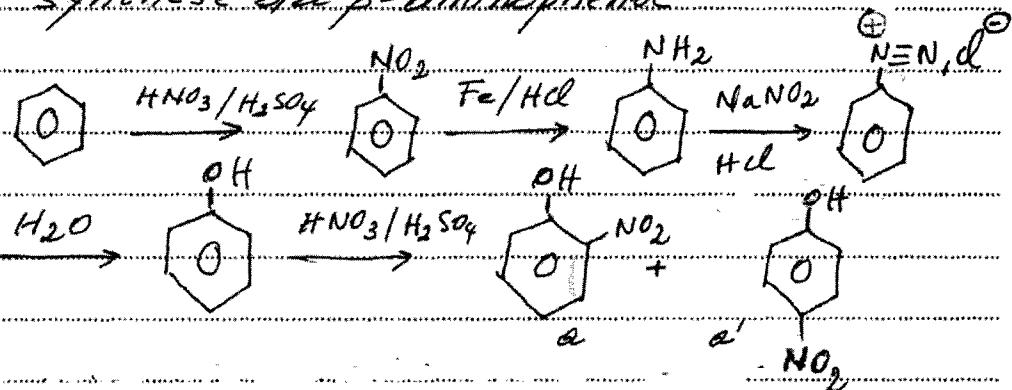


# Corrigé (Examen juin 2013)

Note: / 40

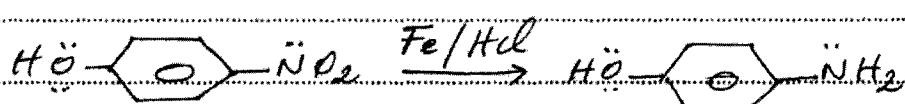
## I) Synthèse d'une amide

### 1) Synthèse du p-aminophénol



(4)

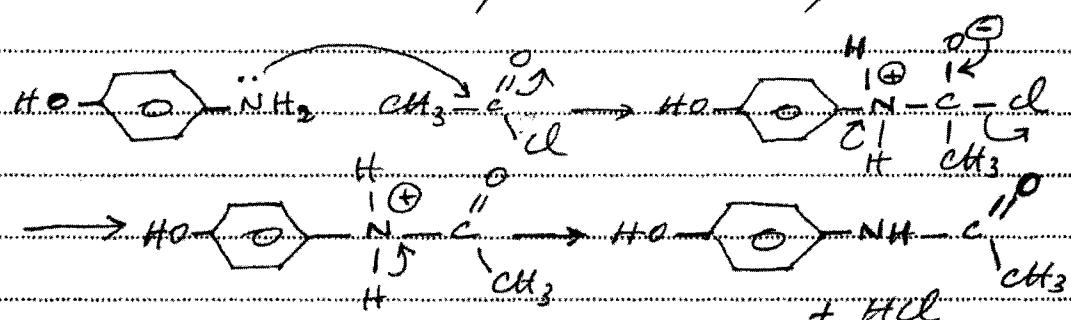
Les isomères formés  $a$  et  $a'$  sont  
réseparables. On isole le para.



Le p-aminophénol est un nucléophile :

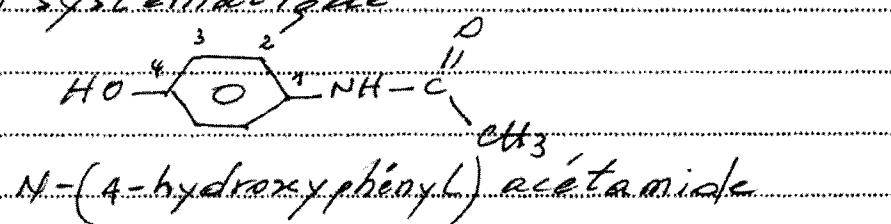


l'azote N est moins électronegatif que l'oxygène, donc il est plus donneur  
autrement dit plus nucléophile.



