

Problème de Chimie Organique

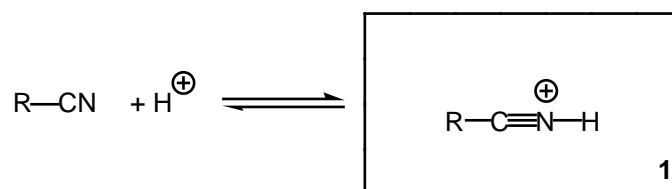
I. Dans toute cette partie, on examinera la réactivité des nitriles de formule générale RCN.

A. Hydrolyse d'un nitrile

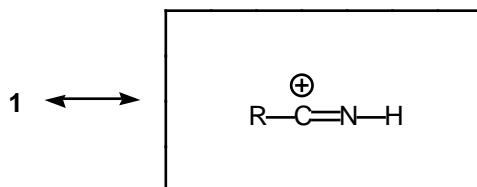
1) Ecrire la formule de Lewis d'un nitrile RCN. Quelle est l'hybridation du carbone? Quelle est la géométrie de la fonction RCN?

Formule de Lewis: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Hybridation: sp	Géométrie: linéaire
--	------------------------	----------------------------

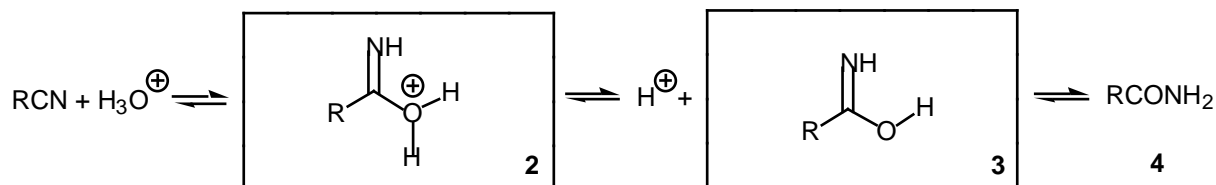
2) En déduire l'espèce obtenue **1** à partir d'un nitrile en milieu acide :



3) Cette forme est stabilisée par mésomérie. Ecrire la forme limite de résonance correspondante:



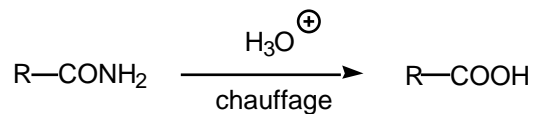
4) Un nitrile RCN, mis en milieu acide aqueux, réagit avec l'eau pour fournir une espèce **2**, puis **3**. Le composé **3** se réarrange un amide **4**. Donner la structure des composés **2** et **3**.



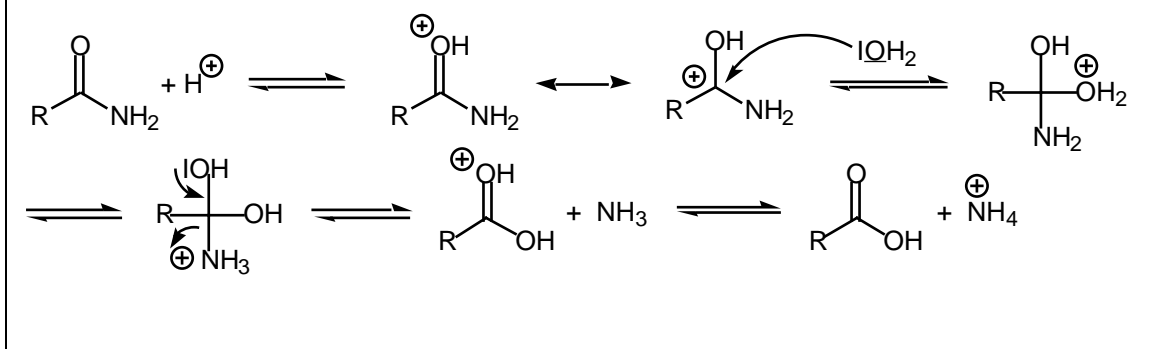
Tautomérie

5) Quel est le nom de l'équilibre entre **3** et l'amide **4** ?

6) Lorsqu'on prolonge la réaction en chauffant, l'amide résultant est hydrolysée en acide carboxylique. Donner le mécanisme de cette réaction.

