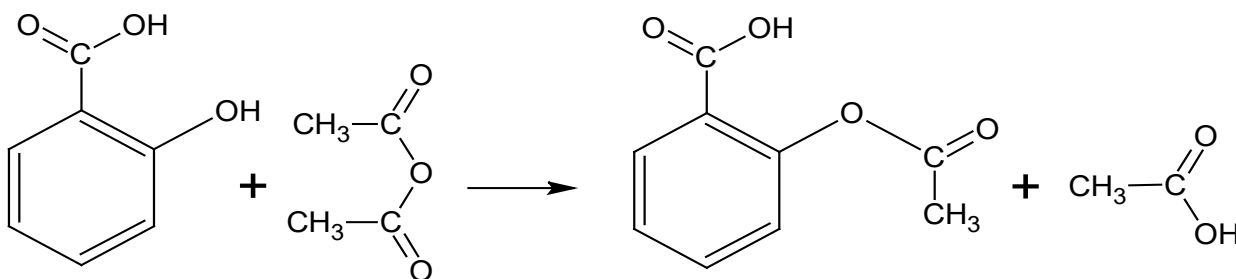
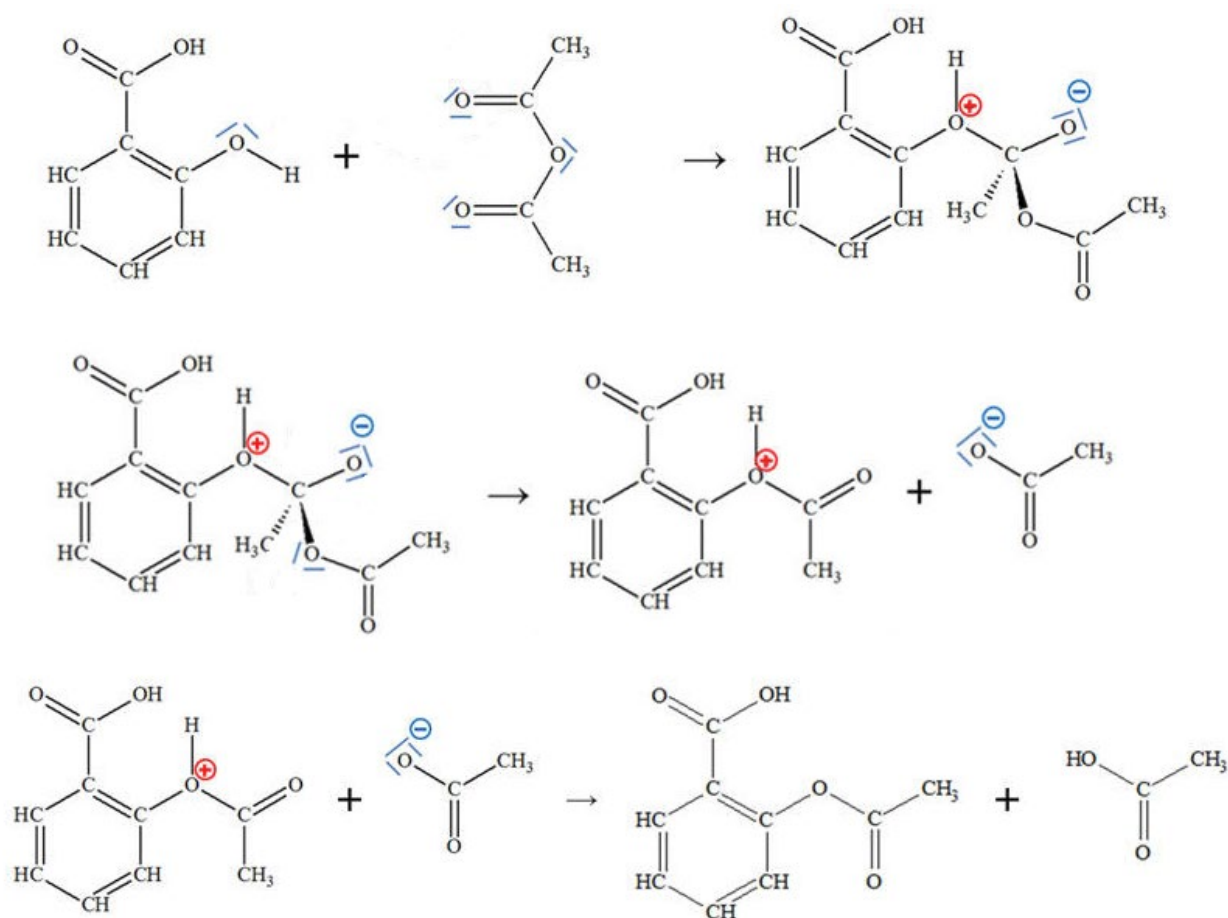


