

Cachan 2002 – PC : problème II

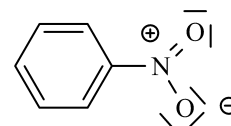
PARTIE D

D1)

C'est le 2-chloro-4-nitrobenzamide.

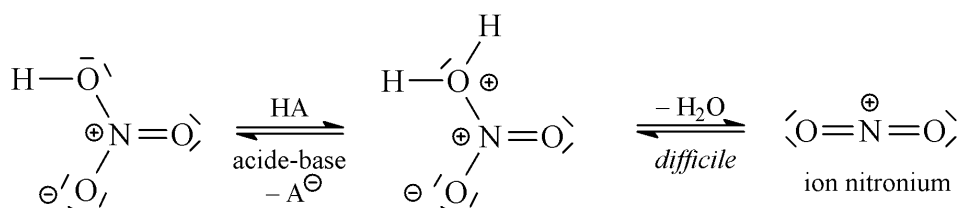
D2)

C'est un mélange acide sulfurique-acide nitrique.



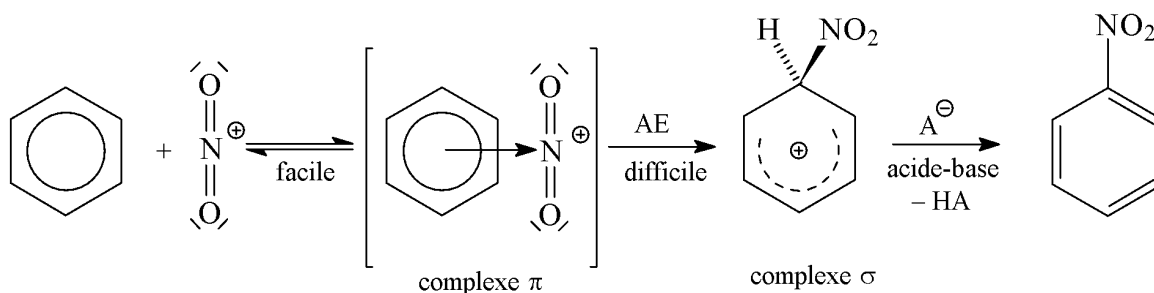
D3)

C'est une S.E.A. Le mécanisme est le suivant :



HA est, selon les cas, l'acide nitrique lui-même ou l'acide sulfurique. Dans le milieu, l'eau est partiellement protonée sous forme d'ions oxonium H_3O^+ , ce qui déplace vers la droite la réaction de formation de l'ion nitronium.

Il y a ensuite formation de l'intermédiaire de Wheland par addition électrophile de l'ion nitronium sur le benzène, puis réaromatisation.



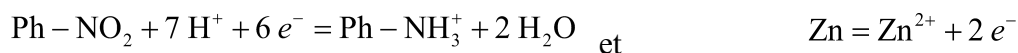
La base A^- est soit l'eau, soit l'ion nitrate, soit l'ion hydrogènesulfate présents dans le milieu.

D4)

L'aniline formée est une base, protonée en milieu acide. L'ion phénylammonium est soluble dans l'eau alors que l'aniline ne l'est pratiquement pas, ce qui permet une récupération plus aisée de ce composé.

D5)

Les demi-équations sont respectivement :



L'équation bilan en découle aisément : $\text{Ph} - \text{NO}_2 + 7 \text{H}^+ + 3 \text{Zn} = 3 \text{Zn}^{2+} + \text{Ph} - \text{NH}_3^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$

D6)

