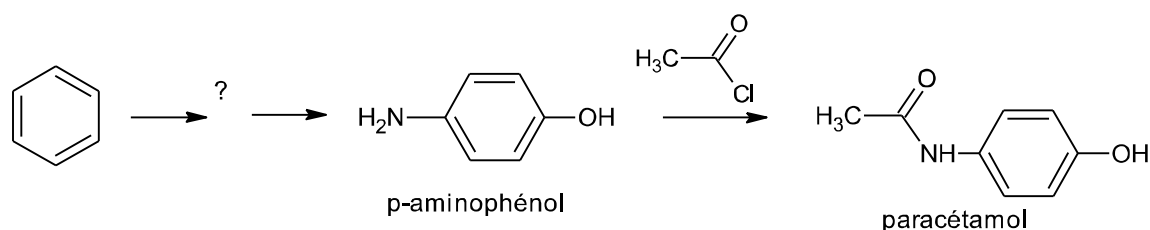


Epreuve de chimie organique
(Groupements fonctionnels)

Pr M. ELABBASSI

I) Synthèse d'une amide

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est présent dans de nombreux médicaments (Doliprane, Efferalgan...). Il est synthétisé à partir du p-aminophénol et du chlorure d'acétyl selon le schéma réactionnel suivant :



- 1) Comment peut-on réaliser la synthèse p-aminophénol en utilisant le benzène et tous les réactifs organiques et minéraux nécessaires.
- 2) Donner le nom systématique du paracétamol
- 3) L'action du p-aminophénol sur le chlorure d'acétyl conduit à la formation du paracétamol et à un produit secondaire dû à une réaction parasite.
 - 3.a- Donner la structure du produit secondaire
 - 3.b- Ecrire le mécanisme de formation du paracétamol

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

A) On considère les deux composés organiques suivants :

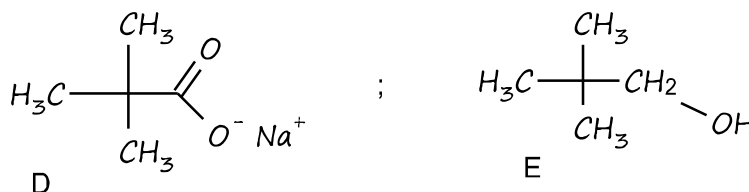
A : butan-2-one et A' : le 2,2-diméthylpropanal

- 1.- Ecrire les formules semi-développées de (A) et (A').
- 2.-L'un des deux composés possède un hydrogène en α du groupe carbonyle.
 - 2.a-Justifier l'acidité de cet hydrogène.
 - 2.b-Donner la structure de l'ion formé majoritairement par action de NaOH.
- 3.- On fait réagir (A, 2 moles) en milieu basique (HO^-)
 - 3.a- Ecrire le mécanisme de cette réaction. Donner la structure du produit (B) obtenu.
 - 3.b- Combien d'isomères de configuration le produit (B) possède-t-il ? Représenter ces isomères en projection de Cram et les nommer.
 - 3.c- Le produit (B) est déshydraté en milieu acide, on obtient un produit majoritaire (C). et des produits minoritaires (C') et C''. Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation avec mécanisme tout en précisant les structures (C) ; (C') et C''.
 - 3.d-Représenter les différents stéréoisomères de (C) en précisant leur configuration (Z, E).

4. Les produits (A) et (A') possèdent tous les deux un groupement carbonyle. Pourtant ils n'obéissent pas au même mécanisme réactionnel et ne conduisent donc pas aux mêmes types de produits lorsqu'ils sont traités par une base (NaOH).

4.a-Expliquer pourquoi.

4.b-La réaction de (A', 2 moles) en milieu basique conduit aux produits suivants :



Expliquer la formation de ces produits par un mécanisme et donner les noms systématiques des produits obtenus.

