

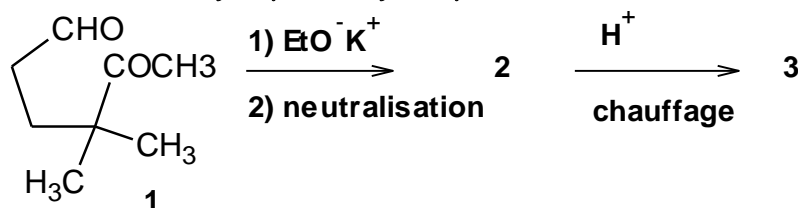
Epreuve de chimie organique (SMC4)

**NB :** - Numéroté vos réponses en respectant la numérotation des questions  
 - IL sera tenu compte dans la notation de la présentation de la copie

I) Questions de cours :

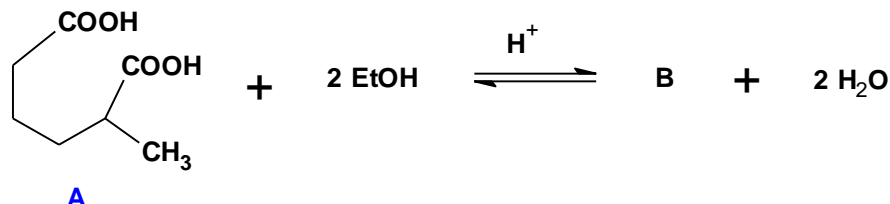
- 1- l'hydrolyse acide des nitriles est considérée comme l'une des méthodes de synthèse des acides carboxyliques. Expliquer ce résultat par un mécanisme.  
 2- Expliquer pourquoi Les amides sont peu réactifs vis-à-vis des nucléophiles.

II) En présence uniquement de la base forte  $\text{EtO}^-\text{K}^+$ , le composé 1 conduit, après neutralisation en fin de réaction, au produit 2. Ce dernier, chauffé légèrement en milieu acide fournit la cétone cyclique éthylénique 3.

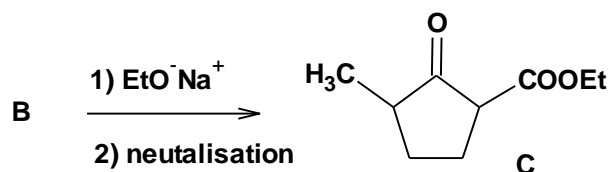


- 1) Nommer le composé 1 :
- 2) Ecrire le mécanisme détaillé de la transformation de 1 en 2 et préciser de quelle réaction il s'agit ?
- 3) Le composé 2 formé présente-t-il une activité optique ? Justifier votre réponse.
- 4) Expliciter le mécanisme détaillé du passage de 2 à 3 et préciser la nature de la réaction
- 5) Action du bromure de méthylmagnésium, suivie d'une hydrolyse acide, sur 3 conduit à un mélange de deux produits 4 et 5. Expliciter les mécanismes de formation de ces produits

III) Le diacide A réagit avec l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide conduit à la formation de B.



- 1) Donner la structure du produit **B** formé et le nommer.
- 2) En utilisant pour **A** l'écriture simplifiée  $R\text{-COOH}$ , écrire le mécanisme détaillé du passage de **A** à **B**.
- 3) Préciser les caractéristiques de la transformation de **A** en **B**.
- 4) Proposer une réaction alternative pour augmenter le rendement en **B** en justifiant brièvement votre réponse.
- 5) L'action de l'éthylate de sodium  $\text{EtO}^-\text{Na}^+$  sur le produit **B** conduit, après neutralisation, au  $\beta$ -cétoester **C**.

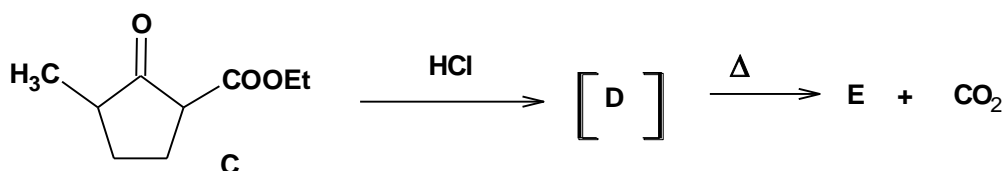


5a) Nommer le composé **C** :

5b) Ecrire le mécanisme détaillé de la transformation de **B** en **C**.