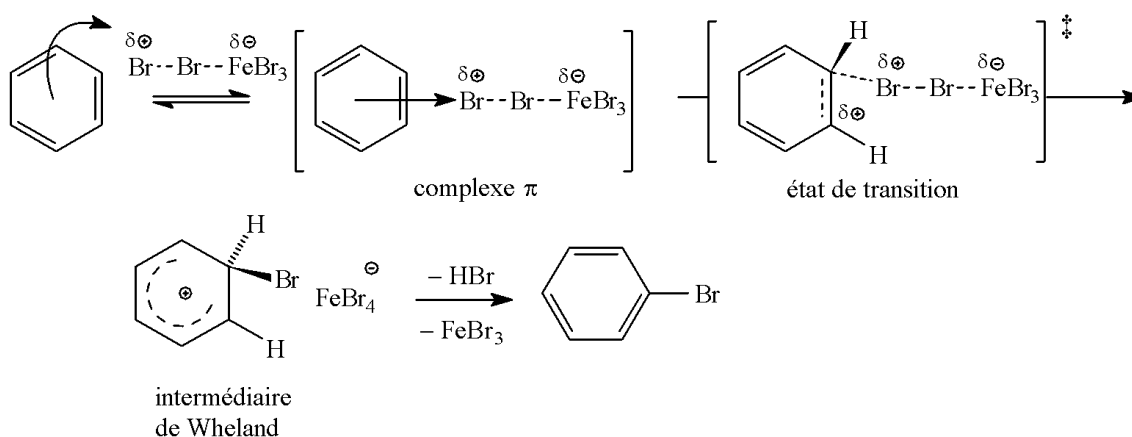
Les équations des équilibres acide-base sont :



La question sur la comparaison des acidités n'a pas de sens... La réponse attendue utilise la délocalisation électronique dans l'aniline (conjugaison du doublet de l'azote avec le cycle), alors que l'aniline est plus basique en phase gazeuse que la cyclohexylamine par suite de la plus forte polarisabilité du groupe phényle par rapport à celle du groupe cyclohexyle... Il serait temps que ce genre de scories disparaisse d'un problème d'ENS !!

D7)

Le réactif est Br_2 en présence de FeBr_3 , généré *in situ* par oxydation du fer par le dibrome. Le mécanisme schématique est le suivant, faisant intervenir la formation d'un cation Br^+ ou, plus raisonnablement, d'un complexe $^{\delta+}\text{Br} - (\text{BrFeBr}_3)^{\delta-}$:

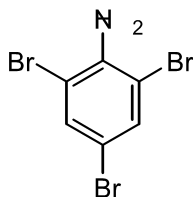
**D8)**

L'aniline est oxydable et le dibrome est fortement oxydant. Par ailleurs, le groupe $-\text{NH}_2$ active fortement la S.E.A. ce qui conduit à une tri-bromation. Le catalyseur, acide de Lewis, peut, en outre, former un adduit avec l'amine.

D9)

□ **REMARQUE :** la bromation de l'aniline par le dibrome en solution aqueuse ne donne que de la 2,4,6-tribromoaniline et des produits d'oxydation...

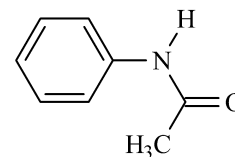
Le groupe $-\text{NH}_2$ est un orienteur o, p, le produit tribromé sera alors la 2,4,6-tribromoaniline.



Le groupe $-NH_2$ étant très fortement activant alors que le brome est légèrement désactivant, la réactivité du produit de départ et des produits d'arrivée sont comparables, d'où une faible sélectivité (*doux euphémisme...*).

D10)

C'est un amide. Le doublet de l'azote, conjugué avec le carbonyle, est difficilement protonable, l'amide est peu basique.

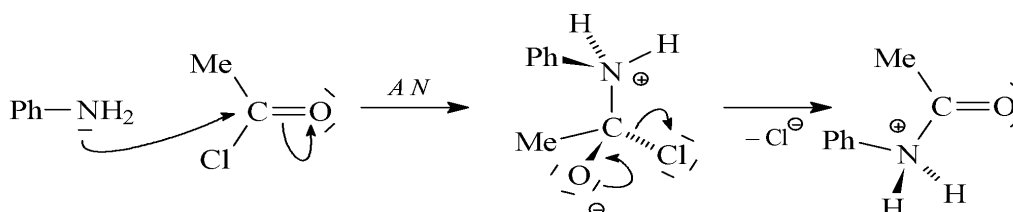


C

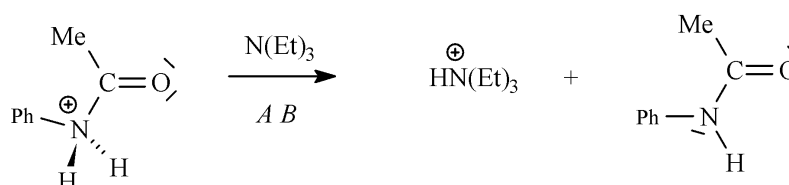
D11)

