNEXE 1

## Spectres RMN du proton du 1-bromobutane et du butoxybenzène

### Spectre [A]

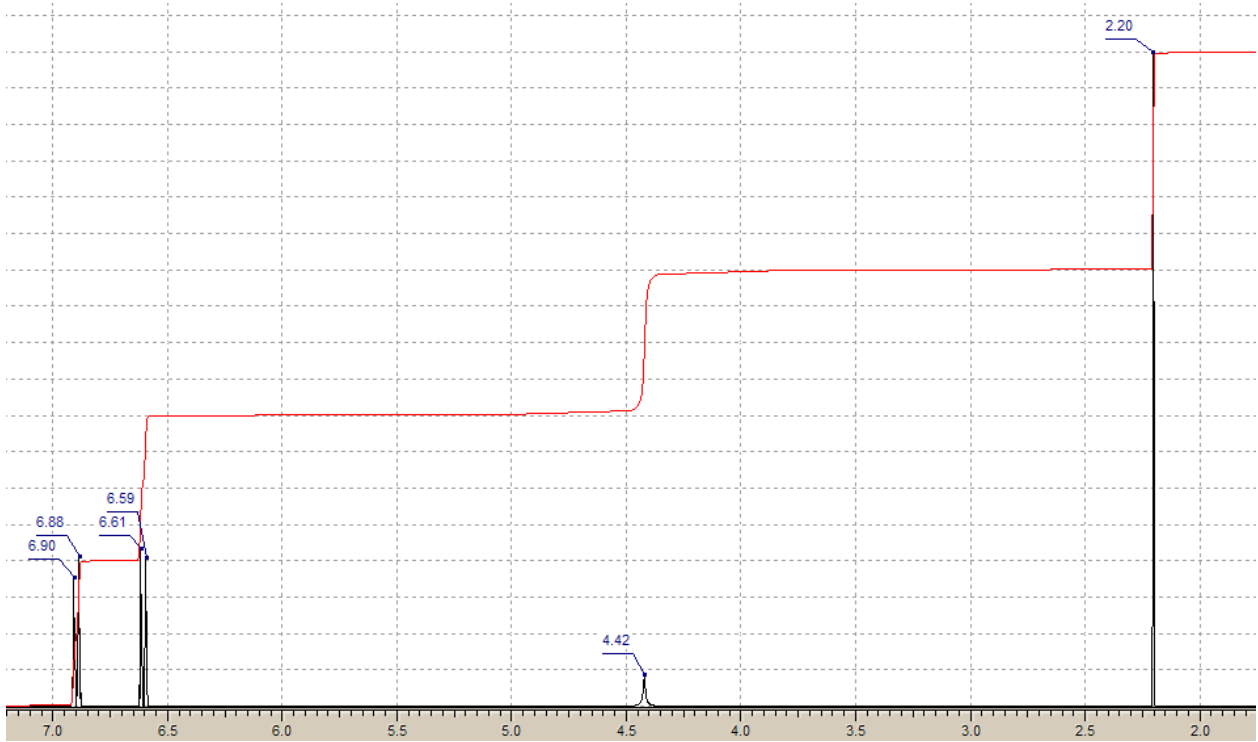


### Spectre [B]

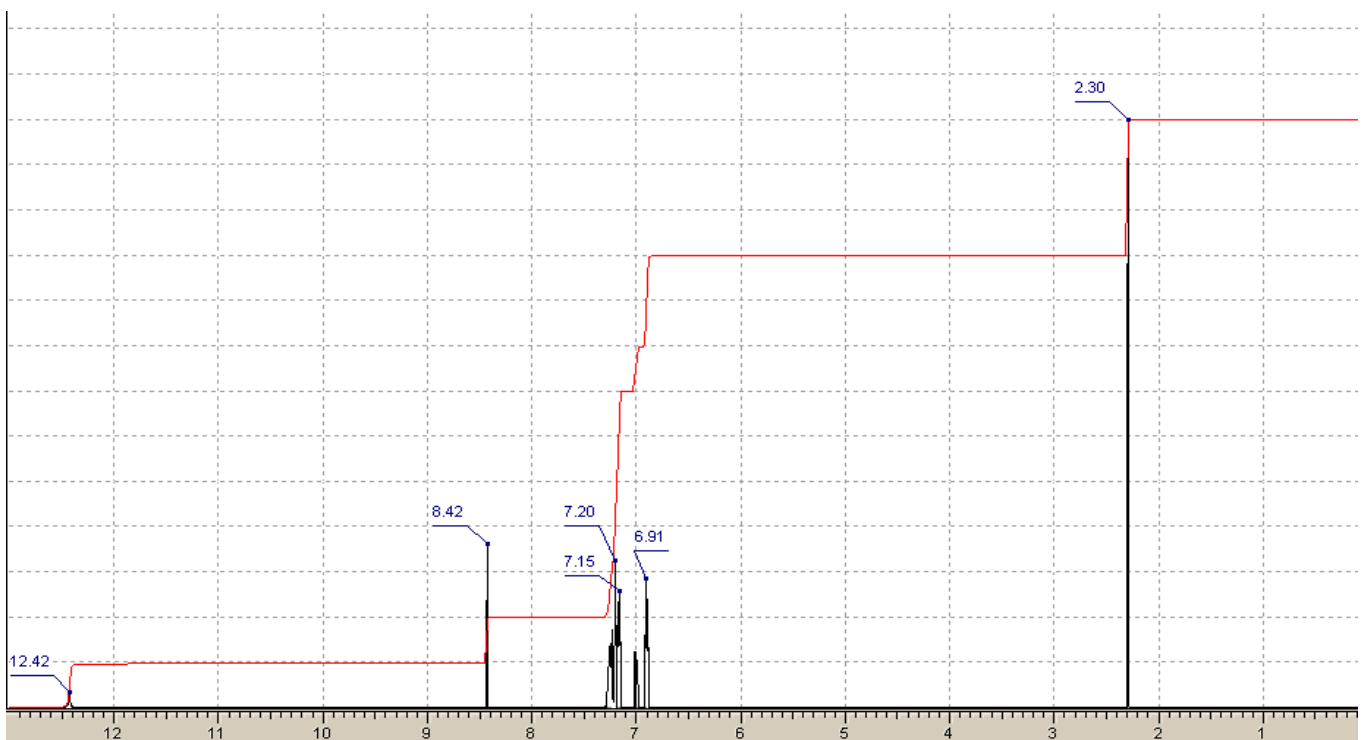


## ANNEXE 2

### Spectre RMN 1H de la 4-méthylaniline



### Spectre RMN 1H de I



## Spectroscopie infrarouge

### Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850	F
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740	F
		abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) Conjugué	Élongation	1500-1550	F
		1290-1360	
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters) C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation	960-970	F
		670-730	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770	F
		750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
		800-860	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
		860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
		810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Élongation	≈ 500	F

C<sub>tet</sub> : C tétraogonal

C<sub>tre</sub> : C trigonal >C=

C<sub>di</sub> : C digonal -C≡



## SPECTROSCOPIE DE RMN <sup>1</sup>H

**Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH)  
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NH-CO-R	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-NO <sub>2</sub>	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9
M-SH et M-SR			

**Domaines de déplacements chimiques de divers protons.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

## Spectroscopie de RMN <sup>13</sup>C

Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone