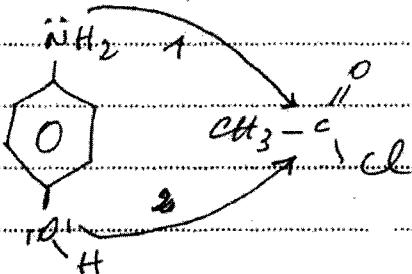
(2)

2) Non systématisée



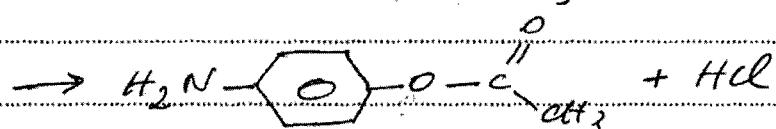
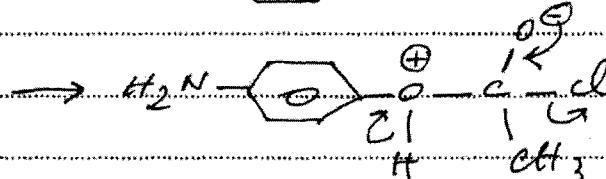
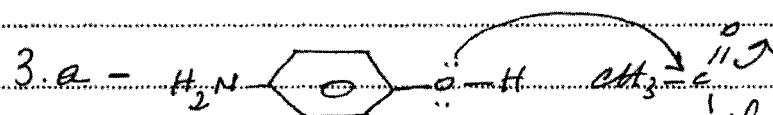
(1)

3) Le produit secondaire est dû à l'attaque du groupement -OH sur le groupe acétyle

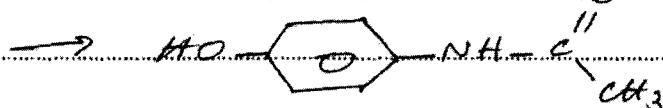
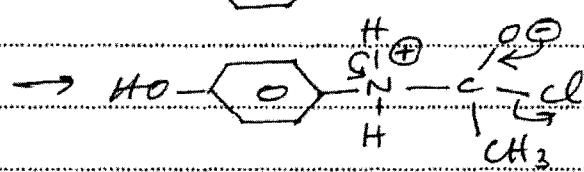
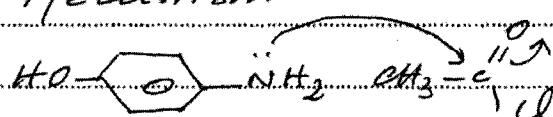


1: c'est la réaction principale qui conduit à la formation du produit majoritaire

2: c'est la réaction secondaire ou parasite qui conduit au produit secondaire



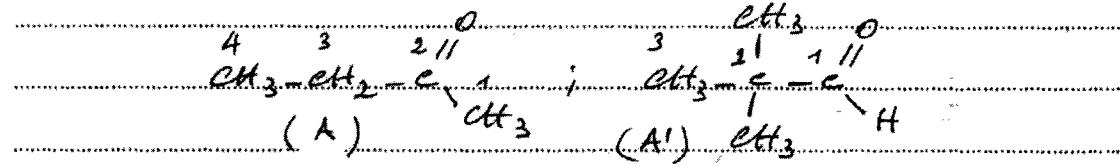
### 3.b - Mécanisme



II) Réactivité des composés carbonylés  
et des dérivés d'acide.

1. Formules semi-développées (A) et (A').

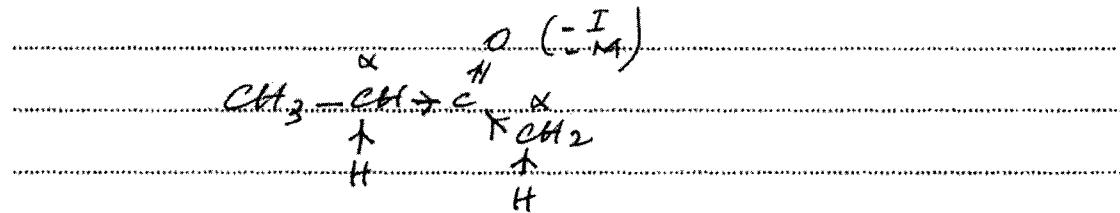
(2)