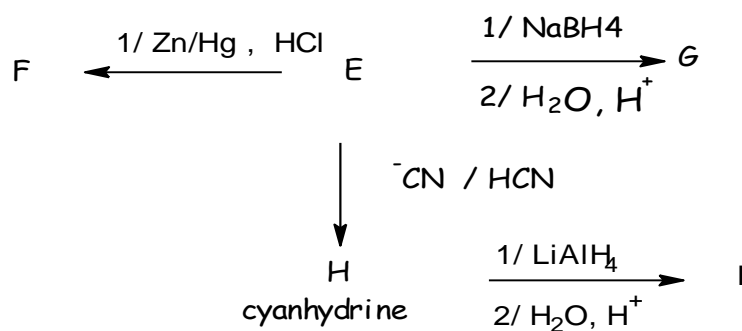
5c) De quelle réaction s'agit-il ?

- 6) Le composé **C**, mis en présence d' $\text{HCl}$  (6M) en excès, conduit à un intermédiaire **D**, qui, par simple chauffage, conduit à **E**.



6a) Donner les structures de **D** et de **E**. tout en précisant la nature des transformations **C** à **D** et **D** à **E**. Nommer les composés **D** et **E**.

6b) Réactivité de la cétone **E** : identifier les structures **F**, **G**, **H** et **I**.

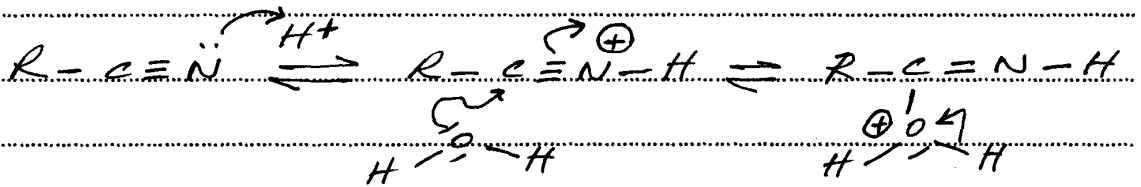


=====

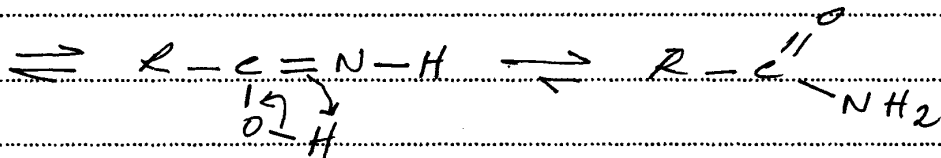
*Bonne chance*

1) Question de cours

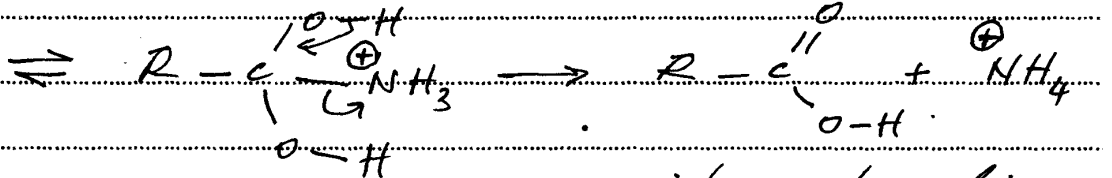
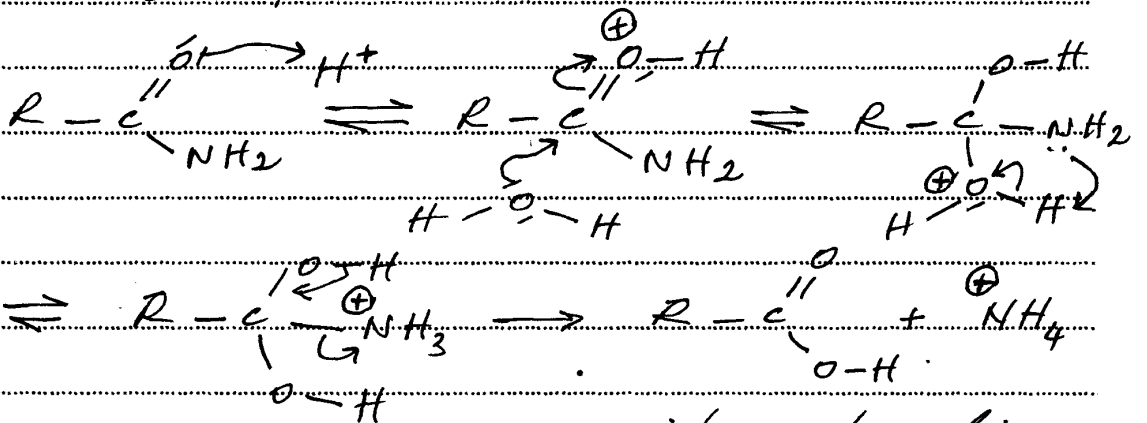
1/ hydrolyse des nitrites en milieu acide



