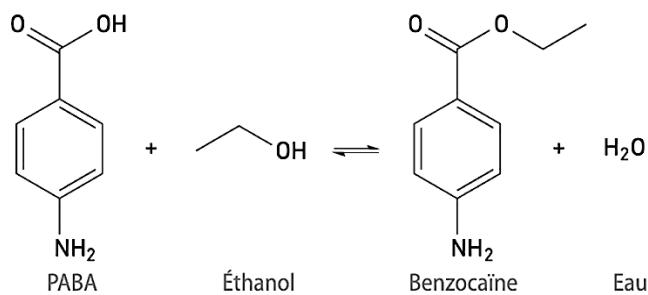


Exercice 2 : Synthèse d'un antalgique, la benzocaïne

La benzocaïne (ou 4-aminobenzoate d'éthyle) peut être préparée à partir d'acide paraaminobenzoïque (nommé PABA dans la nomenclature des constituants cosmétiques) et d'éthanol suivant la réaction suivante.

Données :

$$M_{\text{PABA}} = 137 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$$

$$M_{\text{benzocaïne}} = 165 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{PABA}) = 189 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{benzocaïne}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La benzocaïne est très peu soluble dans l'eau tiède ou chaude, insoluble dans l'eau froide ou glacée.

Protocole :**Étape 1**

- Dans un ballon, introduire 0,70 g de PABA, 10 mL d'éthanol et des grains de pierre ponce.
- Agiter doucement dans un bain de glace et ajouter goutte à goutte 1 mL d'acide sulfurique.
- Chauffer ensuite à reflux pendant une heure puis laisser refroidir le mélange réactionnel à température ambiante.

Étape 2

- Verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 mL contenant 10 mL d'eau distillée glacée.
- Ajouter, par petites fractions, une solution saturée de carbonate de sodium en agitant jusqu'à obtenir une solution à pH = 9.
- Un dégagement gazeux se produit et un précipité de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$, apparaît.
- Filtrer le mélange sur Büchner, récupérer et verser le filtrat dans une ampoule à décanter.
- Agiter et laisser décanter. Récupérer la phase organique.
- Ajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique puis filtrer de nouveau.
- Récupérer le filtrat puis évaporer le solvant à l'aide d'une distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Une huile apparaît.
- La verser dans un erlenmeyer et le déposer dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel. L'huile se solidifie.
- Filtrer sur Büchner les cristaux du solide obtenu, les rincer avec de l'eau froide et les placer à sécher dans une étuve.
- Garder une très petite quantité de produit brut.

Étape 3

- Recristalliser le produit brut dans environ 20 mL d'éthanol :
 - Placer le produit brut dans un bécher placé sur une plaque chauffante.
 - Dès que le solide est dissout dans l'éthanol chaud, retirer le bécher de la plaque et ajouter 10 mL d'eau.
 - Attendre qu'un trouble apparaisse et refroidir le bécher dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel.
 - Récupérer le solide par filtration sur Büchner, laver à l'eau froide, sécher à l'étuve et peser.

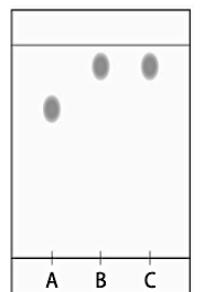
Garder une très petite quantité de produit cristallisé.

Étape 4

Une laborantine obtient ainsi une masse $m = 0,26 \text{ g}$ de produit recristallisé.

- Elle mesure les températures de fusion :
 - $\theta_{\text{fusion}}(\text{produit brut}) = 91 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $\theta_{\text{fusion}}(\text{produit recristallisé}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Elle réalise une chromatographie sur couche mince (CCM) sur une plaque de silice en faisant trois dépôts de solutions A, B et C dans l'éthanol. La plaque est révélée sous une lampe ultraviolette.

Solution	Produit dissous
A	PABA
B	Benzocaïne commerciale
C	Produit recristallisé



-
1. Identifier les groupes caractéristiques dans le PABA, l'éthanol et la benzocaïne.
 2. Nommer chacune des quatre étapes du protocole.
 3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans l'étape 1 ?
 4. Quel double rôle joue l'éthanol dans l'étape 1 ?
 5. Quel est l'intérêt de rajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique dans l'étape 2 ?
 6. Quel est l'intérêt de refroidir le bécher dans un cristallisoir contenant un mélange eau-glace-sel dans l'étape 3 ?
 7. Pourquoi lave-t-on les cristaux de produit recristallisé à l'eau froide dans l'étape 3 ?
 8. Quel est le réactif limitant ?
 9. En déduire le rendement de la synthèse.
 10. Interpréter les résultats de la chromatographie sur couche mince CCM.
 11. Comparer les températures de fusions obtenues et conclure. La recristallisation était-elle nécessaire ?