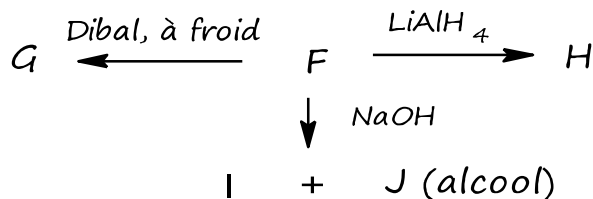
4.c- Cette réaction est dite réaction de dismutation. Expliquer pourquoi.

B) L'action de (E) sur le chlorure d'acétyle (éthanoyle) en milieu acide conduit à l'ester (F) correspondant.

1-Ecrire l'équation-bilan et établir un mécanisme

2-Préciser les caractéristiques de cette réaction

3- L'ester F est soumis aux réactions suivantes :



3.a- Donner les structures des composés G et H.

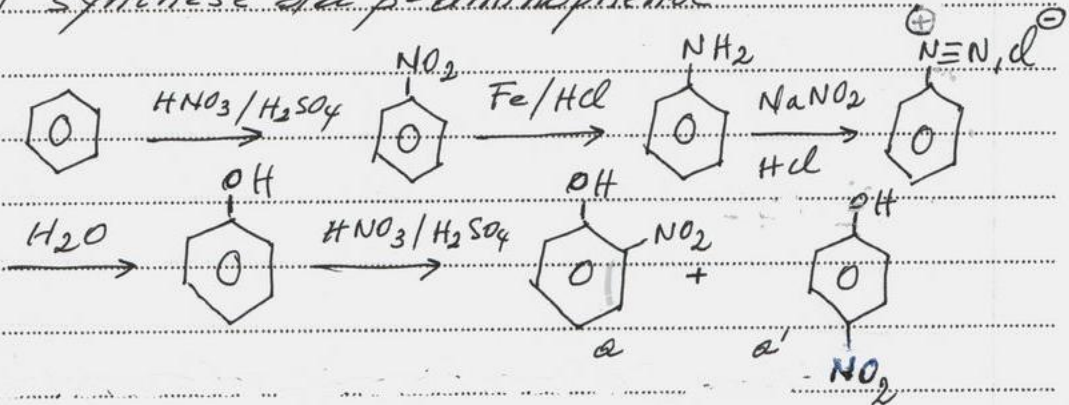
3.b- Ecrire le mécanisme de formation de I + J

Corrigé (Examen juin 2013)

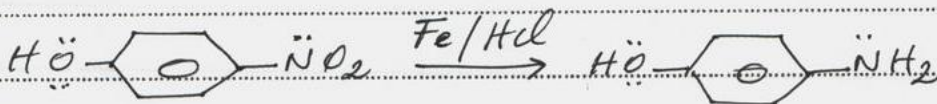
Note: / 40

I) Synthèse d'une amide

1) Synthèse du p-aminophénol



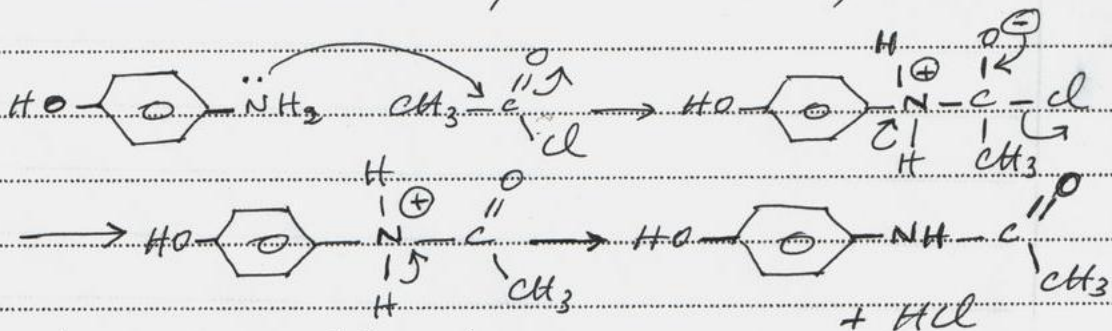
Les isomères formés a et a' sont séparables. On isole le para.