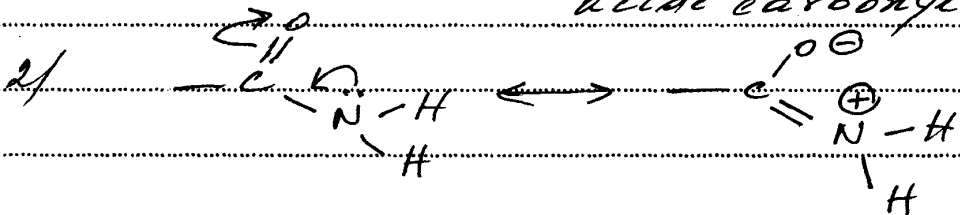
13



si R est aliphatique la réaction se poursuit



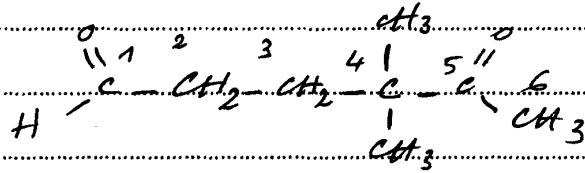
acide carboxylique



12

L'effet attracteur du  $C=O$  induit la delocalisation du doublet libre de  $-N-$  qui est donneur par effet +M. Cette delocalisation du doublet compense la déficience en électrons au niveau de C du groupement  $C=O$  ce qui diminue sa réactivité vis-à-vis/  $Nu^\ominus$ .

II.)

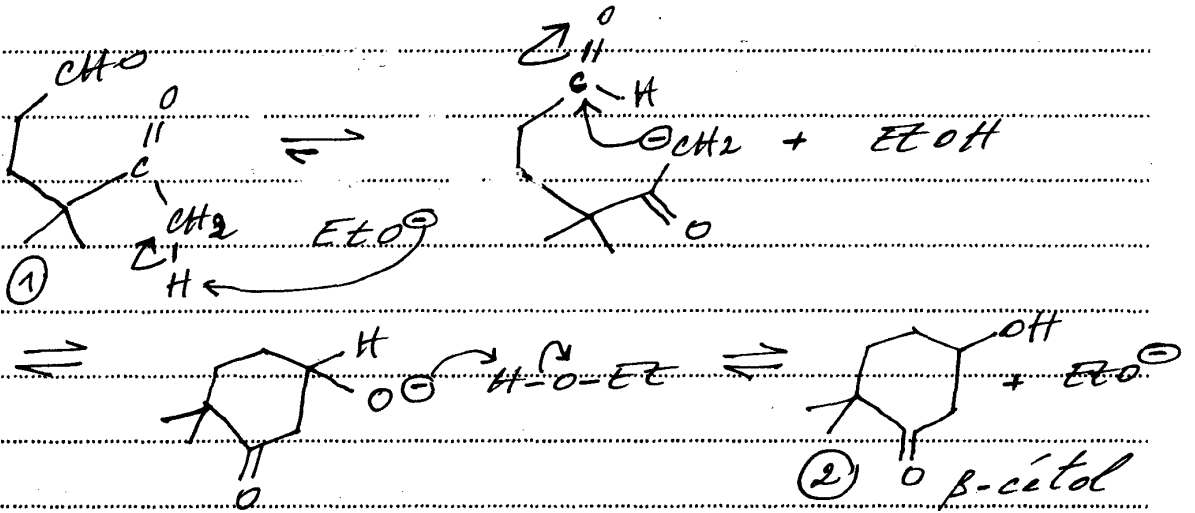


11

4,4-diméthyl-5-oxohexanal

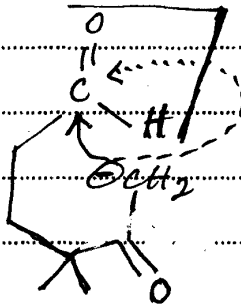
2 Il s'agit d'une condensation mixte intramoléculaire.