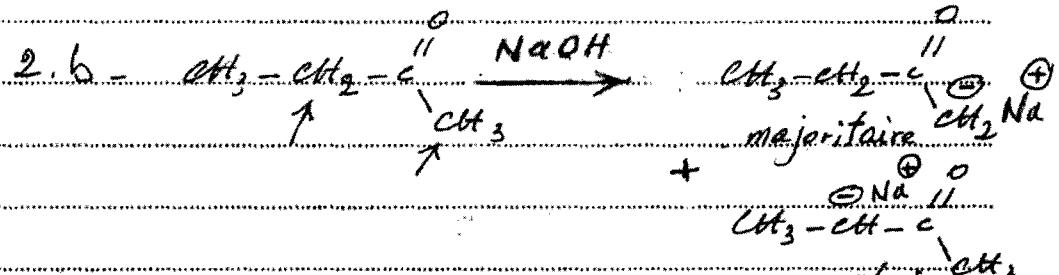
2. Le composé (A) possède un H en position  $\alpha$  du carbonyle.

(3)

2.a - L'atome d'oxygène du groupe carbonyle est attracteur d'électrons et en conséquence la liaison C-H en  $\alpha$  est déficiente en électrons: d'où la mobilité de H en  $\alpha$ .



(2)

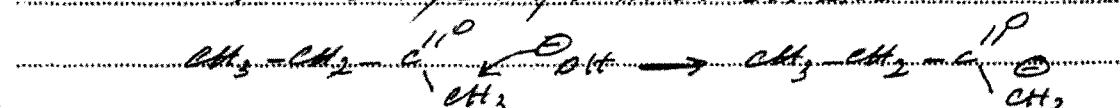


3. Il s'agit d'une réaction de céhalisation minoritaire.

(3)

