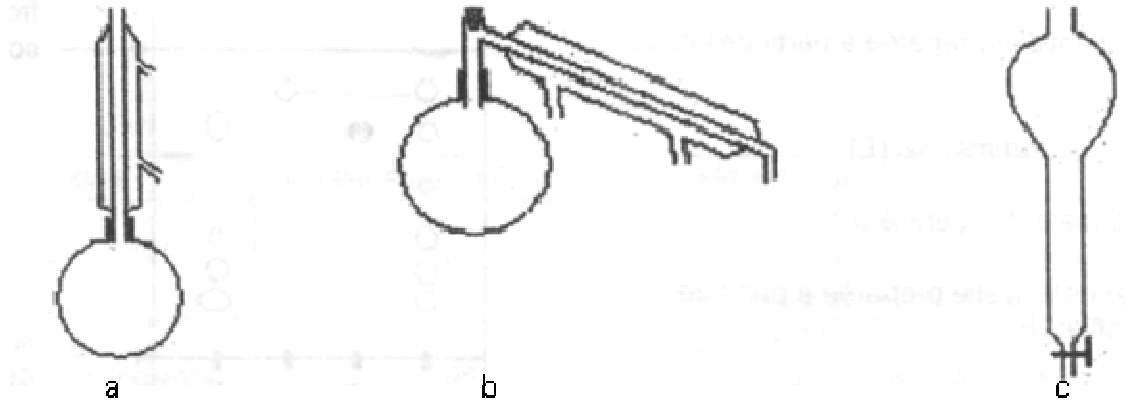
Afrique 2008 EXERCICE III. DE L'EUGÉNOL À LA VANILLINE (4 points)

Le giroflier est un arbuste cultivé à Madagascar, en Afrique et en Indonésie Les clous de girofle sont les bourgeons séchés, non éclos, du giroflier et sont parmi les plus anciennes épices et drogues décrites dans l'histoire. L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol, de 75 à 80%, de l'éthanoate d'eugényle, de 4 à 10%, du β-caryophyllène, de 7 à 10% et de faibles quantités d'autres produits. En dehors des usages pharmaceutiques de l'essence de girofle, l'eugénol est utilisé dans l'hémisynthèse industrielle de la vanilline.
La vanille est l'épice la plus utilisée au monde. La vanilline est l'arôme principal des gousses de vanillier. Les gousses contiennent peu de vanilline : 1 kg de gousses de vanille donnent 25 g de vanilline. Compte-tenu du prix de revient élevé de la vanille, la vanilline naturelle est très souvent remplacée par la vanilline de synthèse (dont le prix de revient est environ 300 fois moins élevé). La synthèse de la vanilline se fait en trois étapes dont seulement deux seront présentées dans le problème.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes

1. Extraction de l'huile essentielle du clou de girofle

1.1. Pour extraire l'huile essentielle des clous de girofle, dont le principal constituant est l'eugénol, on introduit dans un ballon 100 mL d'eau distillée, 5 g de clous de girofle en poudre et quelques morceaux de pierre-ponce. On met en place le montage d'hydrodistillation, on porte à ébullition et on fait fonctionner jusqu'à recueillir 30 à 40 mL de distillat dans un erlenmeyer.
Parmi les montages de verrerie ci-dessous, identifier celui à utiliser.



1.2. On transvase le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter. Sous hotte, on ajoute 10 mL de dichlorométhane. On agite vigoureusement l'ampoule en dégazant régulièrement. Pour faciliter l'extraction de l'eugénol, on ajoute environ 50 g de chlorure de sodium au distillat. On agite jusqu'à dissolution. Après agitation, on enlève le bouchon de l'ampoule et on laisse décanter son contenu.

Données :

Tableau n°1 : Densité et miscibilité à l'eau de q uelques solvants organiques

À 25°C	Cyclohexane	Dichlorométhane	Éthanol
Densité par rapport à l'eau	0,89	1,34	0,78
Miscibilité à l'eau	faible	faible	très grande

Tableau n°2: Solubilité de l'eugénol dans différent s solvants.