13



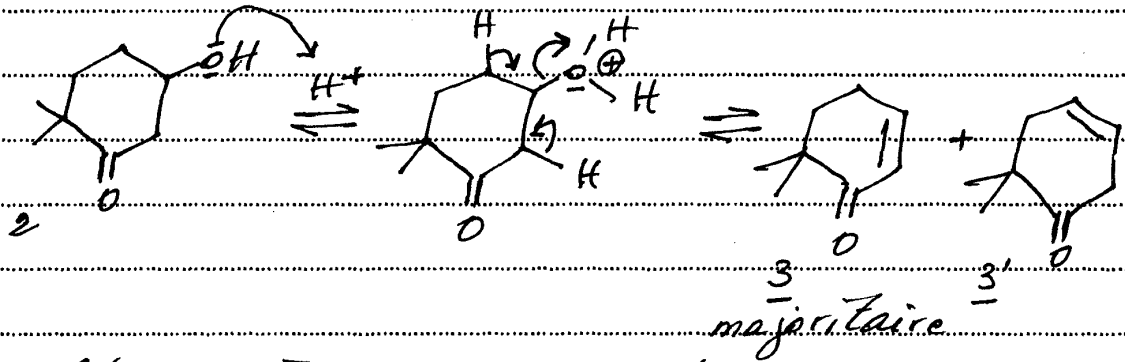
3) Le composé 2 ne possède pas d'activité optique car l'attaque du carbanion s'effectue de part et d'autre du plan du groupement carbonyle ce qui conduit à la formation d'un mélange racémique : 50% R + 50% S.

12



4) Le passage de 2 à 3 : il s'agit d'une réaction de déshydratation en milieu acide du  $\beta$ -céto 2.

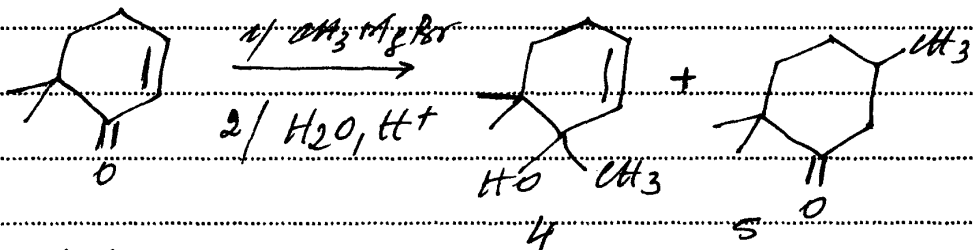
②



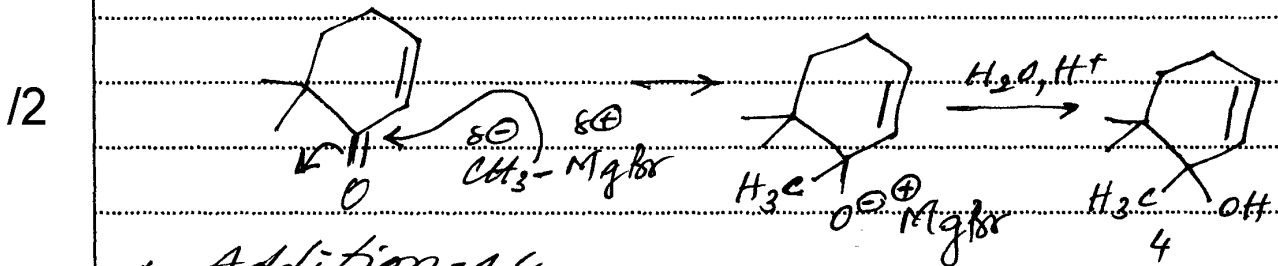
13

L'isomère 3 est majoritaire à cause de la stabilité assurée par la conjugaison (système conjugué)  
 3: composé de type cétone  $\alpha,\beta$ -éthylénique

