Problème II : Synthèse d'un colorant

1- Formation du 3-oxo-butanoate de méthyle A

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant on place 0,5 mol d'hydrure de sodium en suspension dans 250 mL de benzène anhydre, puis 0,4 mol de carbonate de méthyle $O=C(OCH_3)_2$. Sous agitation magnétique on ajoute ensuite, à l'aide d'une ampoule de coulée, 0,2 mol de propanone en solution dans 100 mL de benzène anhydre et on chauffe à reflux. Après réaction et purification, on isole 16,25 g de 3-oxo-butanoate de méthyle **A**.

1*a*- Justifier le caractère acide (très faible) de la propanone ainsi que le rôle de l'hydrure de sodium.

1*b*- Ecrire l'équation-bilan de la réaction résultante en justifiant son caractère quantitatif.

1*c*- Faire le schéma du montage expérimental.

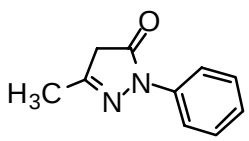
1*d*- Ecrire le mécanisme de formation de **A**. On rappellera le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien sur un ester (travailler sur l'exemple de l'iodure de propylmagnésium et de l'éthanoate de méthyle). Préciser le rôle (nucléophile ou électrophile) de chacun des réactifs.

1*e*- Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu anhydre ? Comment obtient-on du benzène anhydre ?

1*f*- Calculer le rendement de la réaction et préciser les réactions secondaires probables. En quoi le mode opératoire permet-il de minimiser ces réactions secondaires ?

2- Formation de la pyrazolone C

A 1 millimole de **A**, placée dans un erlenmeyer, on ajoute prudemment (en agitant et en refroidissant l'erlenmeyer dans la glace) 0,5 mL d'une solution à 2 $mol.L^{-1}$ de phénylhydrazine ($C_6H_5NHNH_2$), on laisse revenir à température ambiante, en agitant doucement pendant 30 min. Puis le mélange réactionnel est placé dans un bain de glace ; il laisse alors cristalliser la substance **C** qui est une pyrazolone :



C

2*a*- Classer la nucléophilie des deux azotes de la phénylhydrazine et comparer - vis à vis d'un nucléophile - la réactivité des fonctions cétone et ester de **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.

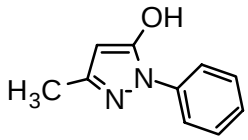
2*b*- Rappeler le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un composé de type GNH_2 sur un composé carbonylé.

2*c*- La formation de **C** s'effectue en deux étapes, avec passage par une phénylhydrazone **B**, non isolée.

***i*-** Préciser le mécanisme de chacune des étapes.

***ii*-** Quelle est la structure de **B** ? Pourquoi **B** se transforme-t-elle immédiatement en **C** ?

2*d*- **C** évolue ensuite, lentement mais spontanément, vers **D** :



D

***i*-** Définir le concept d'aromaticité.

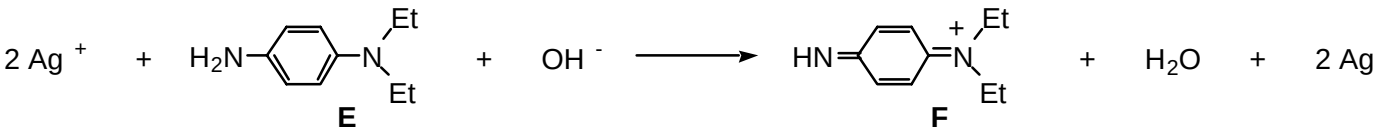
***ii*-** Montrer que le cycle à cinq de la pyrazolone **D** est aromatique.

***iii*-** Comment nomme-t-on l'équilibre existant entre **C** et **D** ?

Pourquoi celui-ci est-il thermodynamiquement en très nette faveur de **D** ? Citer un autre exemple semblable.

3- Formation du précurseur du colorant

La 4-amino-N,N-diéthylaniline **E** réagit avec les ions Ag^+, en milieu basique, pour donner **F** :



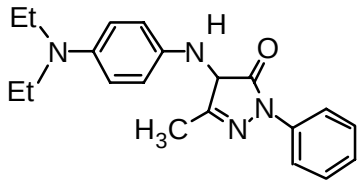
E **F**

3*a*- Pourquoi **E** peut-il être considéré comme un révélateur photographique ?

3*b*- Une forme mésomère de **F** fait apparaître la charge positive sur l'autre atome d'azote.

Représenter cette forme mésomère qui sera notée $\mathbf{F_1}$.

La réaction de **C** et $\mathbf{F_1}$ en milieu basique donne **G** :



G

3*c*- Expliquer la formation de **G**.

 © 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.