



Cours de Chimie organique – Paul Arnaud - 18^e édition, Dunod, 2009
entièrement refondue par Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel
et Nicolas Brosse

Solutions pédagogiques détaillées disponibles sur www.chimie-organique.net
(Dunod Editeur)

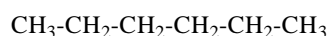
Chapitre 1

Exercice 1-b

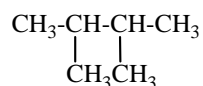
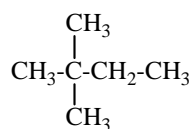
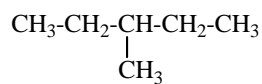
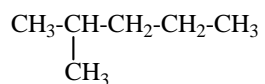
C₆H₁₄, hydrocarbures saturés et acycliques.

Formules possibles :

- Linéaire

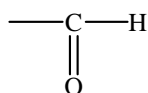


- Ramifiées



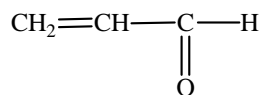
Exercice 1-c

1 fonction aldéhyde



et 1 double liaison carbone-carbone.

Composé à 3 atomes de carbone répondant à ces critères : formule brute C₃H₄O

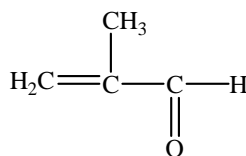
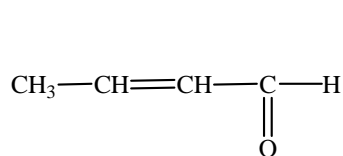
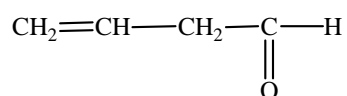


Composé à 4 atomes de carbone répondant à ces critères : formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$

Composé à 5 atomes de carbone répondant à ces critères : formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$
etc.

Seules les composés contenant quatre atomes de carbone possèdent une masse molaire de $70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Formules possibles :



Chapitre 2

Exercice 2-b

Ethène, angle de liaison = 120°

Longueur C-H = 0,107 nm

Longueur C=C = 0,135 nm

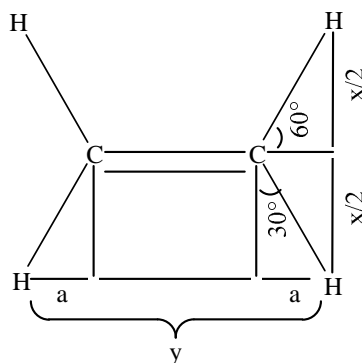
Longueur H-H portés par un même carbone notée x :

$$x = 2[\text{distance (C-H)}]\sin 60 = 2(0,107)\sin 60 = 0,185 \text{ nm}$$

Longueur H-H portés chacun par l'un des deux carbones note y :

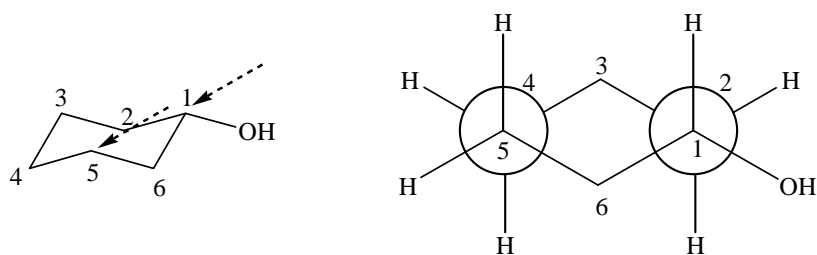
$$y = 2a + [\text{distance (C=C)}] \text{ avec } a = [\text{distance (C-H)}]\sin 30 = 0,107\sin 30 = 0,0535 \text{ nm}$$

