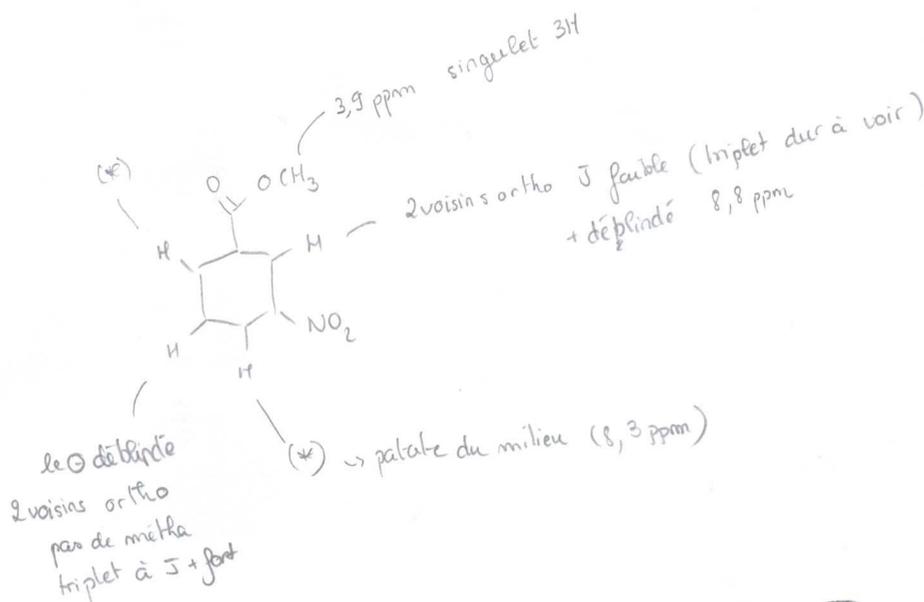


Ref: Chimie organique expérimentale
 N. Chavanne, A. Jullien
 Belin p 541

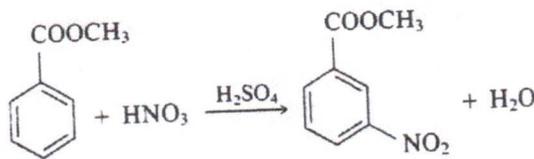


$$T_{\text{fus}} = 158,5^{\circ}\text{C}$$

78

$$T_{\text{g}} = 80^{\circ}\text{C}$$

27.2.3 Préparation du nitro-3 benzoate de méthyle



Dans cette préparation, l'acide sulfurique sert non seulement à faciliter la formation de l'ion nitronium, NO_2^+ , mais aussi à dissoudre le benzoate de méthyle. Dans ces conditions, la nitration est facilitée, même si le groupement ester désactive le noyau aromatique; elle ne requiert pas l'emploi d'acide nitrique fumant.

Question 27.10

Pourquoi le benzoate de méthyle est-il soluble dans l'acide sulfurique concentré ?

$T_{fus} =$

Durée approximative : trois heures

Niveau de difficulté : 2

Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide nitrique : très corrosif, provoque de graves brûlures ; vapeurs toxiques et très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires ;
 - acide sulfurique : très corrosif, provoque de graves brûlures, réaction très exothermique avec l'eau ;
 - nitro-3 benzoate de méthyle : toxique par contact, provoque des irritations graves de la peau et des yeux ;
 - méthanol : très inflammable, toxique par inhalation et ingestion.
- Risques associés à la réaction : exothermicité.

Matières premières

2

- Benzoate de méthyle : 12,0 g
- Acide sulfurique concentré ($\sim 18 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 32 cm^3
- Acide nitrique concentré ($\sim 14 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) : 8 cm^3
- Méthanol : environ 12 cm^3

Mode opératoire

- Introduire 24 cm^3 d'acide sulfurique concentré dans un réacteur de 100 cm^3 équipé d'un agitateur.
- Refroidir à environ 0°C , puis couler $12,0 \text{ g}$ de benzoate de méthyle.
- Refroidir de nouveau à environ 5°C . Additionner en 45 minutes environ, sous vive agitation, un mélange refroidi de 8 cm^3 d'acide sulfurique concentré et de 8 cm^3 d'acide nitrique concentré. Pendant la coulée, maintenir la température entre 5 et 15°C .
- Lorsque tout le réactif a été introduit, continuer l'agitation à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes.
- Couler le mélange réactionnel sur 100 g de glace broyée, en agitant vigoureusement.
- Filtrer sur büchner, laver avec beaucoup d'eau glacée et essorer.
- Recristalliser dans le méthanol.