Solvant	Eau	Eau salée	Cyclohexane	Éthanol	Dichlorométhane
Solubilité	faible	Très faible	grande	grande	grande

1.2.1. Justifier à l'aide des tableaux de données qu'il y a deux phases, l'une que l'on nommera phase organique et l'autre phase aqueuse.

1.2.2. La phase inférieure dans l'ampoule est-elle la phase aqueuse ou la phase organique ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

1.2.3. Après agitation, dans quelle phase se trouve l'eugénol ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

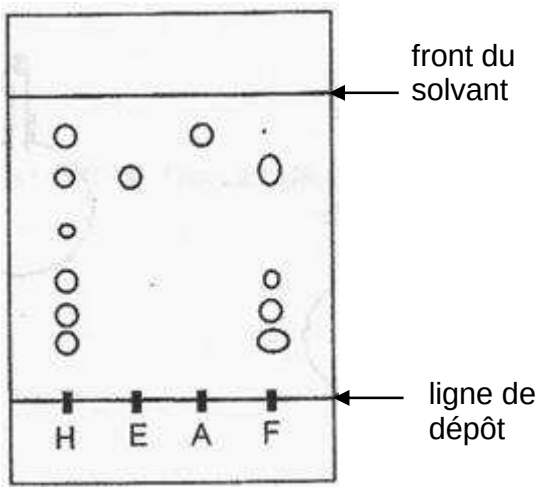
1.2.4. Pourquoi a-t-on ajouté du chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

1.2.5. Les deux autres solvants proposés dans les tableaux sont-ils utilisables pour réaliser l'extraction ? Justifier à l'aide des tableaux de données.

1.3. On réalise une chromatographie sur couche mince de l'huile essentielle extraite des clous de girofle. On dépose sur la plaque, en solution dans le dichlorométhane :

- l'huile essentielle préparée à partir des clous de girofle (H)
- de l'eugénol commercial (E)
- de l'éthanoate d'eugényle (A)
- de l'huile essentielle préparée à partir de feuilles de giroflier (F).

L'éluant est un mélange de toluène et d'éthanol.



1.3.1. L'huile essentielle extraite des feuilles de giroflier contient-elle de l'éthanoate d'eugényle. ? Justifier.

1.3.2. Quelles sont les espèces chimiques pures identifiables contenues dans l'huile essentielle de clous de girofle ?

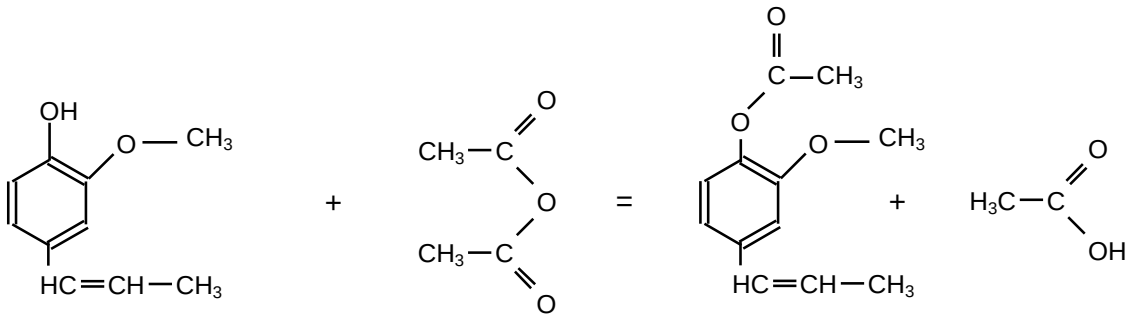
2. Sur le chemin de la vanilline

2.1. 1ère étape : synthèse de l'éthanoate d'isoeugénol.

Le mode opératoire est le suivant :

- introduire dans un ballon 5,0 g d'isoeugénol, 10 mL d'anhydride éthanoïque et quelques grains de pierre ponce ;
- réaliser le montage pour un chauffage à reflux ; amener le mélange au reflux et le maintenir pendant 40 min ;
- refroidir dans un bain de glace 10 min ;
- verser le contenu du ballon dans 30 mL d'eau glacée et laisser cristalliser l'éthanoate d'isoeugénol ;
- filtrer le solide sur Büchner.