$$\text{donc } y = 2(0,0535) + 0,135 = 0,242 \text{ nm}$$

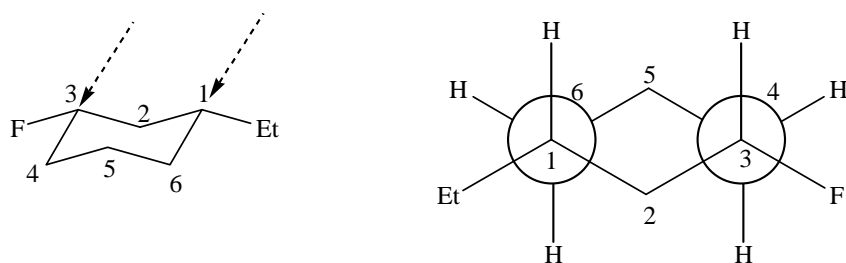


Exercice 2-h

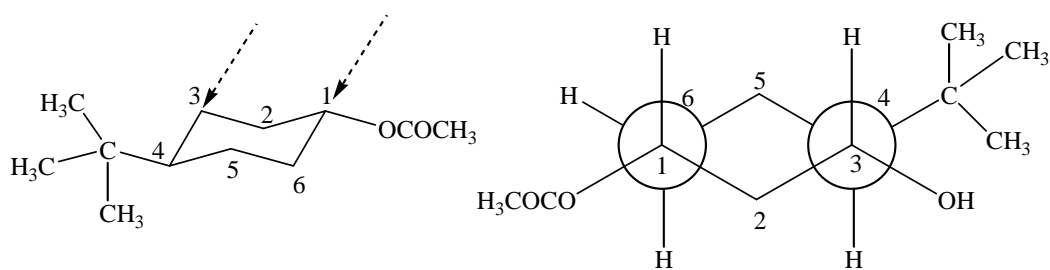
a) Projection de Newman selon l'axe C1-C2 (ou C5-C4) :



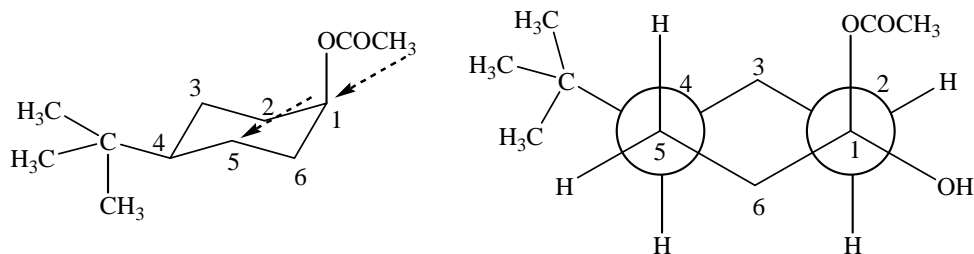
b) Projection de Newman selon l'axe C1-C6 (ou C3-C4) :



c) Projection de Newman selon l'axe C1-C6 (ou C3-C4) :



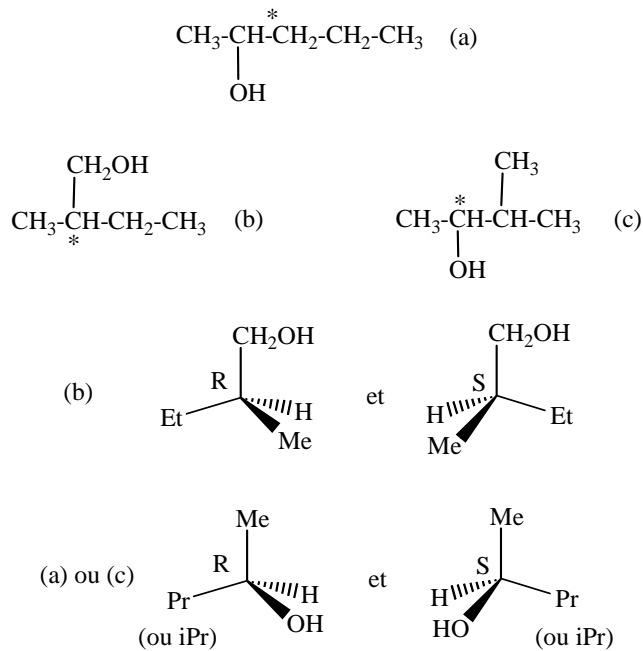
d) Projection de Newman selon l'axe C1-C2 (ou C5-C4) :



Chapitre 3

Exercice 3-b

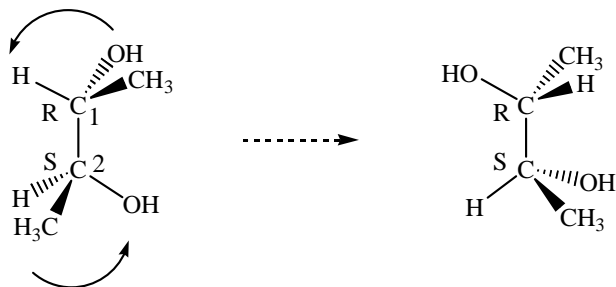
Trois alcools optiquement actifs répondent à la formule brute C_5H_{12} : présence obligatoire d'un carbone asymétrique.