C'est un mécanisme d'addition-élimination :

Il s'agit d'une *addition nucléophile* de l'amine sur l'atome de carbone électrophile du dérivé d'acide, suivie d'une élimination.



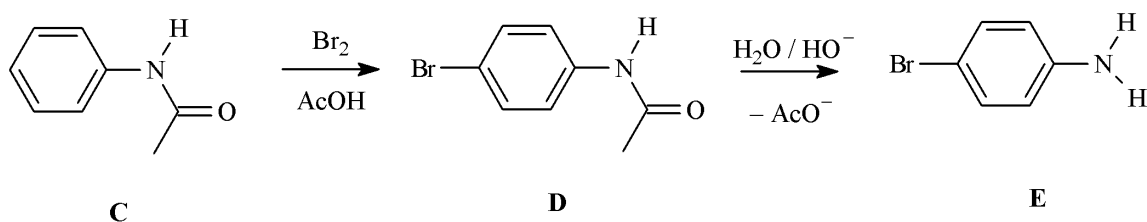
L'ion acylammonium subit ensuite une réaction acide-base de Brønsted (notée *AB* sur le schéma) pour conduire à l'amide, comme le montre le schéma suivant :



D12)

Le doublet de l'azote est peu disponible pour la délocalisation dans l'intermédiaire de Wheland, en tous cas moins que pour l'amine. L'amide est sensiblement moins activé que l'amine pour cette réaction. On pressent qu'il est possible de s'arrêter à la monobromation, ce qui est le cas expérimentalement. Le groupe orienteur étant assez volumineux, le régio-isomère majoritaire est *para*, représenté ci-après.

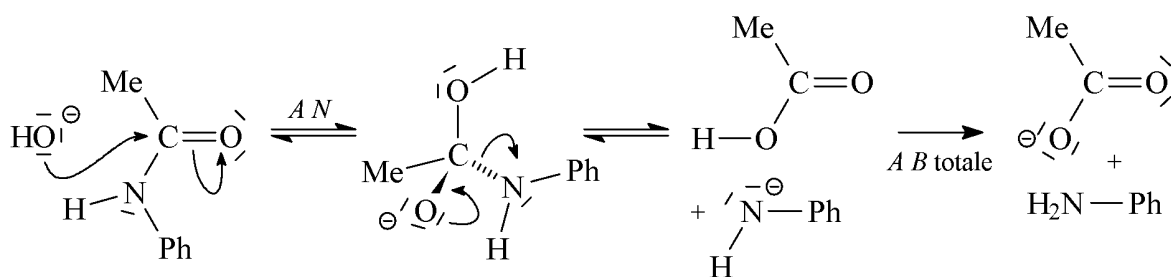
□ REMARQUE : la bromation de l'amide ne se fait pas « dans les conditions classiques », mais avec une solution de dibrome dans l'acide éthanoïque, en l'absence de catalyseur électrophile. Il se forme environ 80 % de produit *para* et 20 % de produit *ortho*.

