

## Problème de Chimie Organique

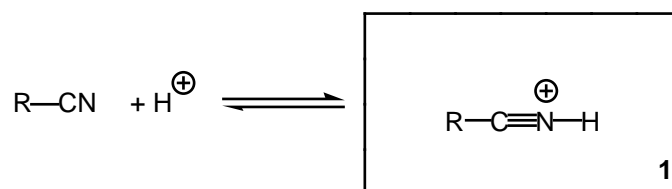
I. Dans toute cette partie, on examinera la réactivité des nitriles de formule générale RCN.

### A. Hydrolyse d'un nitrile

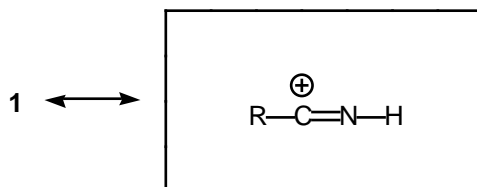
1) Ecrire la formule de Lewis d'un nitrile RCN. Quelle est l'hybridation du carbone? Quelle est la géométrie de la fonction RCN?

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

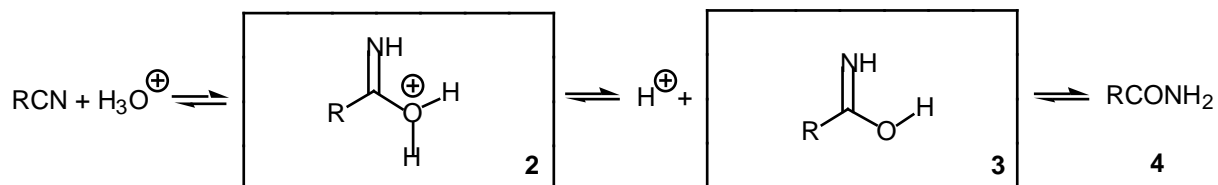
2) En déduire l'espèce obtenue **1** à partir d'un nitrile en milieu acide :



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



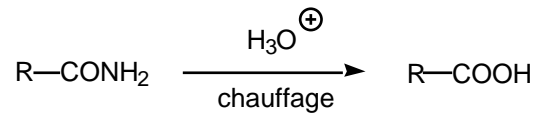
4) Un nitrile RCN, mis en milieu acide aqueux, réagit avec l'eau pour fournir une espèce **2**, puis **3**. Le composé **3** se réarrange un amide **4**. Donner la structure des composés **2** et **3**.



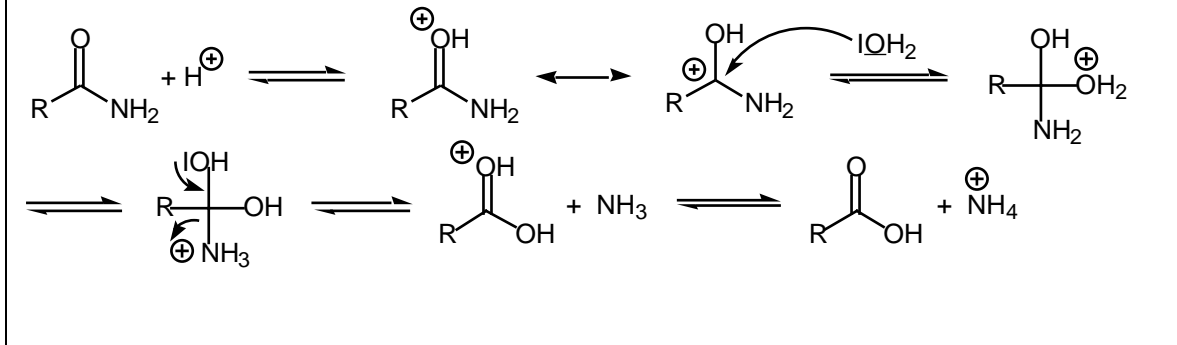
Tautomérie

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.

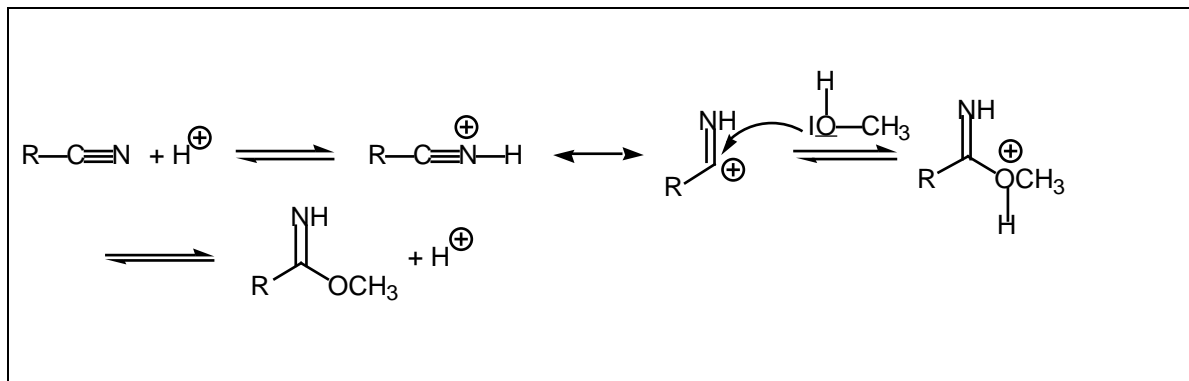
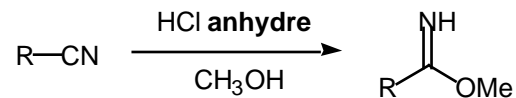