Exercice 3-e

a)

rotation de 120° autour de C1-C2

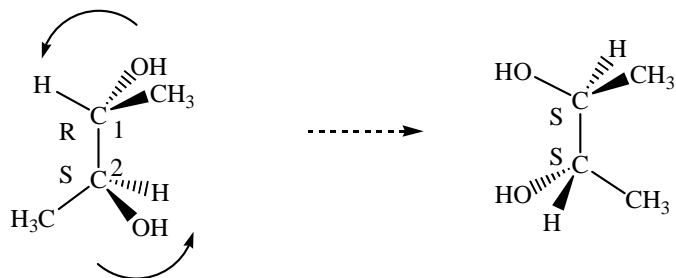


rotation de 60° autour de C1-C2

⇒ Différentes par leur conformation (la configuration absolue des carbones asymétriques est la même dans les 2 représentations).

b)

permutation de OH et H

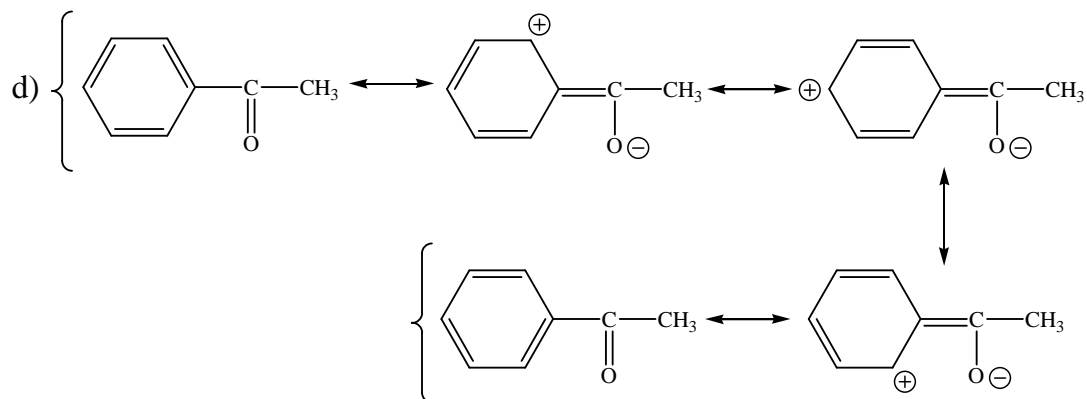
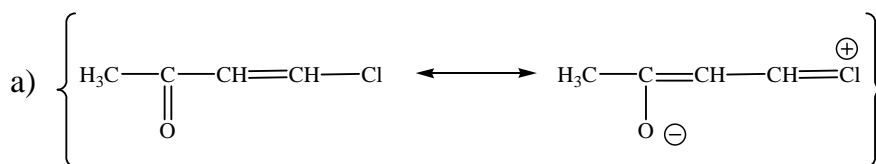


rotation de 180° autour de C1-C2

⇒ Différentes par leur configuration : les 2 molécules sont diastéréoisomères (la configuration absolue de l'un des carbones asymétriques est différente).