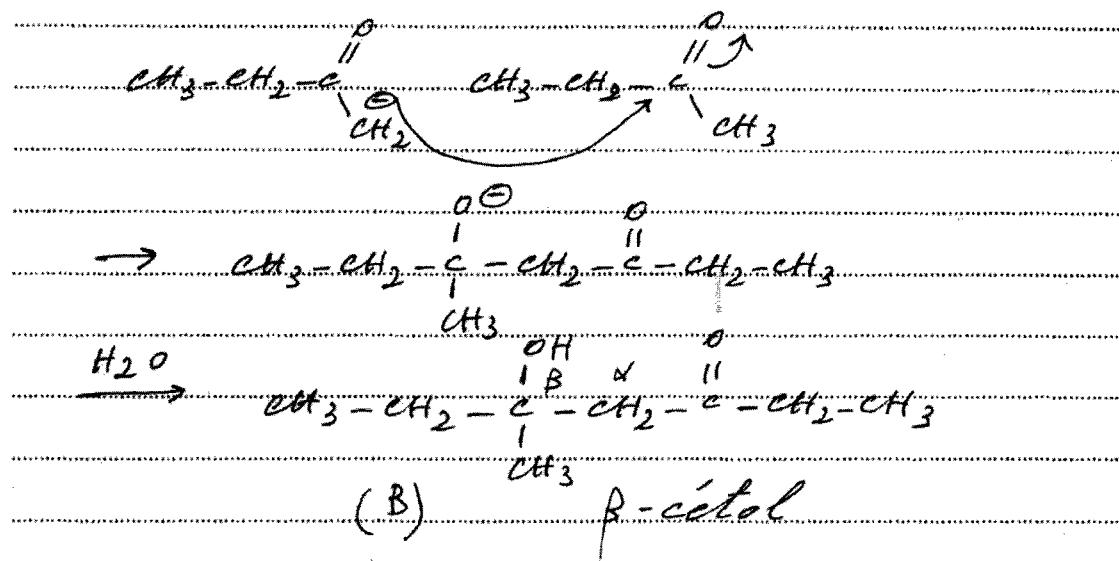
3.a - Mécanisme de la réaction

1<sup>re</sup> étage: formation du carbonate

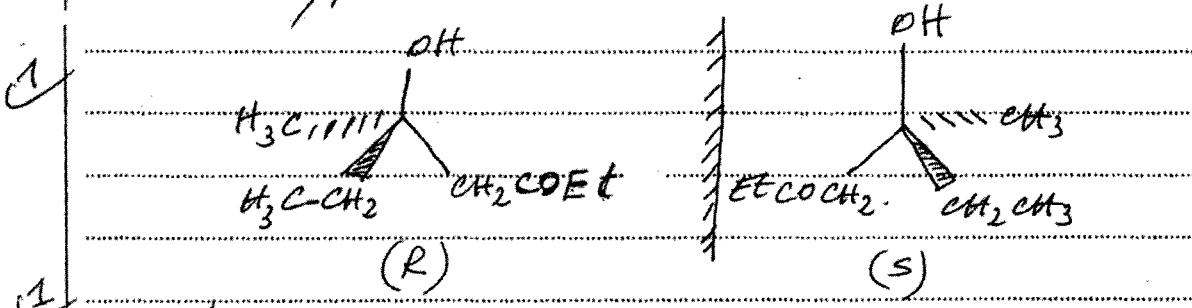


(3)

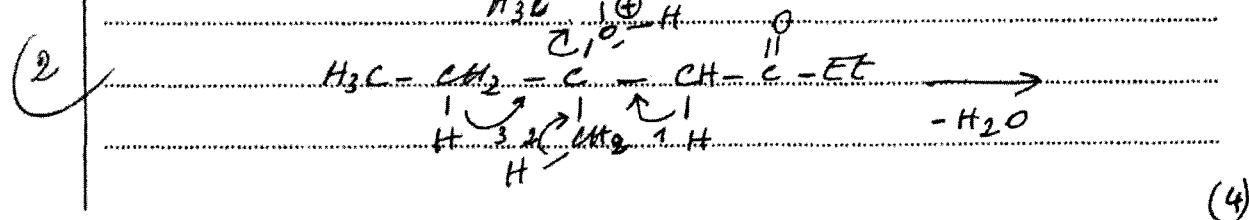
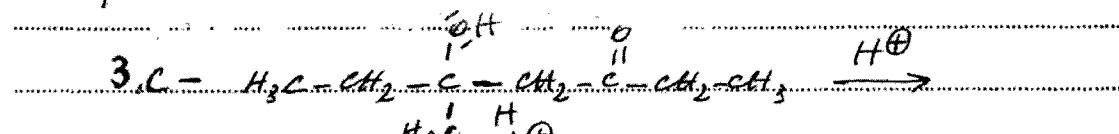
2<sup>e</sup>me étape : condensation du carbonate formé par la 2<sup>e</sup>me molécule de (A)

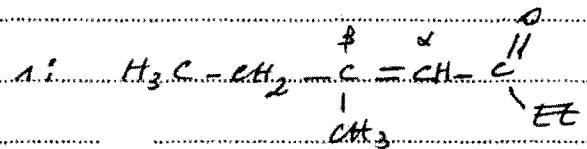


3.6 - Le composé B présente un carbone asymétrique, il possède deux p-ériesomères qui sont des isomères de configuration de type R et S.

