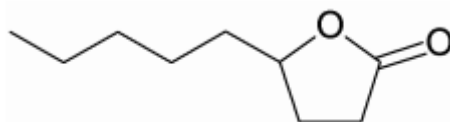


Synthèse d'un arôme artificiel de noix de coco

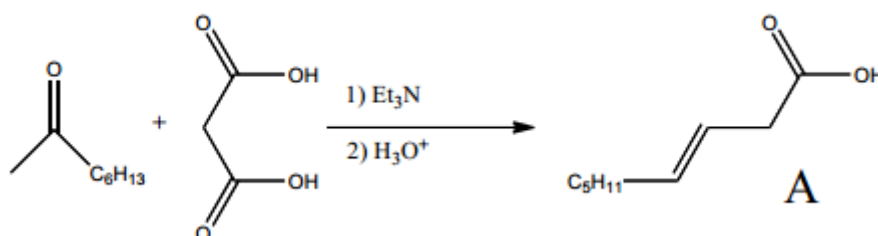
Les lactones sont des composés odorants, utilisés comme arômes dans une grande variété d'aliments et de boissons. Le groupe caractéristique lactone est un groupement ester inséré dans un cycle.

L'objectif est de synthétiser la γ -nonalactone, principalement utilisée comme arôme de noix de coco.

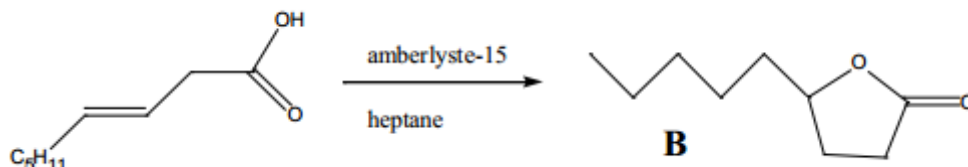


La synthèse de la γ -nonalactone comporte deux étapes :

- La condensation de Knoevenagel de l'acide propanedioïque sur l'heptanal suivie d'une décarboxylation.



- La lactonisation de l'acide obtenu à l'aide d'une résine échangeuse d'ions, l'amberlyste-15.



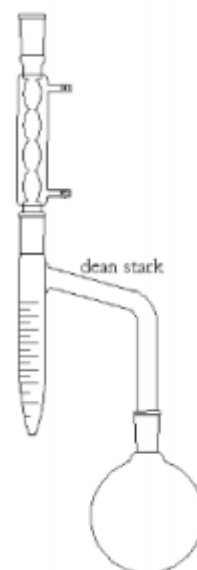
Lors de la deuxième réaction, on est amené à utiliser un Dean-Stark afin d'enlever l'eau éventuellement adsorbée par l'amberlyste de façon à améliorer son pouvoir catalytique. Le Dean-Stark permet d'extraire l'eau d'un mélange réactionnel à l'aide d'un solvant tel que l'heptane en réalisant un entraînement à la vapeur hétéroazéotrope eau-heptane.

Le solvant d'entraînement doit remplir plusieurs conditions :







- il doit être non miscible à l'eau ;
- sa densité doit être inférieure à 1 ;
- il ne doit pas réagir avec les autres constituants du mélange réactionnel.



Le mélange hétéroazéotrope est vaporisé dans le ballon et va se condenser dans le réfrigérant. Il tombe alors dans le tube gradué et se sépare en deux phases liquides. L'eau, plus dense que le solvant d'entraînement, constitue la phase inférieure. Lorsque ce tube est plein, la phase supérieure, constituée du solvant d'entraînement, peut s'écouler dans le ballon.

L'eau est ainsi entraînée du ballon vers le tube gradué. On remplit préalablement le tube gradué de solvant d'entraînement afin de faciliter le début de la décantation.



Données physicochimiques et toxicologiques :

<p>Acide propanedioïque $M = 104,06 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 135^\circ \text{ C}$ (décomposition) $d = 1,67$</p>	<p>R : 22-36/37/38 S : 26-37/39</p>	
<p>Heptanal $M = 114,19 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,820$ $T_{eb} = 152,6^\circ \text{ C}$ à 760 mm de Hg $n_D^{20} = 1,4133$</p>	<p>R : 10-38 S : 16-37</p>	
<p>Triéthylamine $M = 101,19 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,720$ $T_f = -115^\circ \text{ C}$ $T_{eb} = 89^\circ \text{ C}$ à 760 mm de Hg Point éclair = -17° C Point d'auto inflammation = 230° C $n_D^{20} = 1,4010$</p>	<p>R : 11-20/21/22-35 S : 3-16-26-29-36/37/39-45</p>	
<p>Ether diéthylique $M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = -116^\circ \text{ C}$ $T_{eb} = 34,6^\circ \text{ C}$ à 760 mm de Hg Point éclair = -43° C Point d'auto inflammation = 180° C Peut former des peroxydes explosifs $d = 0,706$ $n_D^{20} = 1,3506$</p>	<p>R : 12-19-22-66-67 S : (2)-9-16-29-33</p>	
<p>Solution d'acide chlorhydrique à 10 % $M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,18$</p>		
<p>Solution de chlorure de sodium saturé $M = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$</p>		
<p>Amberlyste-15 Concentration de sites acides : $\geq 4,7 \text{ eq/kg}$ (résine sèche) Heptane $M = 100,20 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = -91^\circ \text{ C}$ $T_{eb} = 98,4^\circ \text{ C}$ à 760 mm de Hg Point éclair = -4° C Point d'auto inflammation = 215° C $d = 0,684$ $n_D^{20} = 1,3893$</p>	<p>S : 24/25</p>	