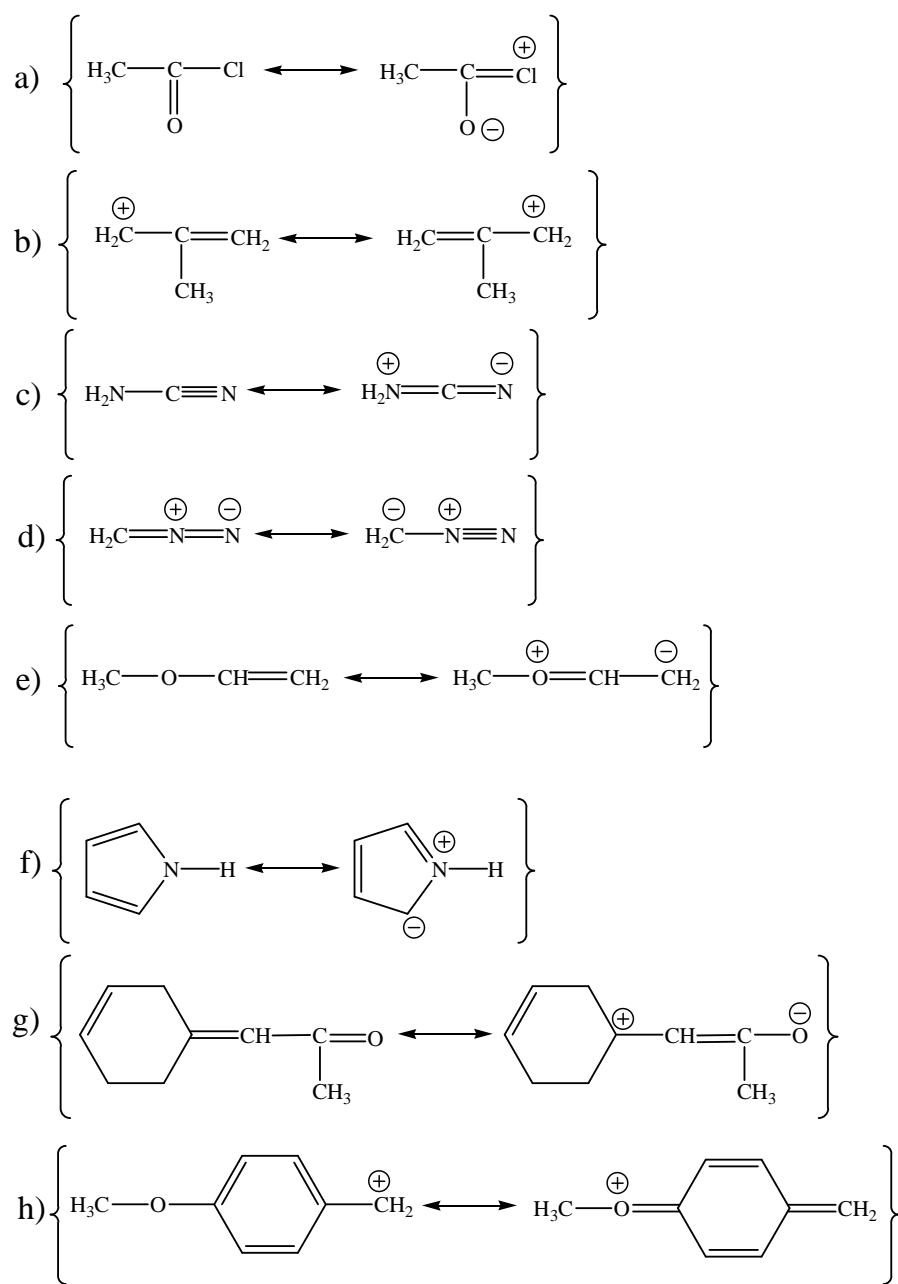
Chapitre 4

Exercice 4-e



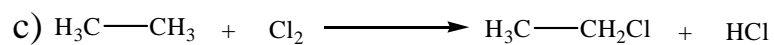
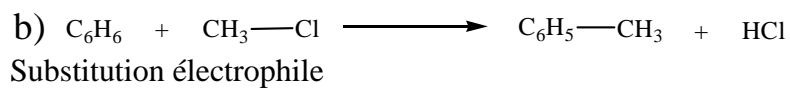
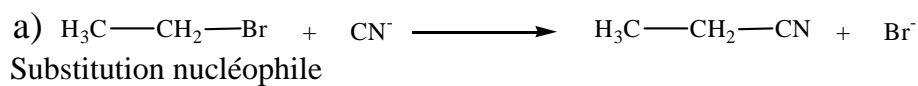
b), c) et e) : pas d'atome ou groupement d'atomes à effet mésomère