**D13)**

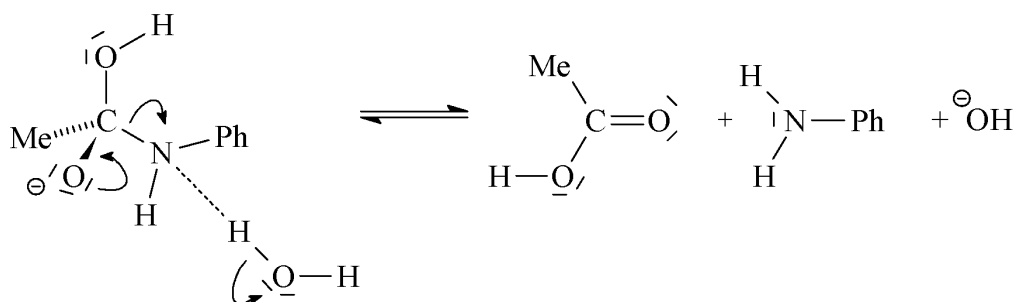
La soude : Na^+, HO^- . La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, pour l'appeler par son nom, contient des ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et des ions $\text{HO}^-(\text{aq})$.

Le composé **E** est représenté ci-dessus.

Le mécanisme s'apparente à celui de la saponification. *Je ne vois pas l'intérêt de cette question...* Il est présenté ci-dessous.



En fait, il y a vraisemblablement, à travers le réseau de liaisons *hydrogène*, une assistance par l'eau au départ de l'ion amidure — qui ne se forme pas réellement car trop basique et donc trop mauvais groupe partant. Nous écrivons alors la seconde étape du mécanisme de la façon suivante, où seule la liaison *hydrogène* « stratégique » est représentée :



La réaction acide-base totale entre l'ion hydroxyde et l'acide carboxylique permet de déplacer les équilibres initialement défavorables. Ainsi la réaction est thermodynamiquement favorable.

D14)

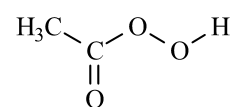
□ *REMARQUE : cette question est hors programme. Il est précisé que seule l'hydrolyse en milieu basique doit être connue.*

La méthode la plus efficace pour hydrolyser un amide consiste à le traiter à reflux par une solution concentrée de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique, de concentration voisine de $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La durée de réaction est bien plus courte, notamment pour des amides N-substitués par des groupes alkyles : 2 à 4 heures au lieu de 10 à 24 heures pour l'hydrolyse en milieu basique aqueux. Ceci est dû au fait que le groupe partant (un ion amidure, avec assistance électrophile par le solvant, grâce aux liaisons *hydrogène*) est très mauvais. En milieu acide, le groupe partant est moins mauvais, c'est une amine, avec assistance par le solvant.

Le seul avantage du premier protocole est qu'il permet la récupération directe de l'amine, par mise en contact du milieu réactionnel avec un solvant organique, dans lequel l'amine est plus soluble que dans l'eau (du moins dans le cas de l'aniline). Dans le cas d'une hydrolyse en milieu acide aqueux, il faut rendre le milieu basique pour permettre la récupération de l'amine (voir question **D4**)

D15)

L'acide peroxybenzoïque est utilisé dans l'oxydation ménagée des alcènes en époxydes. L'hydrolyse de ceux-ci conduit à la formation d'un diol selon un processus global d'*anti*-dihydroxylation.



D16)

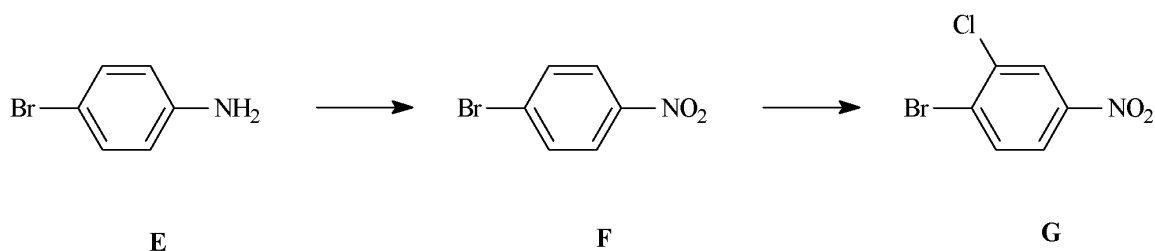
C'est une oxydation.