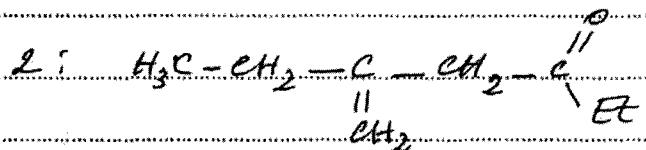


(5R)/(5S)-5-hydroxy-5-méthylheptan-3-one

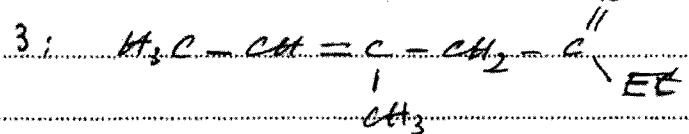




(C) : système  $\alpha,\beta$ -éthylenique stable



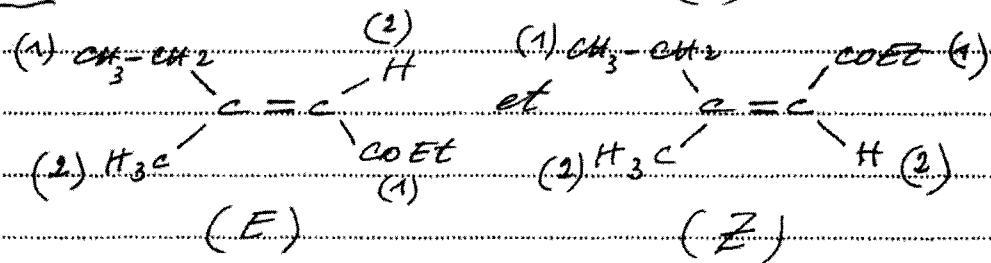
(C') : pas de conjugaison, composé instable



(C'') : idem

### 3.d - Les stéréoisomères de (C) :

(2)



Le stéréoisomère E est le plus stable

4- (A) possède un H en  $\alpha$  du  $\text{C}=\text{O}$   
 (A') ne possède pas de H en  $\alpha$  du  $\text{C}=\text{O}$

(3)

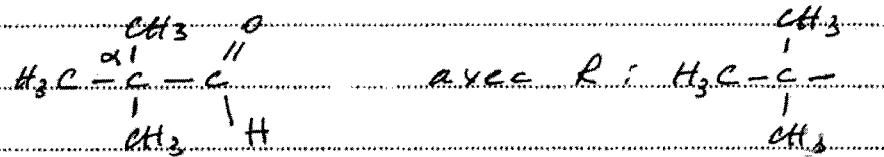
4.a - En milieu basique, le composé (A) subit une réaction de cétolisation par contre (A') subit une réaction de type Cannizzaro

Dans le cas de (A) NaOH joue le rôle d'une base, par contre dans le

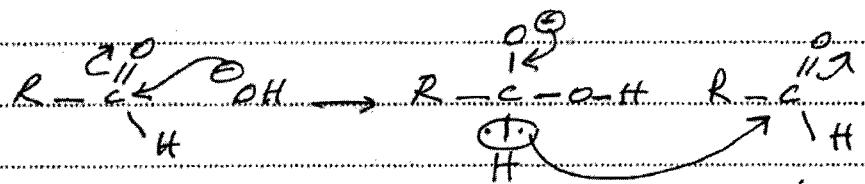
(5)

cas de (A'), NaOH joue le rôle d'un nucléophile.

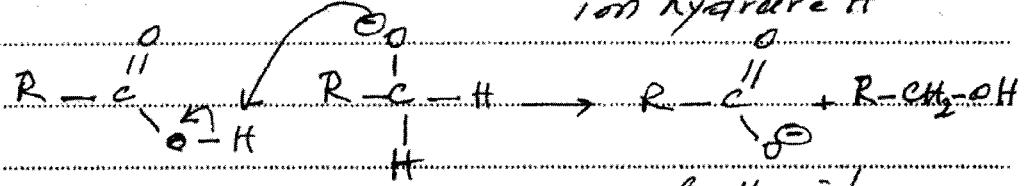
### A.b - Mécanisme



(3)



migration d'un ion hydrogène  $\text{H}^{\oplus}$



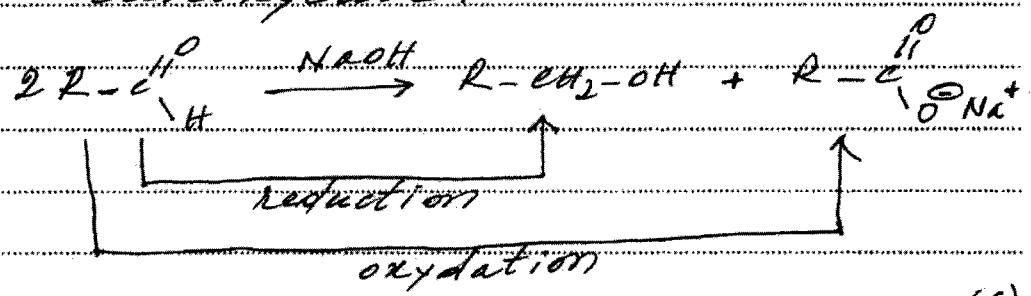
pel d'acide  
(D) (E)