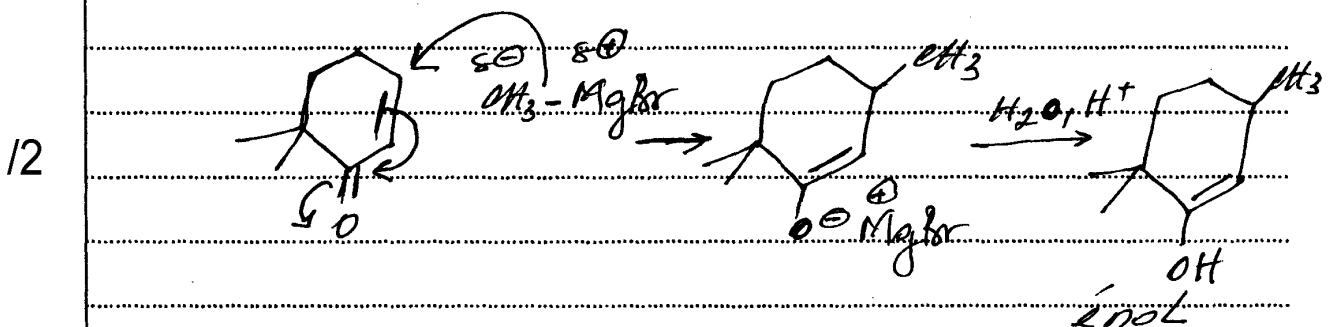
5) Action d'un organo-magnésien sur un système  $\alpha,\beta$ -éthylénique



\* Addition-1,2

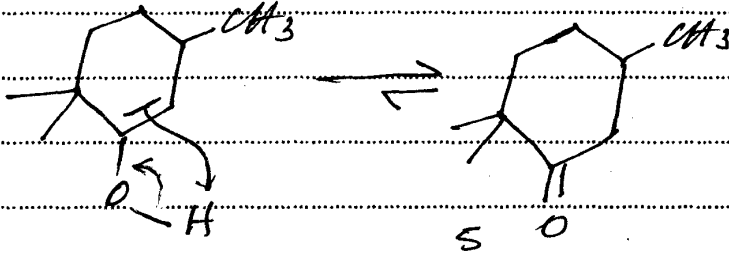


\* Addition-1,4

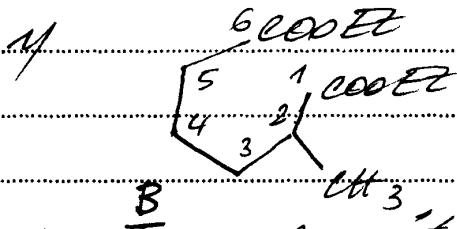


(3)

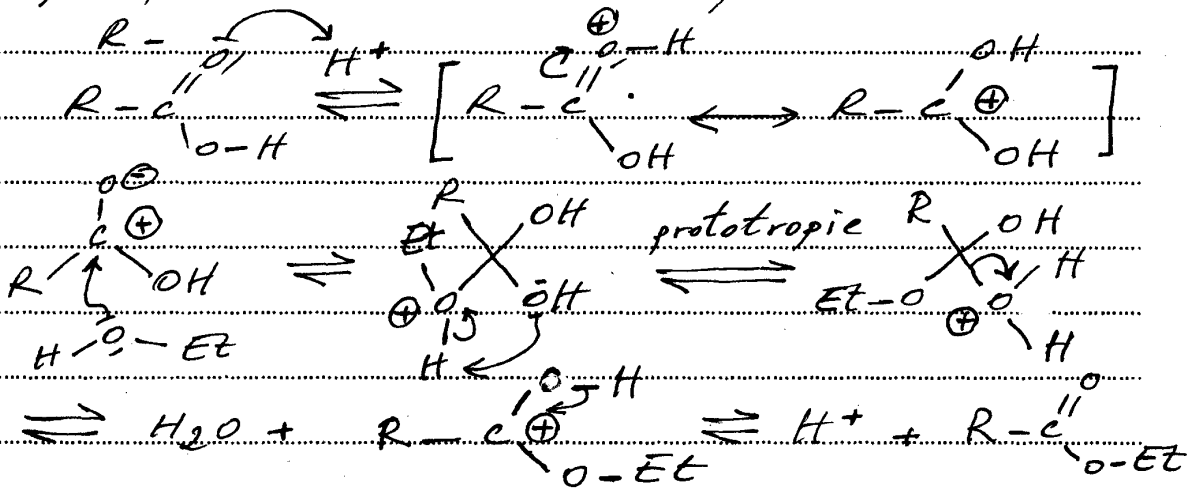
L'énol se tautomerise en cétone :  
tautomérie céto-énolique



III) Passage de A à B : il s'agit d'une réaction d'estérification d'un diacide.