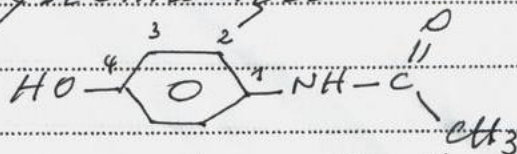
Le p-aminophénol est un binucléophile:



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



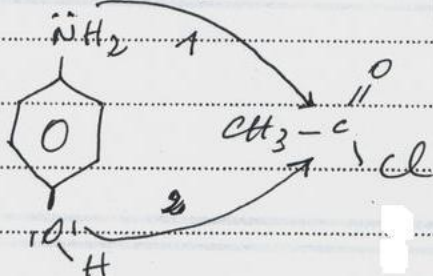
2) Nom systématique



N-(4-hydroxyphényl)acétamide

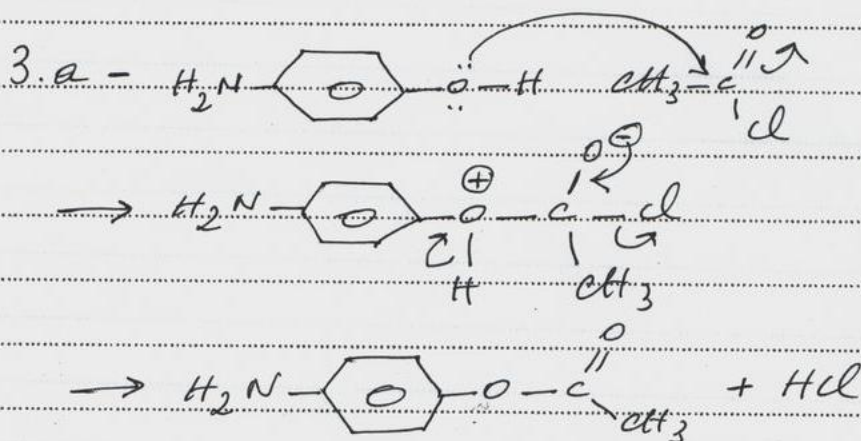
(1)

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

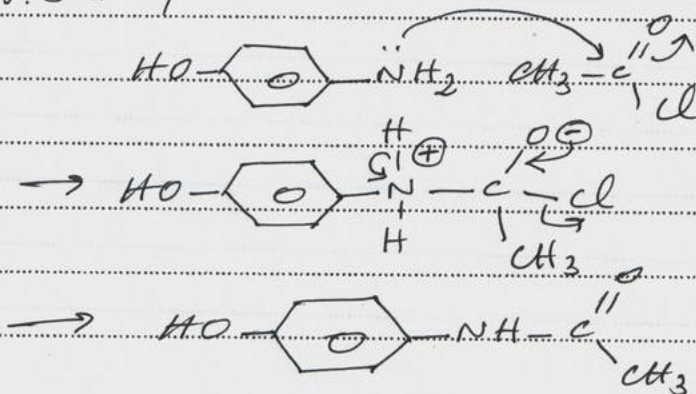


1: c'est la réaction principale qui conduit à la formation du produit majoritaire

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



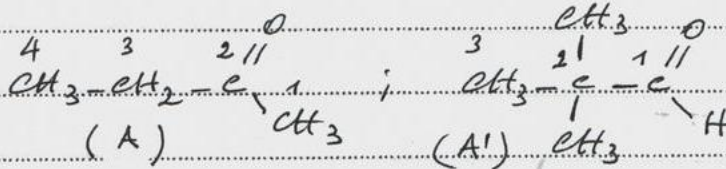
3.b - Mécanisme



(2)