D17)

Il est tout à fait possible (*nous le faisons en séance de TP...*) de préparer le 4-bromonitrobenzène par nitration du bromobenzène, lui même obtenu par bromation du benzène en présence de fer, comme indiqué question **D7**. La réaction ne pose aucune difficulté, si ce n'est la formation du composé *ortho* et celle de dinitrobromobenzènes, aisément séparables par recristallisation dans l'éthanol (*protocole disponible sur demande...*). Le brome est légèrement désactivant pour la nitration, mais cela ne pose AUCUN problème !! L'avantage est le moindre nombre de réactions effectuées, donc l'obtention d'un bien meilleur rendement... Le seul inconvénient que l'on pourrait voir à la procédure est la manipulation de benzène mais, de toutes façons, il faut bien fabriquer le nitrobenzène par nitration du benzène...

D18)

La chloration conduit au composé **G**. La régiosélectivité de la réaction est imposée par l'effet orienteur de l'atome de brome (effet positif en position 2 et 6 par rapport à lui) et la désactivation plus faible dans ces positions exercée par le groupe nitro, par rapport aux positions 3 et 5 non activées par l'atome de brome et fortement désactivées par le groupe nitro. Mais reste à savoir si la réaction est suffisamment rapide... le groupe nitro est quand même fortement désactivant !!

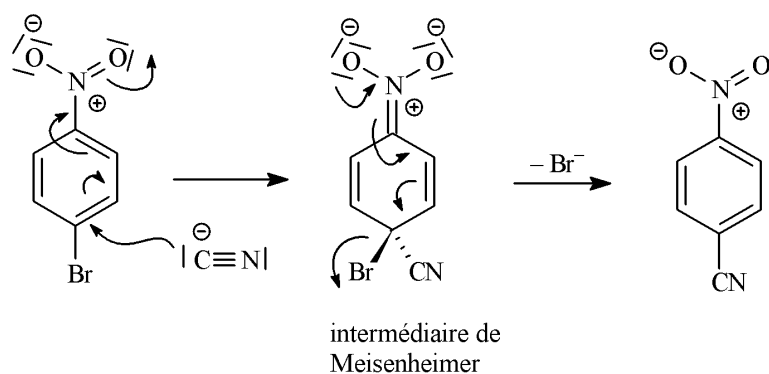
**D19)**

Le mécanisme S_N2 met en jeu une interaction H.O.-B.V. qui conduit à une attaque dorsale du nucléophile sur le composé halogéné, avec rupture simultanée de la liaison atome de carbone – groupe nucléofuge et inversion pyramidale de *Walden*. Cette attaque est impossible ici car on ne voit pas comment l'atome de carbone du cycle pourrait « se retourner » comme un parapluie par grand vent, sans que le cycle n'y résiste...

Le mécanisme S_N1 conduirait à un ion carbénium à environnement local digonal, très improbable dans un cycle à 6 atomes.

D20)

Le mécanisme d'addition élimination est proposé ci-après. Il s'agit d'un des deux mécanismes possibles de substitution nucléophile aromatique, l'autre faisant intervenir la formation du benzyne par un mécanisme d'élimination suivie d'addition.



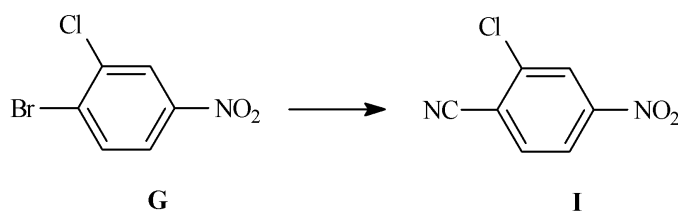
L'intermédiaire réactionnel n'existe que si la charge négative peut être dispersée sur des atomes électro-négatifs. Pour cela le noyau benzénique doit porter des groupes nitro, au moins 1 (2 c'est mieux), en positions *para* et/ou *ortho* du groupe partant (2,4-dinitrobromobenzène **H**).