Mécanisme:

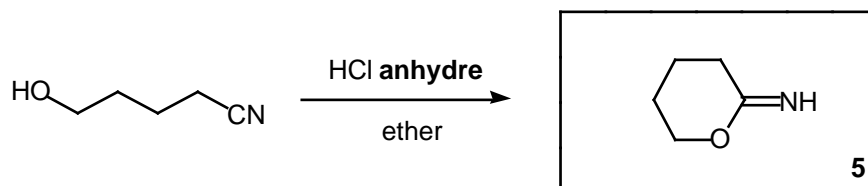


### B. Alcoololyse d'un nitrile.

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

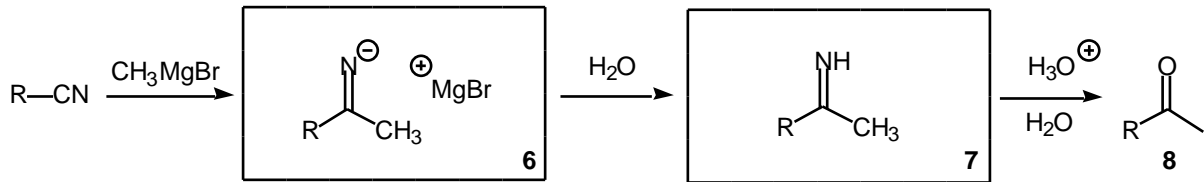


8) En déduire le composé **5** obtenu lors de la réaction suivante:

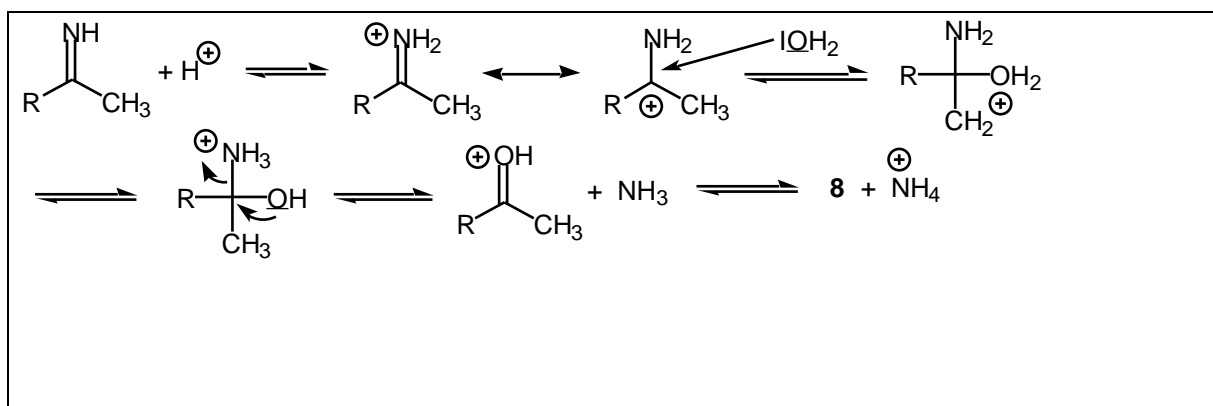


### C. Réaction d'un nitrile avec un organomagnésien.

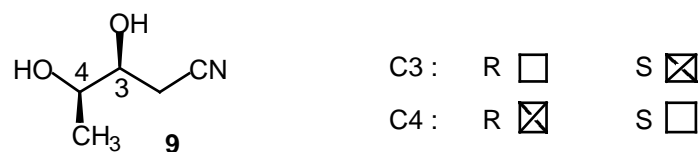
9) La réaction d'un nitrile RCN avec le bromure de méthylmagnésium  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  fournit un sel intermédiaire **6** qui, après hydrolyse, fournit un composé **7**. Ce dernier, en présence d'eau en large excès et en milieu acide, fournit la cétone **8**. Donner la structure des composés **6** et **7**.