D : 2,2-diméthylpropanoate de potassium

E : 2,2-diméthylpropanol

(2)

A.c - cette réaction est dite de dismutation  
c'est à dire l'aldehyde (A') joue un double rôle : celui d'oxydant qui se réduit en alcool et celui du réducteur qui s'oxyde en ion carboxylate.

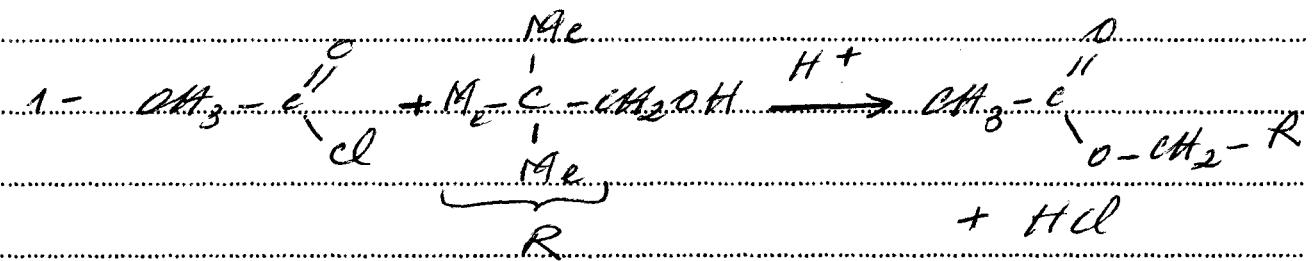


réduction

oxydation

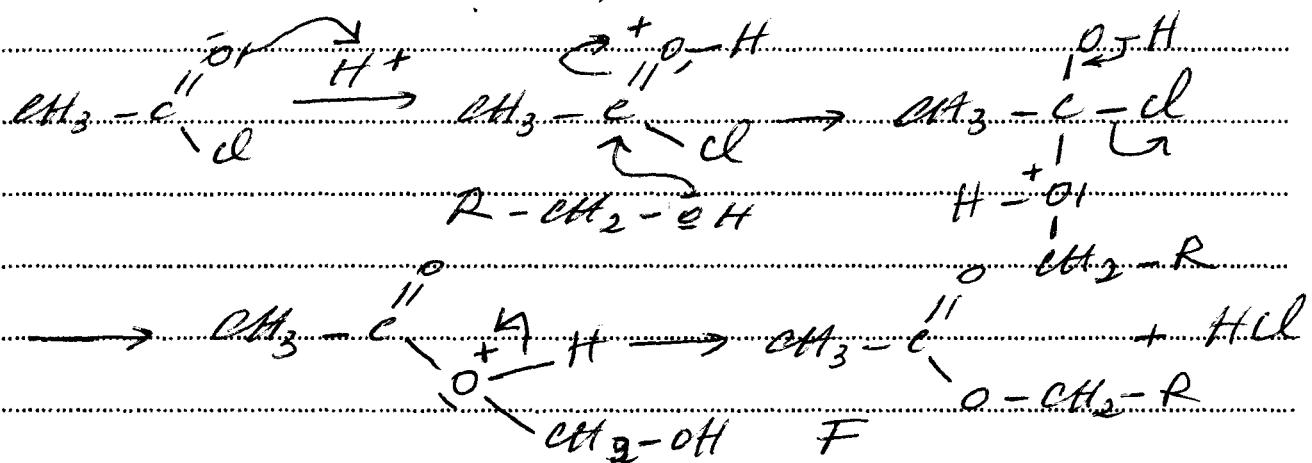
(6)

3) Il s'agit d'une réaction d'estérification du chlorure d'acide.