D21)

Voir ci-dessus. L'isomère 2,6-dinitro est trop encombré localement, les groupes nitro ne peuvent rester dans le plan du cycle et la délocalisation électronique n'est plus possible. Les autres isomères ne permettent pas une délocalisation électronique aussi bonne que le 2,4-dinitro.

D22)

Appliquée à **G**, la réaction conduit à **I** représenté ci-après.



L'atome de chlore exerçant un effet mésomère donneur défavorable; l'ordre sera : **H** > paranitrobromobenzène **F** > **G**.

D23)

C'est une hydratation. En milieu acide, il peut y avoir hydrolyse de l'amide formé.

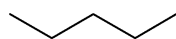
Le mécanisme n'est pas au programme !!

Il fait intervenir une protonation du groupe cyano, qui se traduit par une activation électrophile. L'addition d'eau suivie de prototropies conduit à l'amide.

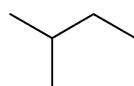
PARTIE E

E1)

Le composé de formule C_5H_{12} possède 3 isomères structuraux :



pentane



2-méthylbutane



2,2-diméthylpropane

E2)

C'est une substitution radicalaire.

E3)

(2) : amorçage

(3) et (4) : propagation de la chaîne

(5) et/ou (6) : terminaison

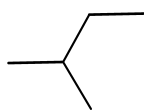
Le sous-produit de la réaction est un alcane en C_{10} , négligeable si la chaîne est longue.

E4 et 6)

Le pentane fournit :

pourcentage statistique	6/12	4/12	4/12

pourcentage réel	6/65	320/650	320/650
------------------	------	---------	---------



fournit :

pourcentage statistique	3/12	2/12	6/12	1/12
pourcentage réel	3/1869	160/1869	6/1869	1700/1869

Le 2,2-diméthylpropane fournit 100% de

E5)

Le radical carboné est d'autant plus stable qu'il est plus substitué. Il se forme donc d'autant plus vite et, comme l'évolution du système est sous contrôle cinétique, le produit correspondant est en quantité d'autant plus grande.

E7)

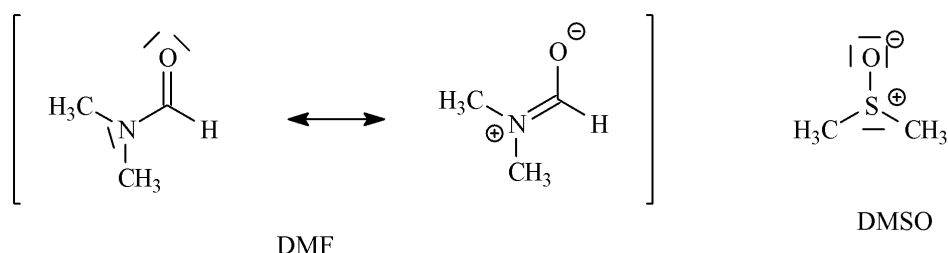
R	1 singulet d'amplitude 2 déblindé, 1 singulet d'amplitude 9.	
S	1 singulet d'amplitude 6 soit un groupe $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$; 1 quadruplet d'amplitude 3 + 1 triplet d'amplitude 2 soit un groupe $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$.	
M	1 doublet d'amplitude 6 soit un groupe $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$; 1 triplet déblindé soit un groupe $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1 massif non résolu d'amplitude 3 qui contient les signaux du groupe méthyne et du dernier groupe méthylène.	

Les justifications des positions sont aisées : les noyaux d'hydrogène sur l'atome de carbone en α de l'atome de brome sont fortement déblindés par l'effet attracteur inductif de celui-ci ($\delta \approx 3,2$ ppm). Plus le noyau d'hydrogène est éloigné de l'atome de brome, plus le blindage est élevé.

Les multiplicités sont évidentes à interpréter, sauf pour le signal complexe de M à 1,8 ppm.

E8)

La structure du DMF est donnée ci-dessous. Le DMSO est un autre solvant polaire non protogène, ne donnant pas d'interaction avec les anions (pas de liaison hydrogène, pas d'interaction charge-dipôle car le côté positif du dipôle est fortement encombré), donc exaltant leur nucléophilie. Le caractère polaire est augmenté par la séparation de charges dans une formule mésomère à poids statistique important.