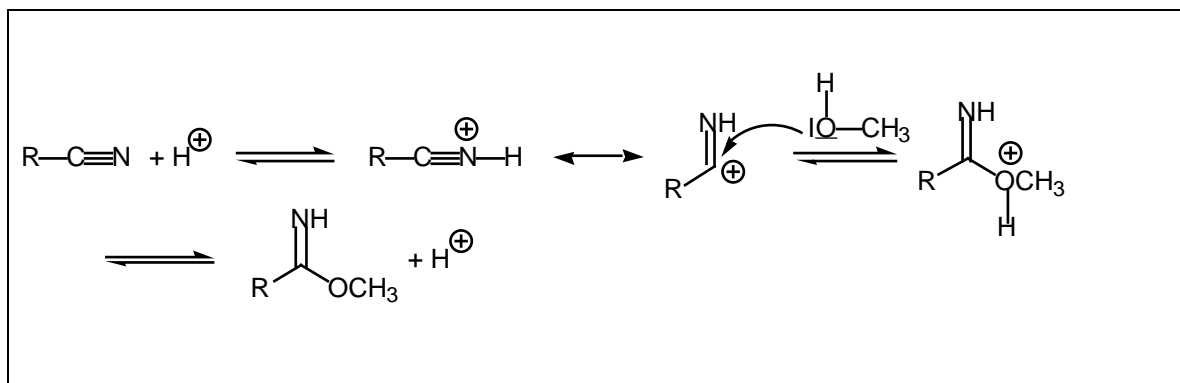
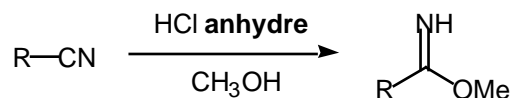


Mécanisme:

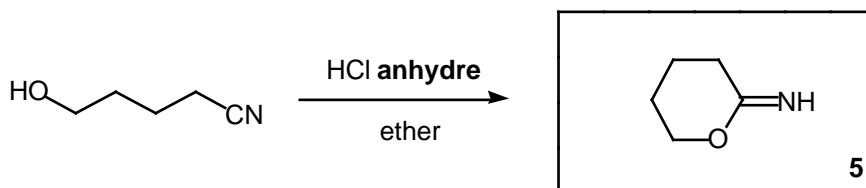


B. Alcoolyse d'un nitrile.

7) Un nitrile réagit avec de l'éthanol en milieu acide **anhydre** pour fournir un iminoether. Quel est le mécanisme de cette réaction?

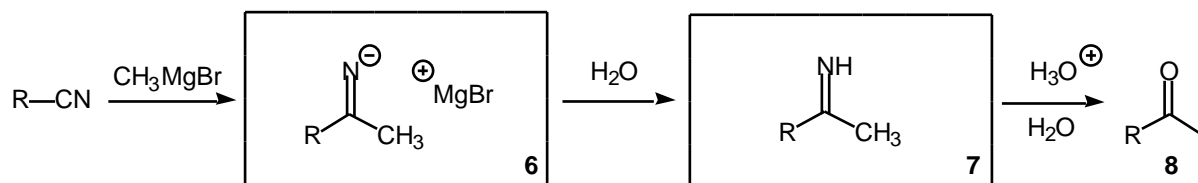


8) En déduire le composé **5** obtenu lors de la réaction suivante:

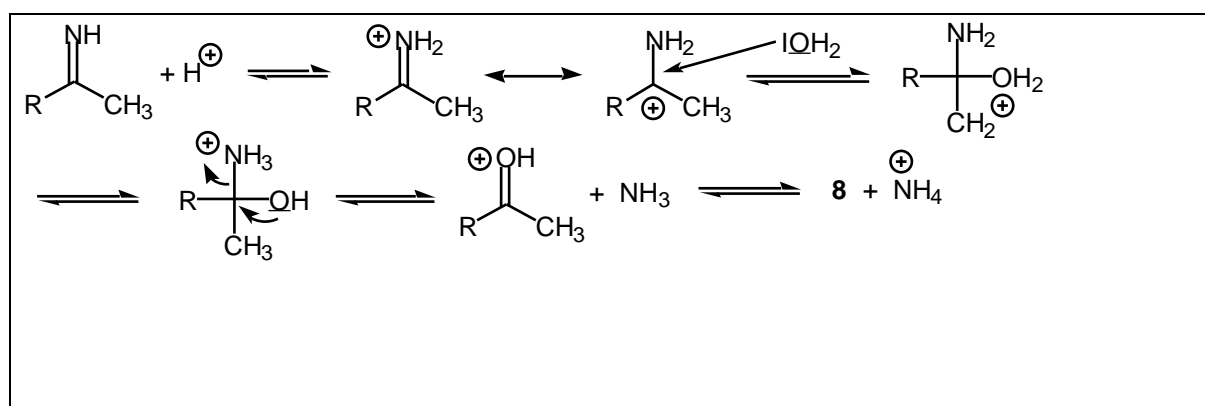


C. Réaction d'un nitrile avec un organomagnésien.

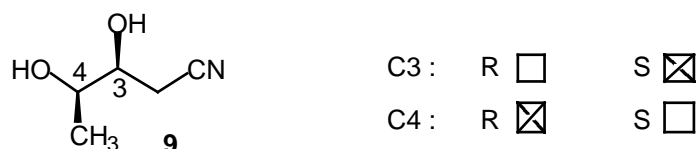
9) La réaction d'un nitrile RCN avec le bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr fournit un sel intermédiaire **6** qui, après hydrolyse, fournit un composé **7**. Ce dernier, en présence d'eau en large excès et en milieu acide, fournit la cétone **8**. Donner la structure des composés **6** et **7**.



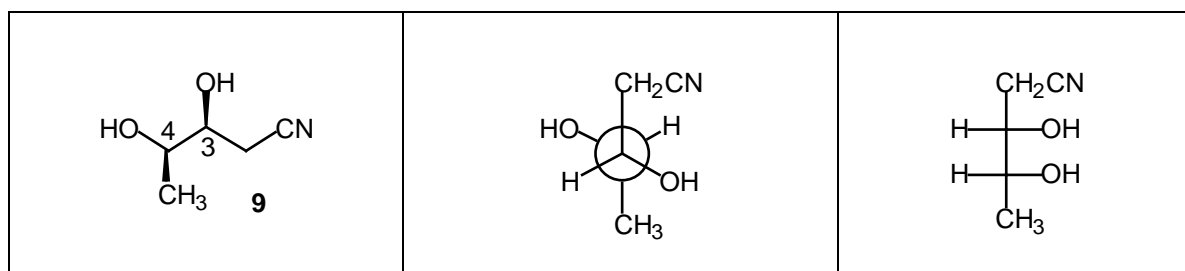
10) Quel est le mécanisme de la transformation de **7** en **8** ?



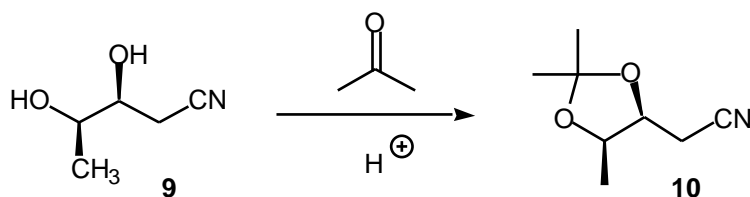
11) On considère le composé **9** *énantiomériquement pur* représenté ci-dessous. Donner la configuration absolue des deux carbones asymétriques C3 et C4 en cochant les cases correspondantes (ne donner qu'une seule réponse par carbone).



12) Représenter le composé **9** en projection de Newman et de Fischer en complétant les dessins ci-dessous:



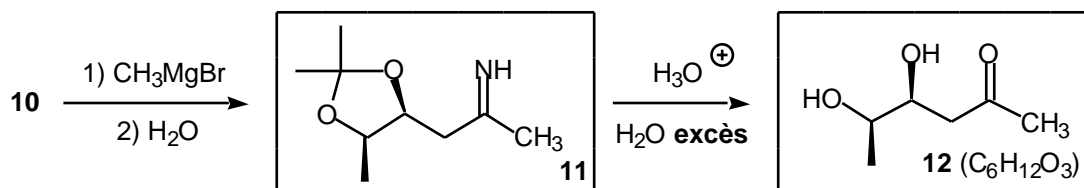
13) Le composé **9** est transformé en **10** de la manière suivante:



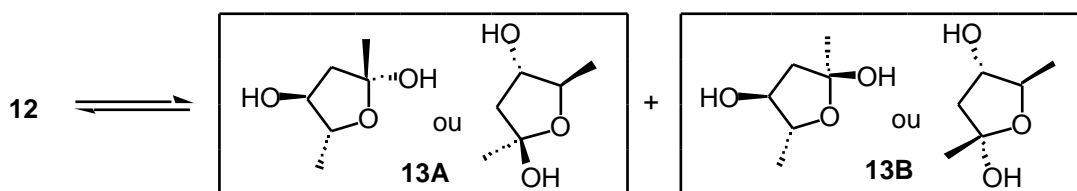
Quelles sont les conditions pour obtenir **10** avec un bon rendement? Justifiez succinctement votre réponse.