La réaction est représentée par l'équation suivante :



isoeugénol

éthanoate d'isoeugénol

Données :

Espèce chimique	*Masse molaire ($g.mol^{-1}$)*	*Quelques propriétés*
Isoeugénol	*164*	*d = 1,08* *Nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.*
Éthanoate d'isoeugénol	*205*	*T_{fusion} = 80°C* *Soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'eau glacée.*
Anhydride éthanoïque	*102*	*d =1,08* *Corrosif, inflammable, provoque des brûlures. Réagit avec l'eau.*
Éthanoate de vanilline	*193*	*Soluble dans le dichlorométhane et insoluble dans l'eau.*
Dichlorométhane	*84,9*	*d = 1,34 ; non miscible à l'eau.* *Ne pas respirer les vapeurs, éviter le contact avec la peau et les yeux.*

2.1.1. Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

2.1.2. Pourquoi utilise-t-on un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique pour effectuer cette réaction ?

2.1.3. Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans de l'eau glacée ?

2.1.4. Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs.

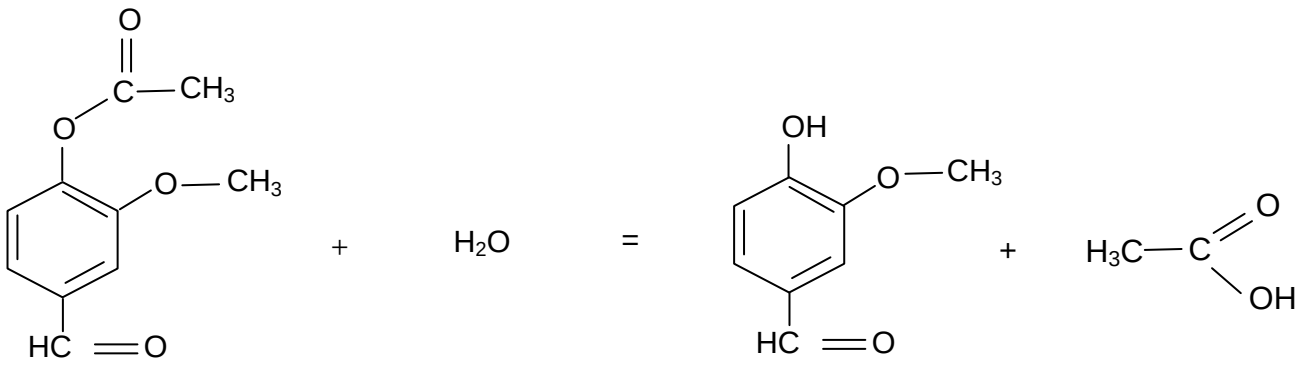
2.1.5. Calculer la masse maximale d'éthanoate d'isoeugénol que l'on pourrait obtenir par cette synthèse.

2.1.6. L'expérimentateur a obtenu 5,6 g de cristaux d'éthanoate d'isoeugénol. Le rendement de cette synthèse est défini comme étant le rapport de la masse de produit obtenu expérimentalement sur la masse de produit qui serait obtenu dans l'hypothèse d'une réaction totale. Calculer le rendement de cette synthèse.

2.2. 2ème étape et 3ème étape : synthèse de l'éthanoate de vanilline et obtention de la vanilline

Le mode opératoire relatif à la synthèse de l'éthanoate de vanilline à partir de l'éthanoate d'isoeugénol (2ème étape) ne sera pas explicité.
La dernière étape consiste tout d'abord à dissoudre les cristaux d'éthanoate de vanilline dans un ballon contenant 10 mL d'éthanol et d'ajouter de l'acide chlorhydrique concentré. Après 30 minutes de chauffage à reflux, on refroidit le ballon dans un bain d'eau glacée puis on sépare les phases aqueuse et organique.
La phase organique est séchée, le solvant est évaporé et on récupère un solide sentant la vanille.

La réaction de synthèse de la vanilline est représentée par l'équation suivante. Il s'agit de l'hydrolyse d'un ester.



éthanoate de vanilline

vanilline

2.2.1. Donner deux caractéristiques de cette réaction.

2.2.2. L'acide chlorhydrique concentré est un catalyseur de la réaction de synthèse de la vanilline.
Qu'appelle-t-on un catalyseur en chimie ?