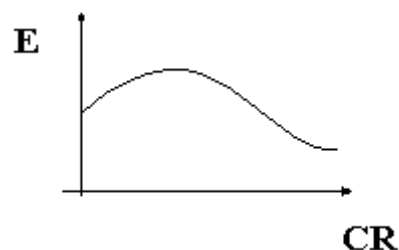


E9)

C'est une S_N2 d'équation bilan et de mécanisme :

$$\text{N} \equiv \text{C}^{\text{I}} + \text{R}-\text{Br} \longrightarrow \text{N} \equiv \text{C}-\text{R} + \text{Br}^{\text{I}}$$

La loi de vitesse est : $r = k \cdot c_{\text{RBr}} \cdot c_{\text{CN}^-}$. Elle n'est expérimentalement observable sous cette forme que si les proportions initiales des réactifs sont proches des proportions stœchiométriques.



E10)

Les produits portent un groupe caractéristique cyano (une fonction nitrile...).

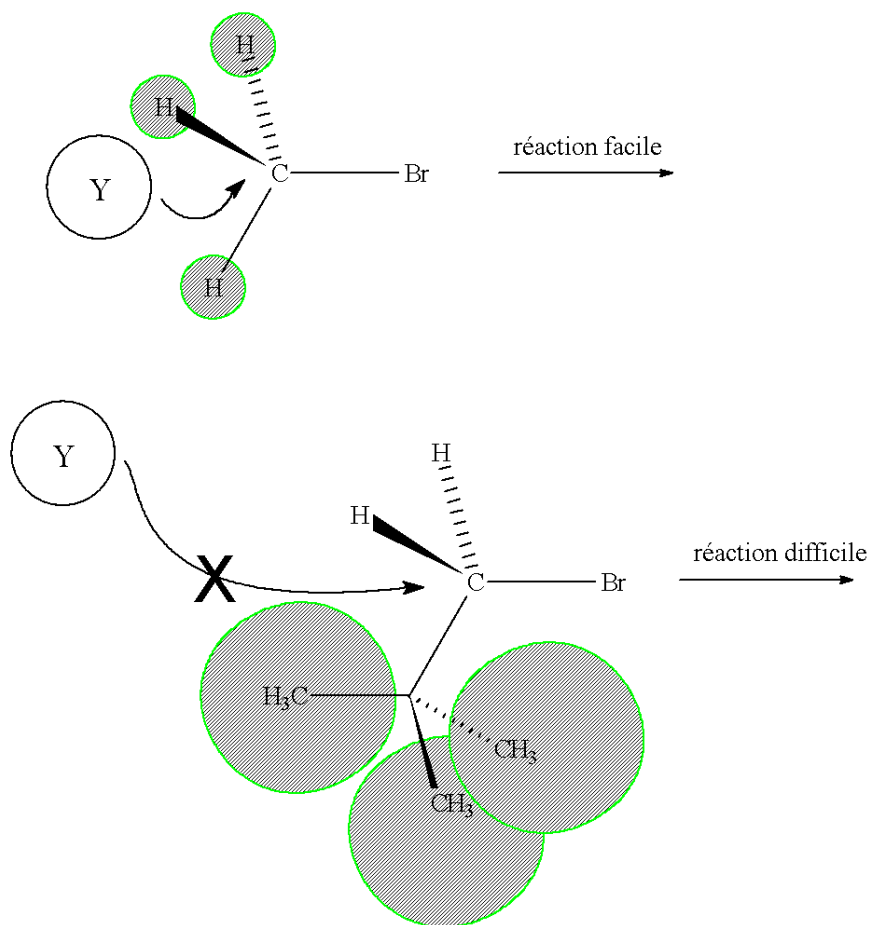
E11)

La S_N2 est extrêmement lente sur un atome de carbone tertiaire, par suite de l'empêchement stérique.

