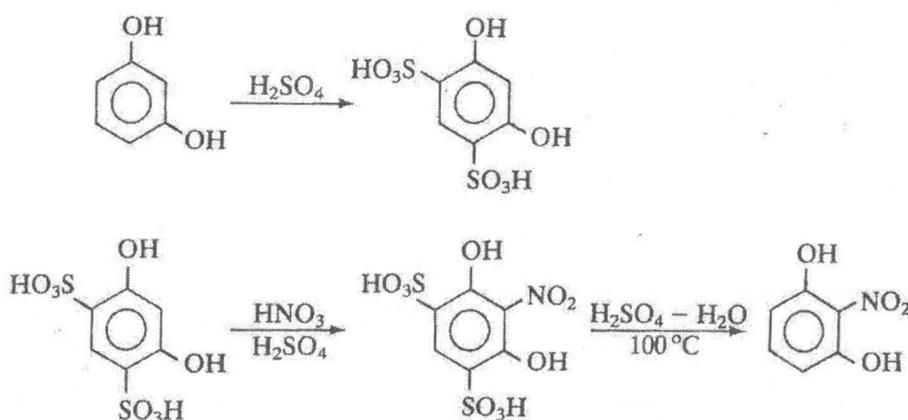


Réf Chimie Organique Expérimentale
 M Blanchard-Descé, Bruno Fasset
 François Guyot, Ludovic Jullien
 Serge Palacin
 Hermann p 137

3) NITRATION DU RÉSORCINOL



M

- becher de 400 ml
- baguette de verre
- thermomètre
- erlenmeyer de 50 ml
- burette de 25 ml
- bain de glace et sel
- bain-marie
- montage d'entraînement à la vapeur d'eau avec un ballon central de 500 ml
- filtre verre fritté

P

- résorcinol Δ
- acide sulfurique concentré (98 %) Δ
- acide nitrique concentré (70 %) Δ
- dichlorométhane

Les acides sulfurique et nitrique concentrés doivent impérativement être manipulés en portant des gants et des lunettes de protection.

Le résorcinol est un composé toxique et irritant : éviter absolument le contact avec la peau.

Mode opératoire

On place 10 g de résorcinol Δ (0,09 mole) en poudre fine dans le bécher et on ajoute, en agitant continuellement avec la baguette de verre, 50 ml d'acide sulfurique concentré Δ (0,94 mole). Le mélange s'échauffe rapidement et il se forme une

Braton

pâte blanche constituée de disulfoxy-4,6 résorcinol. Il peut être nécessaire de chauffer modérément le mélange au bain-marie pour amorcer la sulfonation. Laisser reposer 15 minutes, puis refroidir le bécher dans le bain de glace et sel jusqu'à ce que la température soit inférieure à 10 °C.

Pendant ce temps on prépare dans l'erlenmeyer un mélange de 10 ml d'acide sulfurique concentré Δ et 7,5 ml d'acide nitrique concentré Δ . Ce mélange est placé dans la burette. Il doit être ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel, en agitant continuellement, sans que la température interne ne dépasse 20 °C. Le mélange se fluidifie et devient légèrement jaune. Laisser reposer 15 minutes puis ajouter avec précaution 15 g de glace pilée. L'ensemble est placé dans le ballon central du montage d'entraînement à la vapeur d'eau. Pendant l'extraction, le mélange noircit et le nitro-2 résorcinol cristallise dans le réfrigérant (c'est un solide rouge-orangé). Il peut toutefois être nécessaire de chauffer directement le ballon central pour amorcer la réaction de désulfonation. Le débit de vapeur d'eau doit être ajusté afin que le produit soit collecté en fin de montage. Si la nitration est mal contrôlée, il apparaîtra en fin d'entraînement à la vapeur un solide jaune, le dinitro-2,5 résorcinol. Le chauffage du ballon est arrêté. Le distillat est refroidi au bain de glace. Le solide est filtré et séché par aspiration. On recueille environ 3 g de nitro-2 résorcinol, ce qui correspond à un rendement de 22 %.

Le nitro-2 résorcinol est identifié par son point de fusion $T_{\text{fus}} = 84 \text{ °C}$.

Il peut être purifié par recristallisation dans le dichlorométhane.

Discussion

1) Cette séquence réactionnelle illustre deux notions importantes en synthèse organique : l'orientation des réactions et la protection de fonctions.

