Exercice IV :

Préparation de la procaïne

Enoncé

Le chlorobenzène mis en présence d'un mélange sulfonitrique, puis hydrolysé, donne le composé **A** majoritaire. L'action sur **A** du magnésium en milieu éthoxyéthane anhydre donne **B**. La réaction de **B** avec du dioxyde de carbone solide en excès donne le composé **C** après hydrolyse acide. Par action du trichlorure de phosphore, **C** fournit le chlorure d'acyle **D** qui par action du 2-chloroéthan-1-ol en présence de pyridine (C_5H_5N), donne **E** de formule brute $C_9H_8ClNO_4$. L'action d'un excès de diéthylamine sur **E** donne **F** qui par action avec l'étain en milieu acide chlorhydrique, fournit, après retour en milieu basique, la procaïne $C_{13}H_{20}N_2O_2$ composé qui possède en I.R. deux bandes moyennes vers 3300 cm^{-1}.

1) Donner la structure de **A**. Expliciter le mécanisme et justifier l'orientation.

2) Quelles sont les précautions à prendre pour former **B** ?

3) Pourquoi est-il nécessaire d'hydrolyser en milieu acide pour obtenir **C** ? Proposer on ordre de grandeur du pKa de **C**.

4) Proposer un mécanisme pour la formation de **E**. Quel est le rôle de la pyridine ? Est-il nécessaire d'opérer en excès de diéthylamine ?

5) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de transformation de **F** à **G**, l'étain étant oxydé en ions Sn^{2+}. Justifier alors le retour en milieu basique.

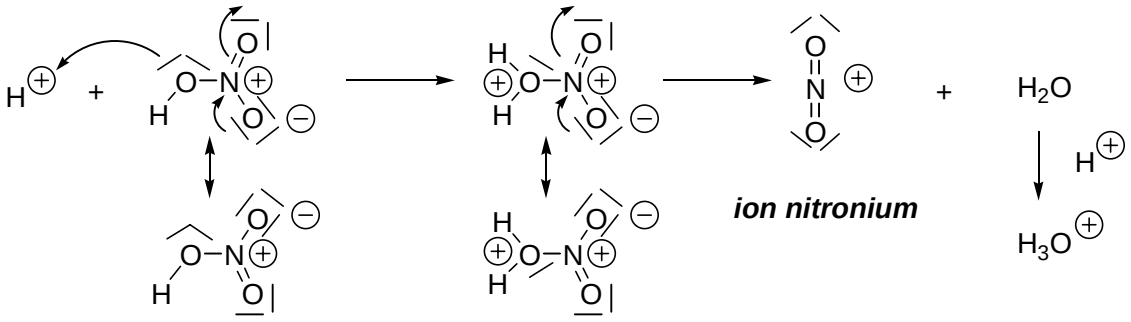
© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.

Correction :

1) Il s'agit de la réaction de nitration du chlorbenzène. Le chlore est un groupe désactivant (effet inductif attracteur de l'halogène) mais ortho/para orienteur (effet mésomère donneur stabilisant les intermédiaires de Wheland résultant d'une substitution électrophile en ortho ou para). L'électrophile est l'ion nitronium, NO_2^+, formé à partir d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) du mélange sulfonitrique, l'acide nitrique qui après protonation perd une molécule d'eau :



Formation de l'électrophile, l'ion nitronium NO_2^+

L'ion nitronium est ainsi formé soit en présence d'acide sulfurique (mélange sulfonitrique), soit à partir d'acide nitrique pur. L'équation-bilan de la formation de l'ion nitronium est donc :

$$2\ H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons 2\ HSO_4^- + NO_2^+ + H_3O^+$$ ***mélange sulfonitrique***

$$3\ HNO_3 \rightleftharpoons 2\ NO_3^- + NO_2^+ + H_3O^+$$ ***acide nitrique fumant***

Formation de l'ion nitronium NO_2^+

A noter que l'ion nitronium peut être également formé à partir d'acide nitrique pur (*acide nitrique fumant*).

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.