Analyses et spectres de référence

- Détermination du point de fusion.
- Spectrophotométrie UV (éthanol) : $\lambda_{\text{max}} 219 \text{ nm}$, $\lg \epsilon 4,37$.

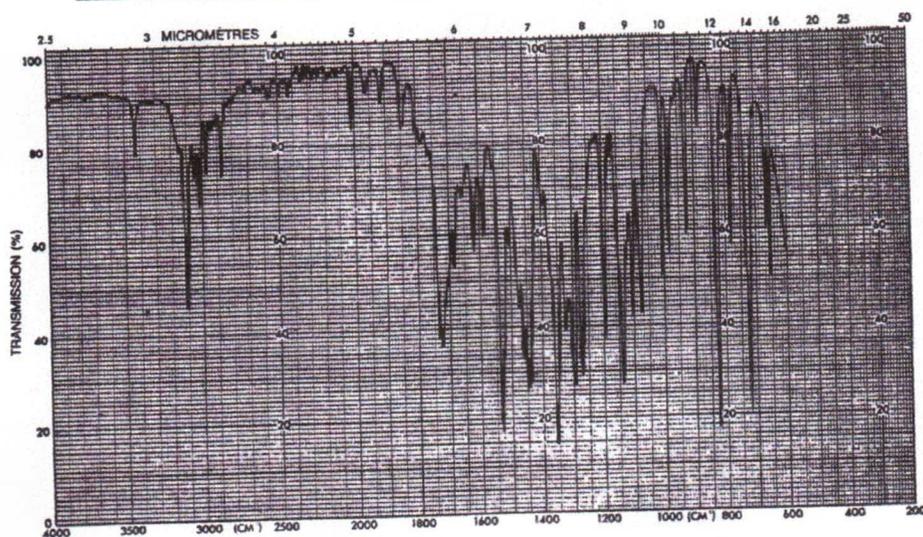


Recristallisation : - solvant (min possible)
 \hookrightarrow si trop pain évap

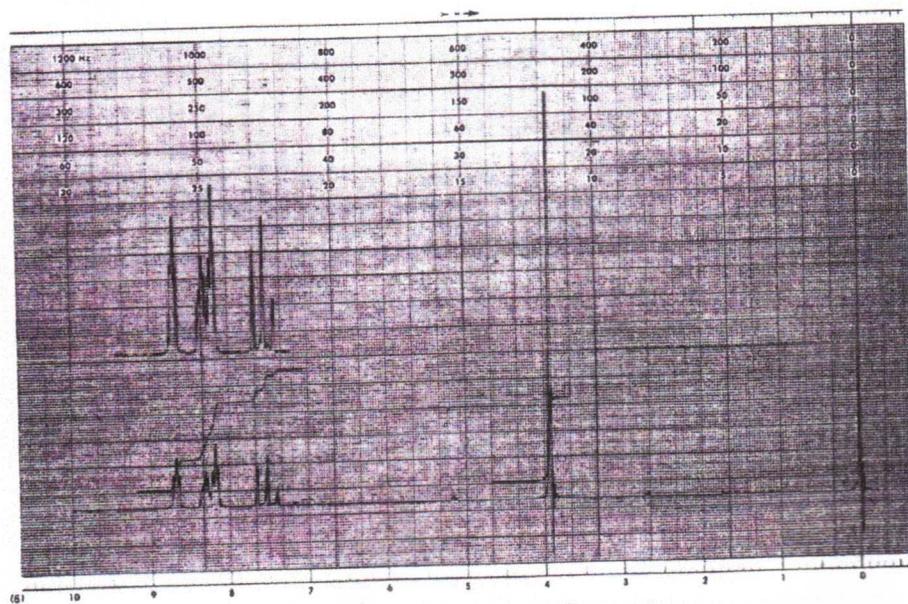
- faire chauffer pt et dissoudre
- t° ambiante
- si recristallise pas \rightarrow eau
 \rightarrow gratter.

Question 27.11

Identifier sur le spectre IR du m-nitrobenzoate de méthyle les bandes d'absorption de la liaison N-O du groupement NO_2 .



Spectre 27.5 Spectre IR du nitro-3 benzoate de méthyle (fondu)



Spectre 27.6 Spectre de RMN du nitro-3 benzoate de méthyle (solution dans CDCl_3)

544 Nitration en série aromatique — chapitre 27

Question 27.12

Identifier sur le spectre de RMN la position des différents groupements. Justifier et expliquer.

Résultats convenables

Un rendement de 70 % en produit de point de fusion conforme à une référence est satisfaisant.