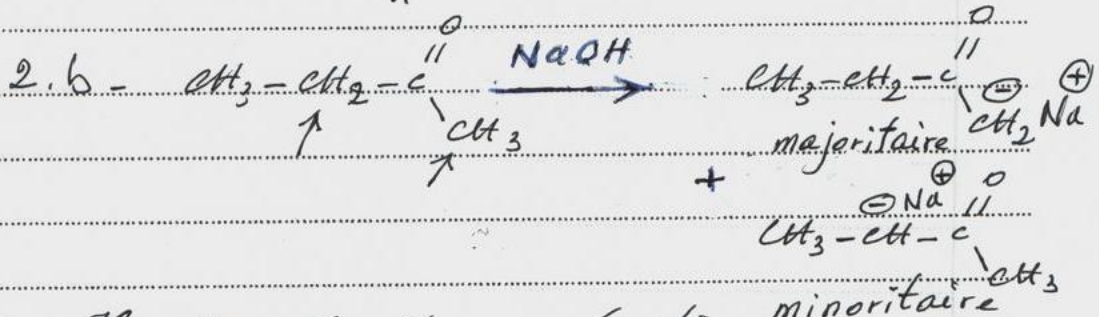
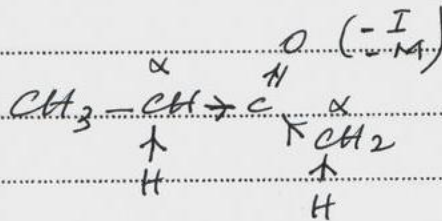
II) Réactivité des composés carbonyles et des dérivés d'acide.

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



2. Le composé (A) possède un H en position α du carbonyle.

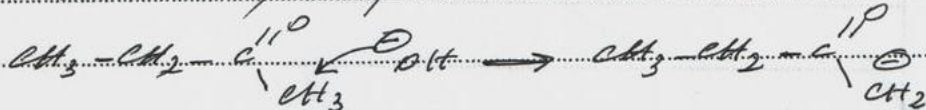
(3) 2.a - L'atome d'oxygène du groupe carbonyle est attracteur d'électrons et en conséquence la liaison C-H en α est déficiente en électrons: d'où la mobilité de H en α



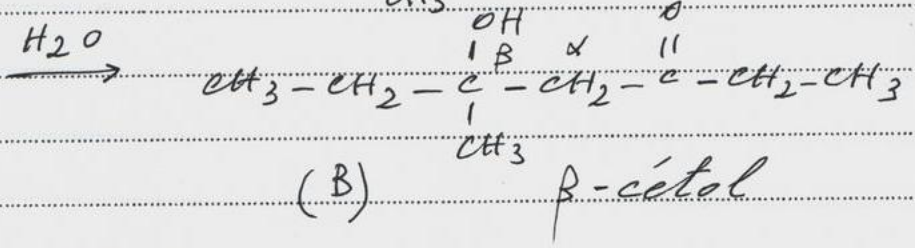
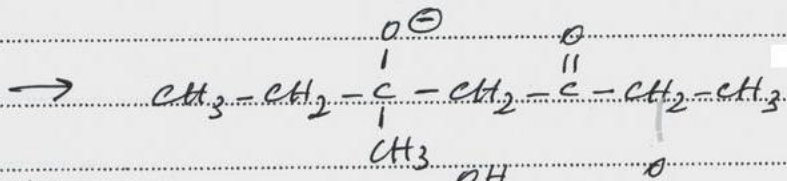
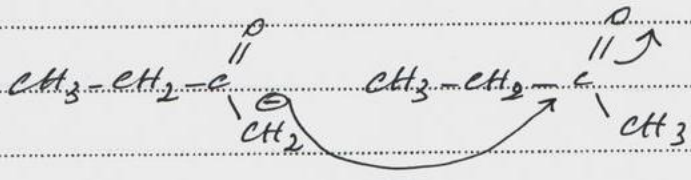
3. Il s'agit d'une réaction de céto-limérisation