<p>Soude à 1 mol.L⁻¹ M_{N₂OH} = 40,0 g.mol⁻¹</p> <p>Acide non-3-énoïque soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau (263,7 mg.L⁻¹ à 25 °C) T_{eb} = 261 °C Point éclair = 158 °C M = 156.22 g.mol⁻¹</p>	<p>R : 35 S : 26-37/39-45</p>	
<p>γ-nonalactone T_{eb} = 243 °C à 760 mm de Hg T_{eb} = 85 °C à 0,1 mm de Hg M = 156,22 g.mol⁻¹ n_D²⁰ = 1,4460 à 1,4490 d = 0,955-0,965</p>		

Mode opératoire :

I. Préparation de l'acide non-3-énoïque

Consignes de sécurité :

- **L'heptanal est irritant pour les yeux, la peau, ainsi que les voies respiratoires. Prélever la quantité juste nécessaire et disposer la pipette dans une éprouvette contenant de la soude à 1 mol/l**
- **Les amines sont toxiques par inhalation, absorption ou contact avec la peau. Prélever la quantité juste nécessaire, et disposer la pipette dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique 1 mol/l**
- **Les composés organiques devront être récupérés dans des bidons prévus à cet effet.**

a. Condensation de Knoevenagel

Dans un ballon bicol de 100 mL, introduire 4,16 g d'acide propanedioïque (acide malonique) puis 5,8 mL d'heptanal et 8 mL de triéthylamine.

Chauffer à reflux, sous agitation magnétique, à 110-120 °C, pendant une heure.

b. Décarboxylation et purification de l'acide

Refroidir le mélange réactionnel et le transférer dans une ampoule à décanter.

Ajouter 50 mL d'éther diéthylique.

Laver la phase organique avec 45 mL d'acide chlorhydrique à 10 % (4 mol/l). Vérifier le pH de la phase aqueuse après le lavage.

Phase conservée : phase organique.

Laver la phase organique avec deux fois 10 mL d'eau.

Traiter la phase organique avec 50 mL de soude à 5 % (environ 1 mol/l). La phase aqueuse obtenue doit être basique (vérifier le pH).

Phase conservée : phase aqueuse.

Laver la phase organique avec deux fois 10 mL d'eau.

Rassembler les phases aqueuses.

Laver la phase aqueuse avec deux fois 10 mL d'éther diéthylique.

Phase conservée : phase aqueuse.

Ajouter à la phase aqueuse 40 mL d'acide chlorhydrique à 10 %.

Extraire la solution finale avec deux fois 25 mL d'éther diéthylique.

Phase conservée : phase organique.

Laver la phase organique avec 20 mL de solution saturée de chlorure de sodium.

Phase conservée : phase organique.

Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium.

Tarer un ballon de 250 mL à col large (ce ballon sera utilisé pour la partie 2); ballon adaptable sur le rotavapor. Réaliser la filtration de la phase organique directement dans ce ballon (élimination du MgSO_4). Evaporer l'éther diéthylique sous pression réduite dans ce ballon.

Peser le produit obtenu : cette masse sera notée m_A .

La caractérisation du produit se fera par spectroscopie infrarouge et par mesure de l'indice de réfraction.

II. Préparation de la γ -nonalactone B

Dans le ballon de 250 mL contenant l'acide A, introduire une masse équivalente d'amberlyste-15, puis 40 mL d'heptane. Introduire un barreau magnétique, puis adapter un dean-stark et un réfrigérant.

Remplir le dean-stark d'heptane.

Chauffer à reflux sous forte agitation pendant 1 h 30.

Refroidir le mélange réactionnel puis filtrer la résine. Rincer le ballon avec deux fois 20 mL d'éther diéthylique.

Evaporer sous vide le solvant, puis peser le produit obtenu.

La caractérisation du produit se fera par spectroscopie infrarouge et par mesure de l'indice de réfraction.