DOC1/ La réaction de synthèse

- On prépare l'**aspirine** (ou acide acétylsalicylique) par réaction entre l'**acide salicylique** et l'**anhydride acétique**



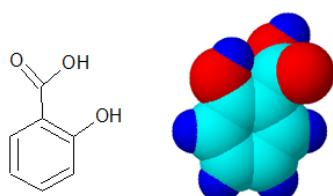
acide salicylique + anhydride acétique acide acétylsalicylique (= aspirine)

DOC2/ Le mécanisme réactionnel

DOC3/ Quelques données...

	Caractéristique	Densité	M (g.mol ⁻¹)	Solubilité
Acide éthanoïque	Liquide incolore et d'odeur piquante	1,05	60,0	Très soluble dans l'eau
Anhydride acétique	Liquide incolore et d'odeur piquante	1,082	102,0	Soluble dans l'eau et l'éthanol
Acide salicylique	Solide blanc	1,443	138,0	Peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'alcool
Aspirine (acide acétylsalicylique)	Solide blanc	1,4	180,0	Très peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'éthanol

ACIDE SALICYLIQUE



acide 2-hydroxybenzoïque

Formule brute : $C_7H_6O_3$

M = 138 g.mol⁻¹

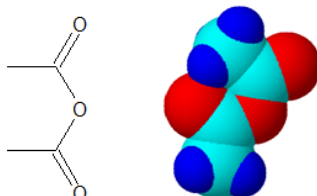
Solide cristallin blanc

$\theta_f = 158-161^\circ C$

Solubilité eau : 2 g.L⁻¹ (à 20°C)

Solubilité éthanol : très soluble.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE



Anhydride éthanoïque

Formule brute : $C_4H_6O_3$

M = 102 g.mol⁻¹

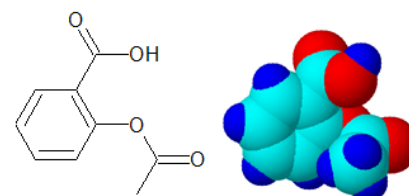
Liquide incolore, odeur piquante

d = 1,08

Solubilité eau : réaction vive (hydrolyse)

Solubilité éthanol : très soluble

ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE



Acide 2-acétoxybenzoïque

Formule brute : $C_9H_8O_4$

M = 180 g.mol⁻¹

Solide cristallin blanc

$\theta_f = 136^\circ C$.

Se décompose à 140°C

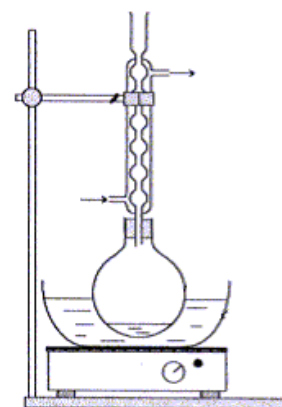
Solubilité eau : 3 g.L⁻¹ (à 20°C)

Solubilité éthanol : très soluble.

A/ Mode opératoire de la synthèse

(1) Préparation :

- Préparer le bain-marie (cristalliseur pyrex, rempli au 1/4 avec de l'eau, sur l'agitateur chauffant, index sur 150)60°
- Dans un verre de montre bien sec, peser **3,0 g d'acide salicylique**
- Introduire les cristaux dans un ballon bicol bien sec, à l'aide d'un entonnoir
- Ajouter **6,0 mL d'anhydride éthanoïque** (acétique) (pipette graduée et pipeteur, sous la hotte)
- Ajouter enfin, toujours avec précautions, **3 gouttes d'acide sulfurique concentré**.
- Introduire le turbulent (barreau magnétique plastifié)
- Monter le réfrigérant à boules sur le ballon, mettre en route la circulation d'eau froide.
- Placer le ballon au bain-marie, dans le cristalliseur et sur l'agitateur magnétique chauffant



- L'expérience doit durer 10 à 15 minutes à partir du moment où le bain-marie est à la bonne température.