3.a - Mécanisme de la réaction

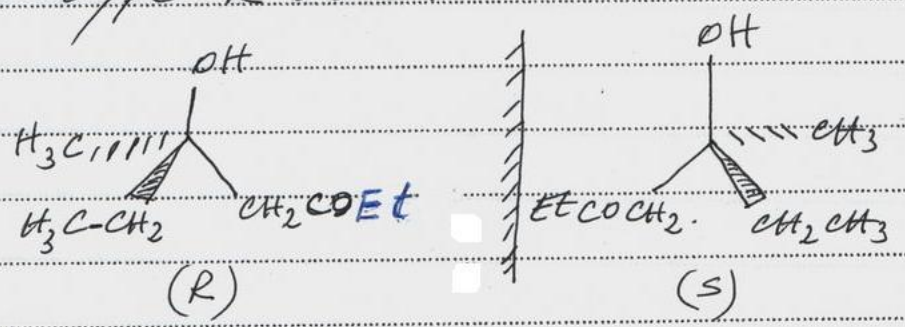
1^{er} étape: formation du carbeniate



2^{ème} étape : condensation des carboniate formé par la 2^{ème} molécule de (A)

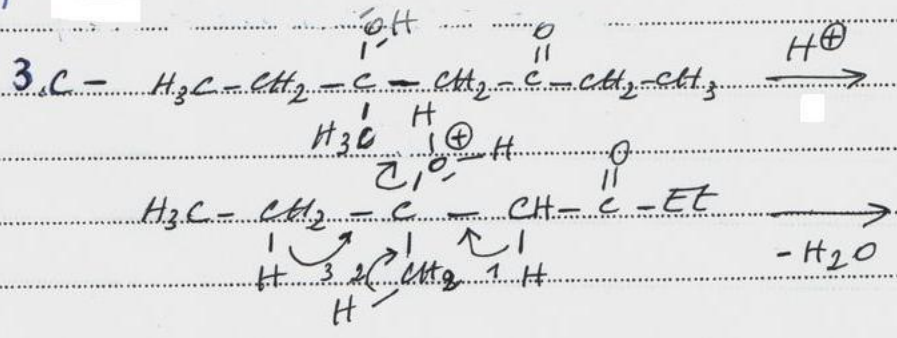


3.6- Le composé B présente un carbone asymétrique, il possède deux stéréoisomères qui sont des isomères de configuration de type R et S.

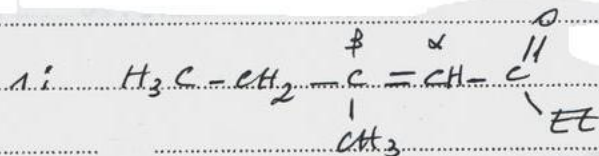


②

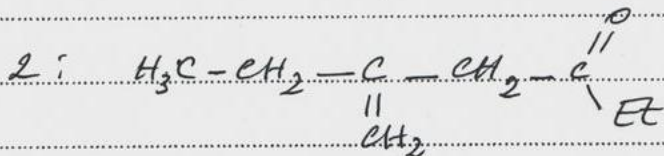
(5R)/(5S)-5-hydroxy-5-méthylheptan-3-one



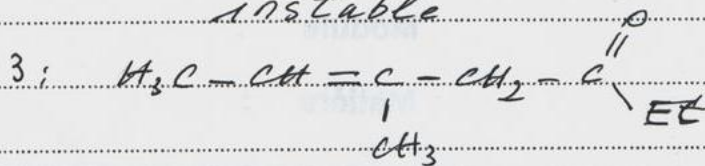
(4)



(c) : système α, β -éthylénique stable

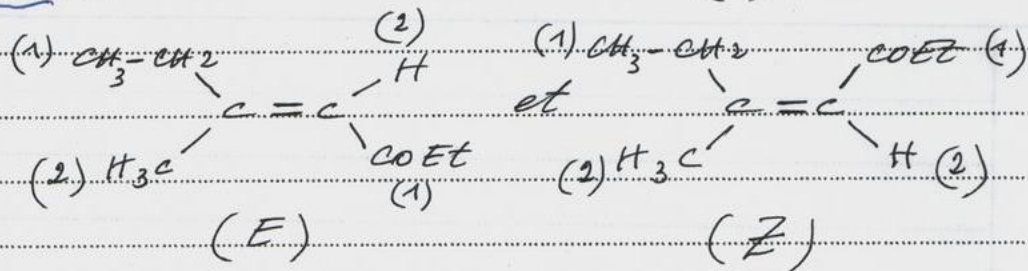


(c') : pas de conjugaison, composé instable



(c'') : idem

3.d - Les stéréoisomères de (c) :