Alcanes	δ (ppm)	Dérivés halogénés	δ (ppm)	Acides carboxyliques et dérivés d'acides	δ (ppm)
Cyclopropane	0-8	<b>CH<sub>3</sub>X</b>	5-25	<b>RCOOH</b>	160-190
Cycloalcane	5-25	<b>RCH<sub>2</sub>I</b>	10-40	<b>RCOOR'</b>	150-180
<b>RCH<sub>3</sub></b>	5-35	<b>RCH<sub>2</sub>Br</b>	20-40	<b>RCOOCR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub></b>	70-85
<b>R<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></b>	15-50	<b>RCH<sub>2</sub>Cl</b>	25-90	<b>RCONH<sub>2</sub></b>	150-170
<b>R<sub>3</sub>CH</b>	30-60	<b>R<sub>2</sub>CHX</b>	30-60	<b>RCOCl</b>	140-170
<b>R<sub>4</sub>C</b>	25-40	<b>R<sub>3</sub>CX</b>	35-75	<b>(RCO<sub>2</sub>)O</b>	150-170
Hydrocarbures insaturés	δ (ppm)	Éthers ; alcools	δ (ppm)	Amines ; imines ; nitriles	δ (ppm)
Aromatiques	110-175	<b>CH<sub>3</sub>-O-</b>	45-60	<b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>	10-45
Alcènes	100-150	<b>R-CH<sub>2</sub>-O-</b>	50-70	<b>RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></b>	20-70
Alcynes	50-95	<b>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CH-O-</b>	65-80	<b>R<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub></b>	50-70
		<b>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C-O-</b>	70-85	<b>R<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub></b>	60-75
				<b>R<sub>2</sub>C=NR</b>	145-160
				<b>RCN</b>	115-125
Composés carbonylés	δ (ppm)				
<b>RCOR'</b>	190-220				
<b>RCHO</b>	185-205				