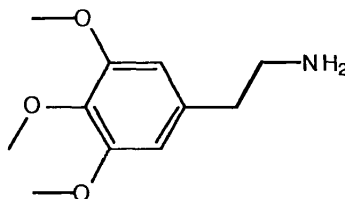


Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industrie Textiles
CONCOURS D'ENTREE A 2001
EPREUVE de CHIMIE II
 (les candidats PC et TPC)

(Durée : 2 heures)

SYNTHESE ORGANIQUE

L'objet de ce problème est d'étudier la synthèse de l'alcaloïde I de formule :



I. Nitration du bromobenzène

Dans un réacteur de 250 mL équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on introduit 10 mL d'acide nitrique concentré. On coule ensuite lentement 10 mL d'acide sulfurique concentré puis en 15 minutes environ 7,3 g de bromobenzène. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe au bain-marie 30 minutes sans dépasser 500°C. Après refroidissement, on verse le mélange sur de l'eau glacée puis on effectue une filtration sous vide. On obtient alors un mélange de 60% de paranitrobromobenzène (composé A) et de 40% d'un isomère de position A'. Une recristallisation dans le méthanol permet de séparer les deux produits.

1. Ecrire la structure de Lewis de l'acide nitrique.
2. Le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique permet la formation *in situ* de l'ion nitryle $^+NO_2$. Ecrire la structure de Lewis de cette espèce et préciser sa géométrie. L'atome d'azote possède-t-il une lacune électronique ? Justifier soigneusement les réponses.
3. Ecrire le mécanisme de formation de A.
4. Donner la structure de A' et justifier succinctement la régiosélectivité observée.
5. Rappeler le principe théorique et la mise en oeuvre expérimentale de la recristallisation.
6. Pourquoi ne faut-il pas dépasser 500° C au cours de la réaction ?

II. Obtention du parahydroxybromobenzène

1. En milieu acide, la réduction de A par l'étain conduit - après passage en milieu basique - à la parabromoaniline B. Sachant que l'étain est oxydé en ion Sn^{4+} écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction. Pourquoi est-il nécessaire de passer en milieu basique ?
2. Proposer une séquence réactionnelle permettant de passer de B au parabromophénol C.
3. Quel serait le produit majoritaire formé au cours de la nitration de C ? Justifier la réponse.

III. Méthylation de phénols

1. On introduit du phénol dans une solution aqueuse de potasse puis on ajoute goutte à goutte de l'iodométhane. Après réaction et purification, on isole le méthoxybenzène.
 - a. Justifier le caractère acide du phénol.
 - b. Préciser le mécanisme de formation du méthoxybenzène en justifiant la réponse.

2. La méthylation exhaustive du 3,4,5-trihydroxybromobenzène peut s'effectuer en milieu basique par le sulfate de diméthyle. Elle conduit au 3,4,5-triméthoxybromobenzène E. Donner la formule semi-développée du sulfate de diméthyle $(CH_3)_2SO_4$ et justifier l'analogie de réactivité avec l'iodométhane.

IV. Synthèse magnésienne

L'addition d'époxyéthane à la solution magnésienne issue de E permet - après hydrolyse en milieu acide du milieu réactionnel - d'obtenir le composé F de formule brute $C_{11}H_{16}O_4$.

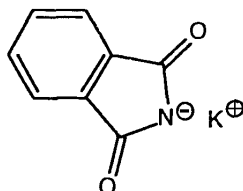
1. Donner la structure de F et préciser le mécanisme de sa formation.
2. L'obtention de F s'accompagne de la formation de F' de formule brute $C_{11}H_{14}O_3$. Donner la structure de F'. Comment peut-on expérimentalement limiter sa formation ?

V. Aménagement fonctionnel

Pour obtenir l'alcaloïde recherché I, on passe de F au dérivé chloré correspondant G $C_{11}H_{15}O_3Cl$. L'action du phtalimide de potassium sur G conduit alors au composé H $C_{19}H_{19}O_5N$. L'hydrolyse en milieu basique de H conduit alors à l'alcaloïde recherché I.

1. Citer un réactif permettant de passer de F à G et écrire l'équation-bilan correspondante.
2. Justifier les propriétés nucléophiles du phtalimide et proposer une structure pour le composé H.
3. écrire le mécanisme de passage de H à I.

Données :
formule du phtalimide de potassium :



numéro atomique H 1 ; C 6; N 7; O 8; S 16.

————— *FIN* —————