Le stéréoisomère E est le plus stable

4- (A) possède un H en α du $>\text{C}=\text{O}$

(A') ne possède pas de H en α du $>\text{C}=\text{O}$

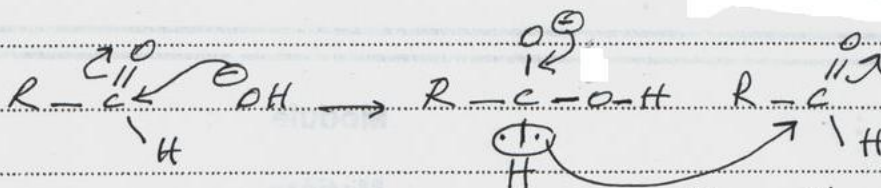
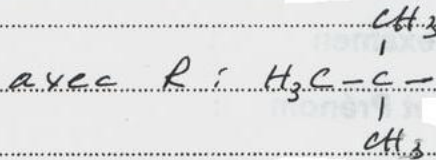
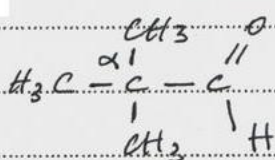
4.a - En milieu basique, le composé

(A) subit une réaction de céto-lisation par contre (A') subit une réaction de type Cannizzaro

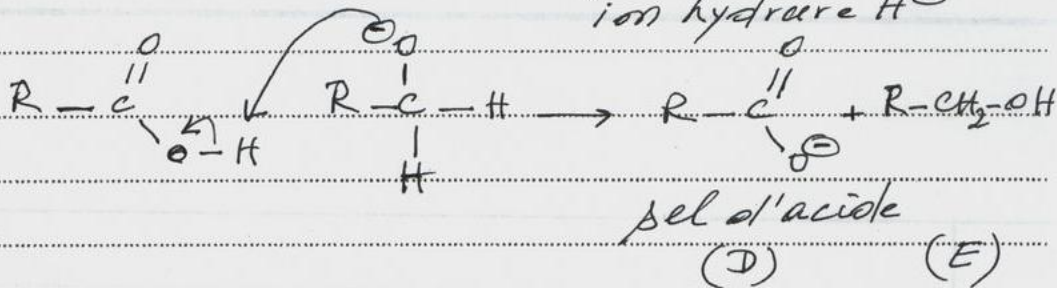
Dans le cas de (A) NaOH joue le rôle d'une base, par contre dans le