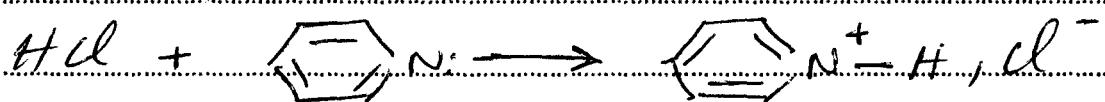


Mécanisme:

La réaction peut avoir lieu sans catalyse acide car le chlorure d'acide est suffisamment réactif.



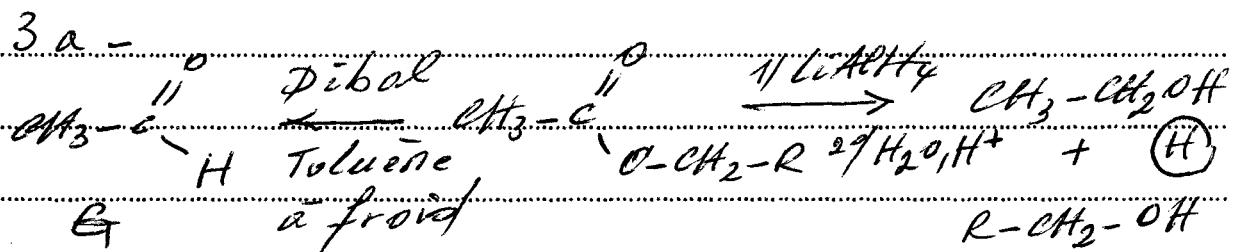
HCl formé est piégé par la pyridine



2- Caractéristiques de la réaction

- Réaction rapide et totale.

3/ Réactivité de l'ester F

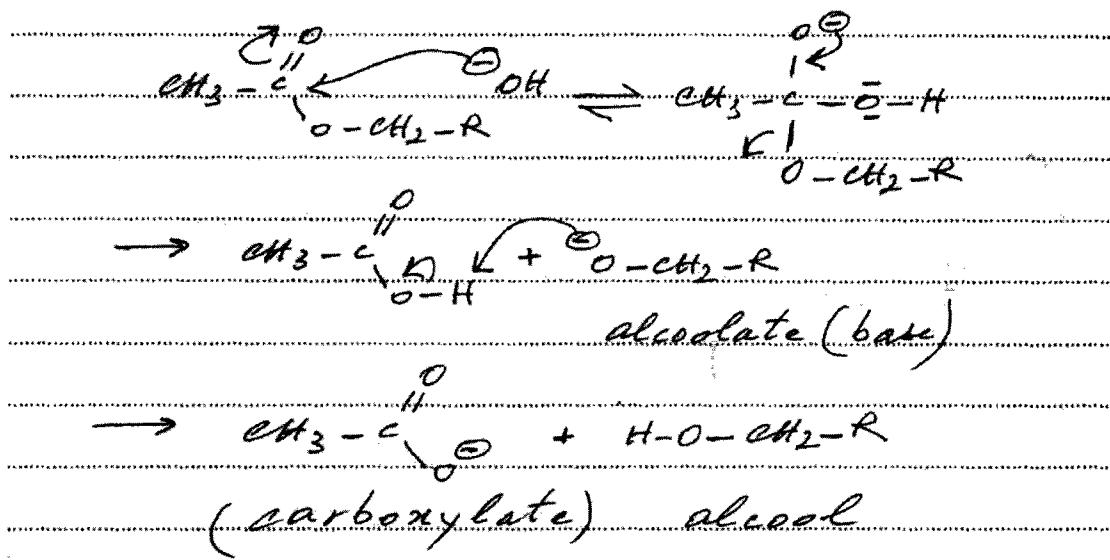


(7)

(H)

3b-Mécanisme

(2)



(8)