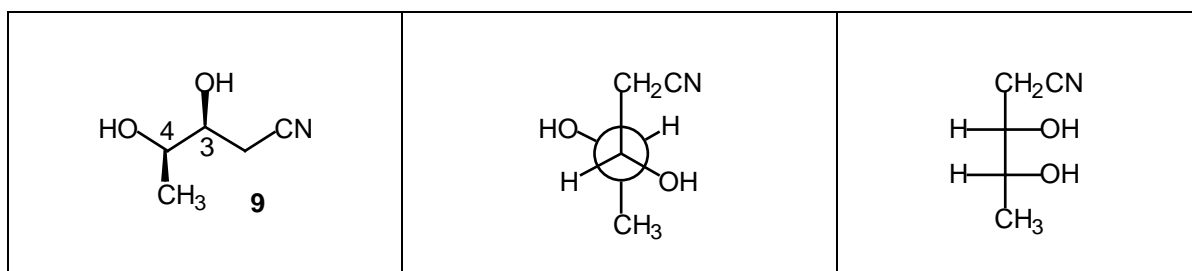
10) Quel est le mécanisme de la transformation de **7** en **8** ?



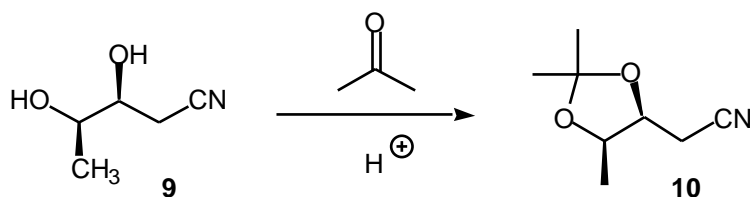
11) On considère le composé **9** *énantiomériquement pur* représenté ci-dessous. Donner la configuration absolue des deux carbones asymétriques C3 et C4 en cochant les cases correspondantes (ne donner qu'une seule réponse par carbone).



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



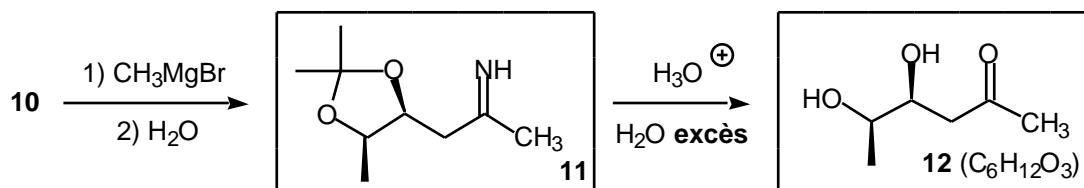
13) Le composé **9** est transformé en **10** de la manière suivante:



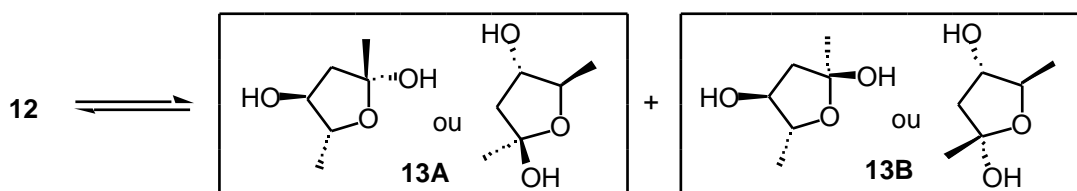
Quelles sont les conditions pour obtenir **10** avec un bon rendement? Justifiez succinctement votre réponse.

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**.

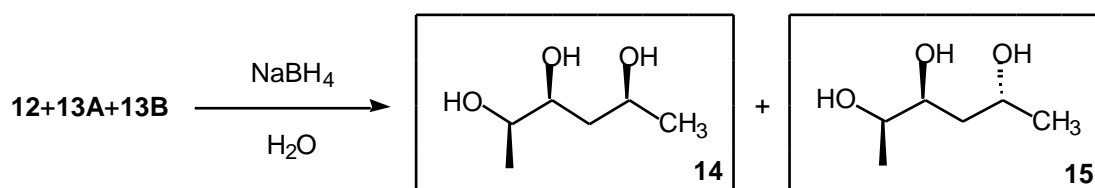
14) Le composé **10** est soumis aux réactions ci-dessous. La réaction du bromure de méthylmagnésium avec la fonction nitrile de **10** fournit, après hydrolyse, le composé **11**. Celui-ci, après hydrolyse acide en présence d'un large excès d'eau, donne le composé **12** de formule brute  $C_6H_{12}O_3$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



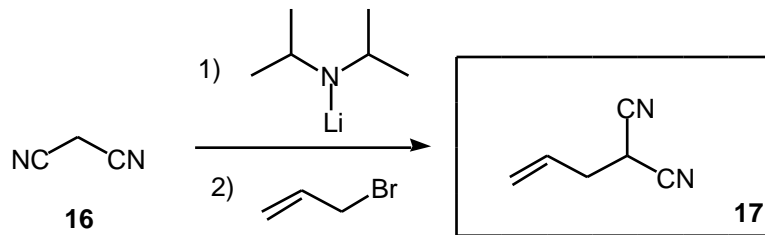
17) Quelle est la relation liant ces deux composés **14** et **15** ?

### 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.