(2) Cristallisation de l'aspirine

- Remplir une éprouvette graduée de 50 mL d'eau distillée froide.
- Retirer le bain-marie et l'agitateur puis, sans arrêter le réfrigérant, verser, très lentement, par le haut du réfrigérant 5 à 10 mL d'eau distillée froide. Observer. Verser ensuite avec précautions le reste de l'eau froide. Arrêter le réfrigérant, dégager le ballon.
- Placer pour finir le ballon dans l'eau glacée pendant quelques minutes (jusqu'à cristallisation complète).
- Filtrer sur Büchner, rincer le ballon à l'eau distillée froide afin de récupérer toute l'aspirine formée.

(3) Recristallisation de l'aspirine

- Verser l'aspirine dans un erlenmeyer
- Dissoudre les cristaux dans la plus petite quantité possible d'éthanol qu'on pourra éventuellement faire "tiédir" sur une plaque chauffante (dans ce cas, boucher l'eren avec un réfrigérant à air)
- Après la dissolution, verser de l'eau glacée dans l'erlemeyer afin que l'aspirine cristallise.
- Après recristallisation, filtrer, laver l'aspirine (attention : à l'eau glacée pour ne pas redissoudre ce qui reste) et essorer sur Büchner

B/ Identification de l'aspirine

►►► Chromatographie sur couche mince

(1) Préparation de la plaque CCM et de la cuve à élution :

- Sous la hotte, introduire dans la cuve à chromatographie une petite quantité d'éluant (niveau à environ 5 mm du fond). Recouvrir la cuve avec son couvercle et agiter un peu puis la rapporter sur votre paillasse. Ne retirer le couvercle que le temps nécessaire à l'introduction et à l'extraction de la plaque CCM et éviter d'inhaler les vapeurs.
- Tracer avec précaution, au crayon, la ligne de dépôt (1 à 1,5 cm du bord inférieur) sur la plaque de CCM
- Activer la silice en chauffant la plaque quelques minutes au sèche-cheveux.

(2) Préparation de la chromatographie :

- Dans 4 tubes à essais, préparer les échantillons pour les dépôts :
 - Dépôt A** : Acide salicylique pur du commerce dissous dans 1 mL d'acétone
 - Dépôt B** : résultats de la réaction dissous dans 1 mL d'acétone
 - Dépôt C** : Aspirine du commerce préalablement écrasé puis dissous dans 1 mL d'acétone
 - Dépôt D** : Acide acétylsalicylique pur du commerce dissous dans 1 mL d'acétone
- Procéder ensuite rapidement au dépôt sur la plaque CCM (l'acétone s'évapore vite) en utilisant une pipette Pasteur et un sèche-cheveux ; utiliser des pipettes pasteur différentes pour chaque dépôt
- Déposer la plaque CCM dans la cuve sous la hotte

(3) Révélation :

- Lorsque l'éluant arrive à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque, la sortir, et la sécher à l'aide du sèche-cheveux **sous la hotte**.
- On pourra ensuite observer les taches sous UV et les repérer au crayon.

►►► Températures de fusion

- Après avoir étalonné le banc Köfler, déterminer la température de fusion de l'aspirine synthétisée

C/ Questions

- Donner les groupes fonctionnels présents dans les molécules d'acide salicylique et d'acide acétylsalicylique
- Quel est le nom de la molécule qui se forme en plus de l'acide acétylsalicylique ?
- Cette réaction est appelée **réaction d'estérification** ; A quel type de réaction (élimination, substitution, addition) appartient cette réaction ?
- Dans le mécanisme réactionnel, représenter les flèches courbes rendant compte du mécanisme des trois étapes. Justifier précisément l'orientation de ces flèches. Pour chacune des trois étapes, indiquer la catégorie de la réaction.
- Pourquoi faut-il une verrerie bien sèche lorsque l'on utilise de l'anhydride éthanóique ?
- Pourquoi chauffe-t-on ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- A quoi sert le réfrigérant ? Quel nom porte ce montage ?
- A quoi sert la recristallisation de l'aspirine ?
- Calculer les quantités de matière des réactifs utilisés. Faire un tableau récapitulatif. Quel est le réactif limitant ? Quel est le réactif en excès
- Pourquoi rajoute-t-on lentement de l'eau dans le réfrigérant après la synthèse ?
- Si le rendement était de 100%, quelle masse d'aspirine devrait-on obtenir ?