Lors des réactions de substitutions électrophiles aromatiques, les groupements hydroxyles sont activants et ortho-para orienteurs. Ainsi, la nitration directe du résorcinol conduirait à un mélange de nitro-2 résorcinol et de nitro-4 résorcinol, ce dernier étant majoritaire pour des raisons statistiques (il y a deux positions équivalentes) et stériques (la position 2 est plus encombrée). Une synthèse sélective du nitro-2 résorcinol nécessite donc la protection des positions 4 et 6 du résorcinol. La sulfonation est une réaction de protection adaptée car elle est réversible.

La sulfonation du résorcinol conduit donc au disulfoxy-4,6 résorcinol (en nomenclature officielle, ce composé s'appelle acide dihydroxy-4,6 benzène disulfonique-1,3. La numérotation du résorcinol a été volontairement conservée, afin de visualiser au mieux les sites protégés). Pour les raisons stériques évoquées précédemment, la position 2 du résorcinol n'est pas sulfonée.

La nitration du disulfoxy-4,6 résorcinol conduit au disulfoxy-4,6 nitro-2 résorcinol. En effet, les groupements hydroxy orientent la nitration en ortho-para, les groupements sulfoxy en méta. Malgré les effets désactivants conjugués des groupements sulfoxy et nitro, la nitration peut éventuellement se poursuivre jusqu'au disulfoxy-4,6 dinitro-2,5 résorcinol.

La désulfonation permet de revenir au nitro-2 résorcinol.

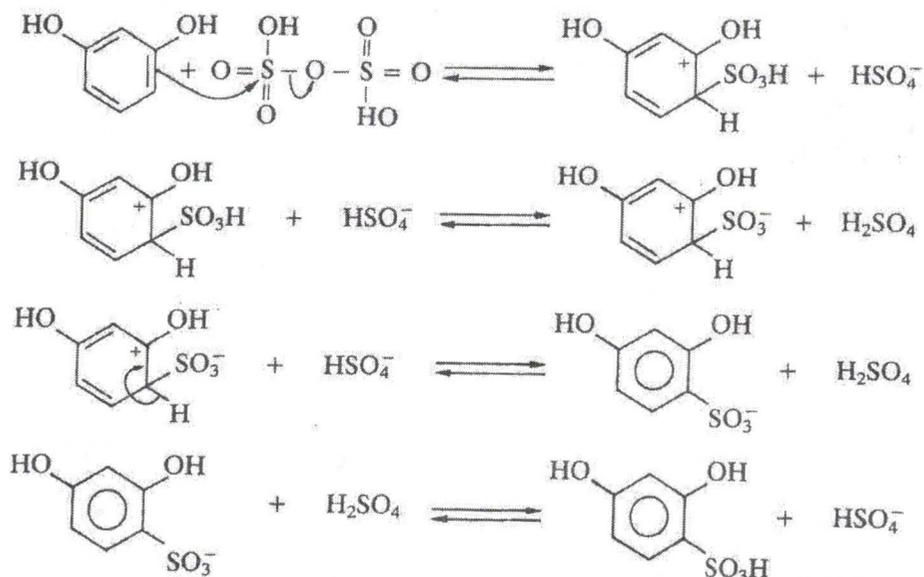
Si n'apparaît pas
chauffé un peu si pas de
pâte ne pas poursuivre.

mettre
pas mal
d'eau

Solide
orange !

Avant de
chauffer
il faut
que le
milieu
soit homogène

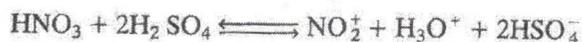
2) La sulfonation est une réaction complexe, dont le mécanisme dépend beaucoup de la concentration réelle de l'acide sulfurique utilisé. Dans l'exemple présenté ici, l'agent électrophile est probablement $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ car l'acide sulfurique est concentré. Pour les acides « dilués » (80 à 85 %), l'agent électrophile est H_3SO_4^+ ; pour les oléums, il s'agit de $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ dans les solvants polaires et SO_3 dans les solvants non polaires.



La première étape est généralement cinétiquement déterminante, bien que les mécanismes mis en jeu soient complexes.

3) La nitration des composés aromatiques a été très étudiée et, dans presque tous les cas, l'électrophile est NO_2^+ .

Lorsque HNO_3 est dilué dans H_2SO_4 , NO_2^+ est formé par une réaction acidobasique :



L'électrophile NO_2^+ réagit alors avec le cycle aromatique.