2) Mécanisme d'estérification



3) Les caractéristiques de la réaction d'estérification sont :  
athermique, réversible, limitée

12

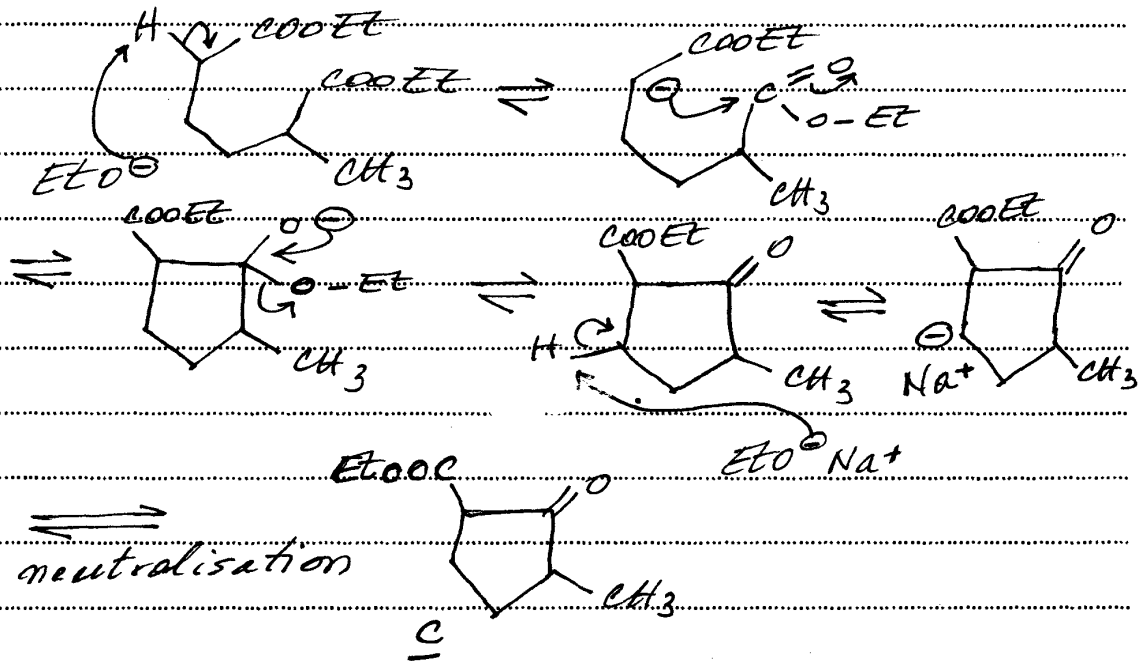
4) Reaction alternative: remplacement de l'acide carboxylique par un dérivé d'acide: chlorure d'acide ou anhydride d'acide. Ces dérivés sont plus réactifs que l'acide carboxylique.

11

5) 5a) 3-méthyl-2-oxocyclopentane carboxylate d'éthyle

5b) Mécanisme

12



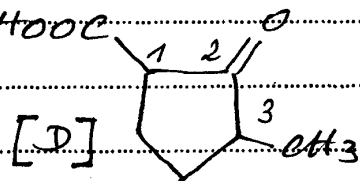
11

5c) Il s'agit de la réaction de Dieckmann

13

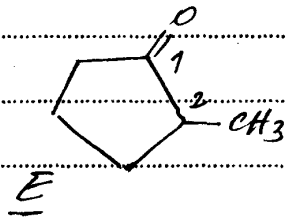
6) Passage de C $\alpha$  D: hydrolyse acide de l'ester. D est alors un acide carboxylique:

Acide 3-méthyl-2-oxocyclopentane-carboxylique



Le passage de [D] à E : décarboxylation de l'acide carboxylique D

13



2-méthylcyclopentanone

6b) Réactivité de la cétone E

14