□ **REMARQUE** : elle est d'ailleurs sans doute, si cela est possible, remplacée par une très rapide élimination de type E2..., ce qui rend la question assez peu intéressante...

E12)

La S_N2 est d'autant plus facile que le site réactionnel est peu encombré. Bien que l'atome de carbone fonctionnel de R soit primaire, l'encombrement en position β rend la réaction très difficile.

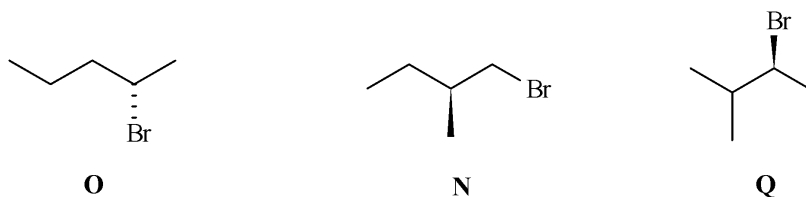


E13)

CCCCCB est (L), composé primaire, beaucoup plus réactif car moins encombré que CCC(Br)CC, composé secondaire, qui est par conséquent (P).

E14)

L'attribution des noms est donnée par l'ordre de réactivité, comme précédemment. En outre, la réactivité diminue, à classe de composé donnée, quand l'encombrement en β augmente. L'attribution est proposée ci-après. Les composés sont représentés avec la configuration absolue (S).



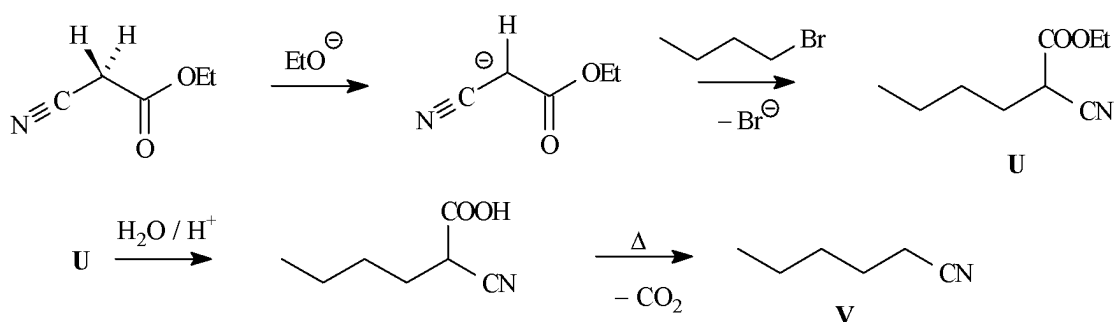
La configuration absolue de **N** ne change pas lors de la réaction car ni la structure tridimensionnelle de l'atome de carbone asymétrique ni l'ordre de priorité des substituants ne sont modifiés lors de la réaction sur l'atome de carbone primaire non asymétrique.

E15)

La base conjuguée est stabilisée par délocalisation électronique dans les deux groupes insaturés. La charge négative est ainsi distribuée sur des atomes électronégatifs, azote et oxygène, d'où un pK_a relativement faible.

Il faut utiliser une base qui ne saponifie pas l'ester, par exemple l'éthanolate de sodium. Le choix de cet alcoolate permet d'éviter une transestérification visible (qui cependant n'est en général pas gênante puisque l'ester est saponifié en fin de synthèse...).

Le composé **U** est représenté ci-après.

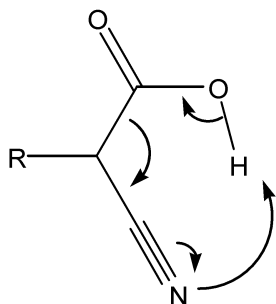


E16)

□ REMARQUE : je n'y crois pas... Jamais vu une décarboxylation d'acide α -cyané (l'état de transition est trop tendu...) !!

Il y a hydrolyse de l'ester donnant l'acide.

L'étape-clé serait alors :



Elle est suivie d'une prototropie. Il y a décarboxylation à chaud. On obtient alors $R-CH_2-CN$