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

A.b. Mécanisme



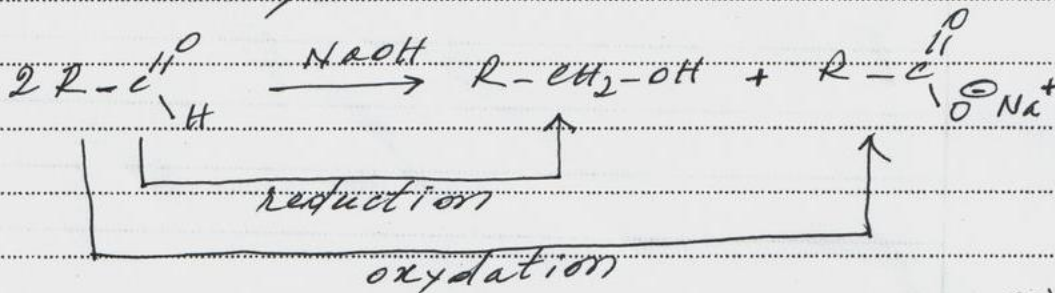
migration d'un ion hydrure H^-



D: 2,2-diméthylpropanoate de sodium

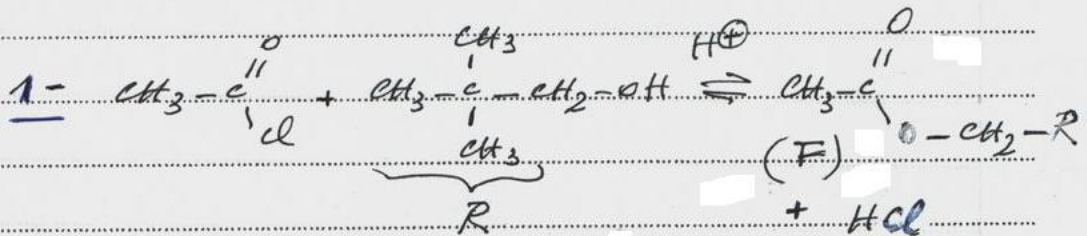
E: 2,2-diméthylpropanol

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

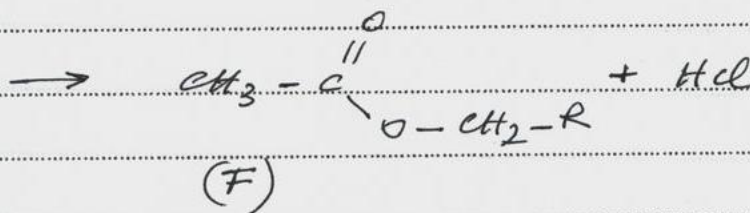
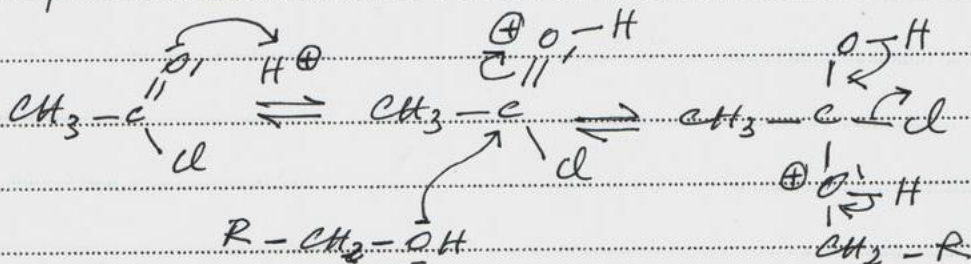


(6)

B) Il s'agit d'une réaction d'estérification entre un dérivé d'acide et d'un alcool.



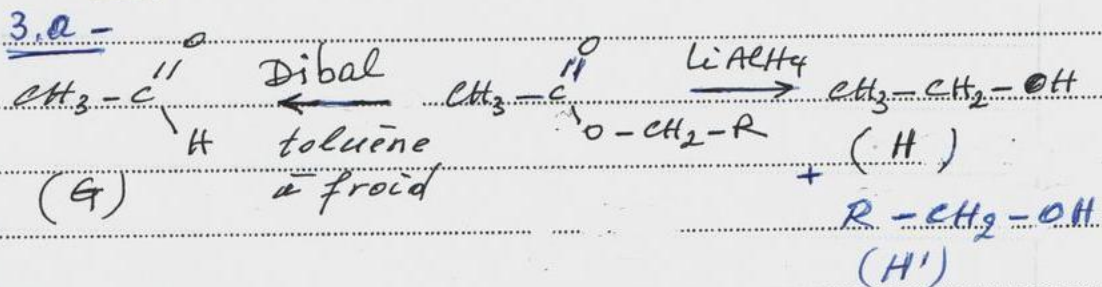
Mécanisme



2- Caractéristiques de la réaction

- lente ; athermique ; limitée

3- Réactivité de l'ester F :



3.6-Mécanisme

