

SYNTHESE DE LA 3-CARBETHOXYCOUMARINE

Données de sécurité :

Produits	Densité	Sécurité
Aldéhyde salicylique	1,146	H302 : Nocif en cas d'ingestion. H315 : Provoque une irritation cutanée. H319 : Provoque une sévère irritation des yeux. H341 : Susceptible d'induire des anomalies génétiques. H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Malonate de diéthyle	1,055	H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.
Pipéridine	0,862	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables. H302 : Nocif en cas d'ingestion. H311 + H331 : Toxique par contact cutané ou par inhalation. H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Acide acétique glacial	1,049	H226 : Liquide et vapeurs inflammables. H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
Éthanol	0,789	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables. H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.

Données autres

Propriétés de la 3-carbéthoxycoumarine :

- Solubilité dans l'eau : nulle à température ambiante, très faible à l'ébullition
- Solubilité dans l'éthanol : faible à température ambiante, bonne à l'ébullition
- Aspect : cristaux blancs
- $T_{\text{fus}} = 93^{\circ}\text{C}$

Données acide base :

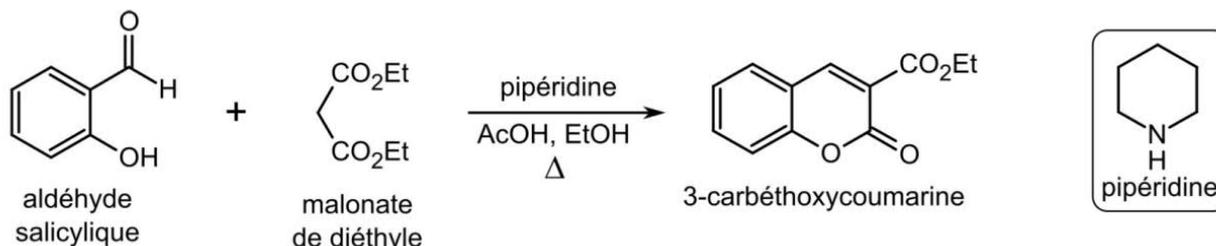
- $K_e = 10^{-14}$
- $\text{p}K_A (\text{piperidine}) = 11,2$
- $\text{p}K_A (\text{acide acétique}) = 4,5$
- $\text{p}K_A (\text{malonate}) = 11$
- $\text{p}K_A (\text{aldéhyde salicylique}) = 6,8$

SYNTHÈSE DE LA 3-CARBÉTHOXYCOUMARINE

Cette coumarine se trouve naturellement dans la fève de Tonka, participant à son arôme. Traitée naturellement (par des champignons), elle se transforme en dicoumarine, qui à faible dose, a été utilisée comme anticoagulant, avant d'être supplantée par la warfarine. A forte dose, les dicoumarines sont utilisées en raticide (provoquant des hémorragies mortelles)

1 – Synthèse

La réaction support de la synthèse est la suivante :



Protocole: (écrit en italique : ne serait pas demandé en concours, mais DOIT ETRE FAIT ici !)

- **Etape 1 :** Dans un ballon, introduire 10g d'aldéhyde salicylique (2-hydroxybenzène carbaldéhyde) , 16 mL de malonate de diéthyle (propanedioate de diéthyle), 50 mL d'éthanol, 1 mL de pipéridine et 2 gouttes d'acide acétique glacial. Porter à reflux pendant 40 minutes. Le milieu doit être protégé de l'humidité ambiante pendant toute la durée de la réaction.
- **Etape 2 :** Transvaser le mélange dans un bécher. Ajouter 50 mL d'eau distillée. Le produit d'intérêt cristallise par refroidissement. Filtrer le solide. Le laver grâce à un mélange eau/éthanol 1/1 . Essorer le solide.
- **Etape 3 :** Réaliser un mélange de 30 mL d'eau et 60 mL d'éthanol, mélange qui sera le solvant de recristallisation. Recristalliser le solide dans 30 à 60 mL de solvant, puis le sécher.
- **Etape 4 :** Vérification de la pureté du produit par CCM (éluant : mélange 2:1 en volume de cyclohexane et d'éthanoate d'éthyle)

Identification du produit sur le banc Köfler.

- **Nettoyage :** Laver toute la vaisselle à l'eau du robinet (caisses bleues). Les solides et les gants seront jetés dans la **poubelle rouge**. Ranger les pinces dans les tiroirs (laisser les noix en place) . Ranger les agitateurs chauffants et chauffe-ballon dans les placards.

2- Questions

1. A l'aide des données de sécurité des différents réactifs et produits, indiquer quelle(s) étape(s) nécessite(nt) une précaution particulière, et laquelle ? Appeler l'examineur pour vérification.
2. Effectuer le montage nécessaire à l'étape 1 et appeler l'examineur pour vérification.
3. Reproduire et compléter le tableau d'engagement suivant :

Espèce	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Quantité introduite ou max obtenue (mL ou g)	Quantité en mmol
Aldéhyde salicylique			
Malonate de diéthyle			
Pipéridine			
3-carbéthoxycoumarine <u>Si total</u>			

4. Donner un bilan critique de vos résultats. Calculer le rendement et caractériser la pureté du produit obtenu.
5. Proposez un mécanisme pour la transformation effectuée, en précisant le rôle de la pipéridine. Proposez une explication à la présence de l'acide acétique.
6. Commenter les précautions prises vis-à-vis de l'humidité de l'air.

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Quel est le principe d'un reflux ?
2. Quel est l'intérêt d'un mélange eau/éthanol lors du lavage ? Quand décidez-vous d'arrêter les lavages ?
3. Quel volume de solvant de recristallisation introduisez-vous au départ ? Pourquoi ? Quel est le principe de la recristallisation ?
4. Quel est l'intérêt d'un mélange eau/éthanol dans cette recristallisation ?
5. Comment allez-vous réaliser le refroidissement ? Pourquoi ?
6. Quel est le principe de la technique chromatographique ?