La réaction cétone + diol = acétal + eau est **un équilibre**. Pour le déplacer dans le sens de la formation de l'acétal, il faut donc **mettre de l'acétone en excès** ou(et) **enlever l'eau au fur et à mesure de sa formation**.

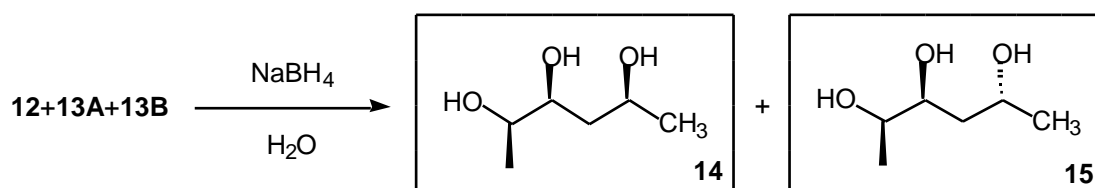
14) Le composé **10** est soumis aux réactions ci-dessous. La réaction du bromure de méthylmagnésium avec la fonction nitrile de **10** fournit, après hydrolyse, le composé **11**. Celui-ci, après hydrolyse acide en présence d'un large excès d'eau, donne le composé **12** de formule brute $C_6H_{12}O_3$. Donner les structures de **11** et **12**.



15) En présence d'acide, le composé **12** est en équilibre avec deux composés cycliques anomères **13A** et **13B**. Donner leur structure en complétant les dessins ci-dessous.



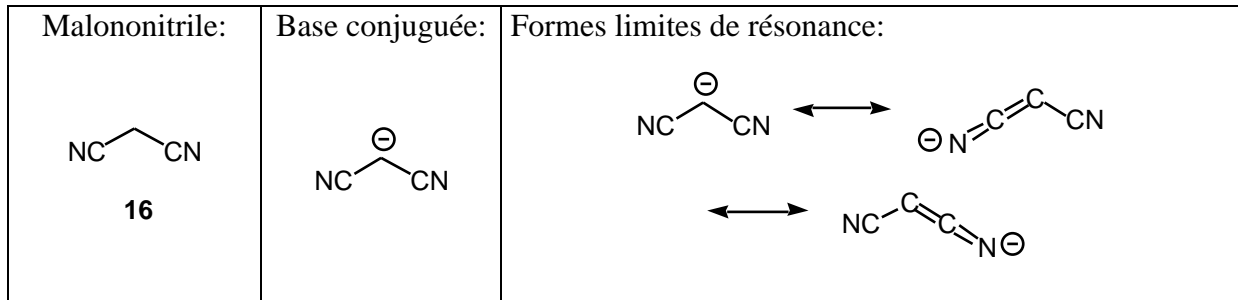
16) Le mélange **12+13A+13B** est traité par $NaBH_4$ dans l'eau pour fournir un mélange de deux produits **14** et **15**. Donner leur structure.



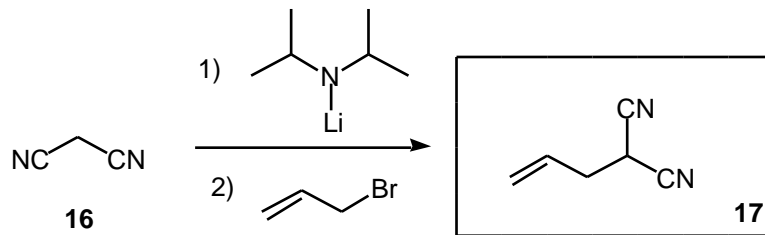
17) Quelle est la relation liant ces deux composés **14** et **15** ?

D. Réactions du malononitrile

18) Le malononitrile **16** est un acide dont le pK_A est 11. Représenter sa base conjuguée. Justifier sa stabilité en représentant ses formes limite de résonance.



19) Le malononitrile **16** est engagé dans la réaction suivante. Donner la structure du composé **17** obtenu.



20) Le composé **17** résultant est soumis à une hydrolyse acide (cf partie A) pour donner un composé intermédiaire **18**. Celui-ci se transforme spontanément en composé **19** avec dégagement d'un gaz. Donner la structure du composé **18**, **19** ainsi que la formule du gaz dégagé.