Exercice 4-i

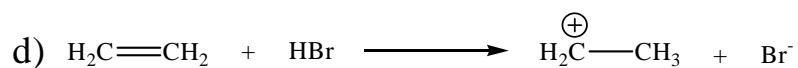


Chapitre 5

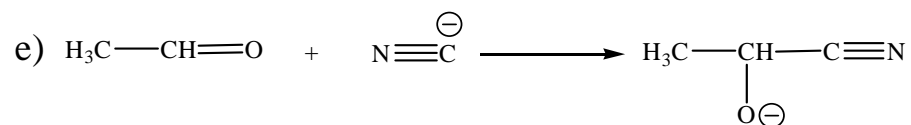
Exercice 5-c



Substitution radicalaire

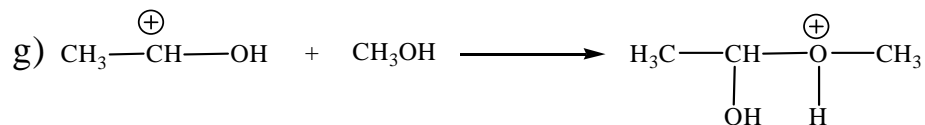
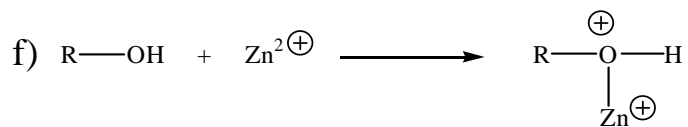
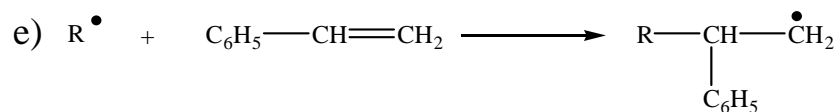
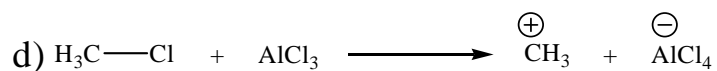
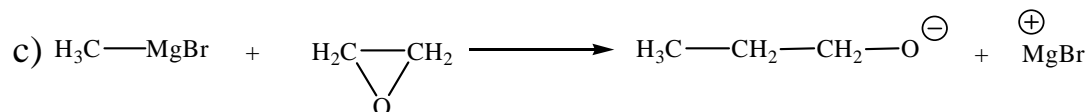
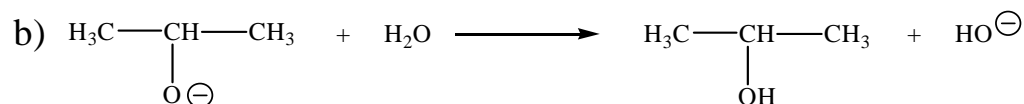
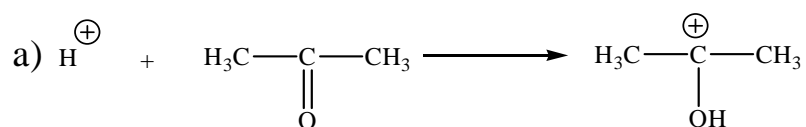


Addition électrophile



Addition nucléophile

Exercice 5-e



Chapitre 6

Exercice 6-b

Le composé ($M = 68 \text{ g.mol}^{-1}$) ne contient que du carbone et de l'hydrogène C_xH_y .
5 mg de ce composé donne par combustion 16,15 mg de CO_2 ($M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$) et 5,30 mg de H_2O ($M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$).

a) Masse d'hydrogène contenu dans le composé :

$$5,3 \frac{2}{18} = 0,59 \text{ mg}$$

Masse de carbone contenu dans le composé :

$$16,15 \frac{12}{44} = 4,40 \text{ mg}$$

Composition centésimale :

Pour l'hydrogène :

$$100 \frac{0,59}{5} = 11,8$$

Pour le carbone :

$$100 \frac{4,40}{5} = 88,0$$

Calcul de y :

$$68 \frac{11,8}{100 \times 1} \sim 8$$

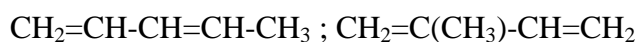
Calcul de x :

$$68 \frac{88,0}{100 \times 12} \sim 5$$

Formule brute du composé C_5H_8

b) L'UV indique que le composé contient deux doubles liaisons conjuguées

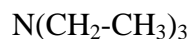
Formules possibles :



c) Le spectre de RMN permettrait de faire un choix. L'intensité du signal vers 5,2-5,7 ppm, correspondant aux H seuls sur un carbone sp^2 serait différente (intensité 3 dans un cas, intensité 1 dans l'autre).

Exercice 6-i

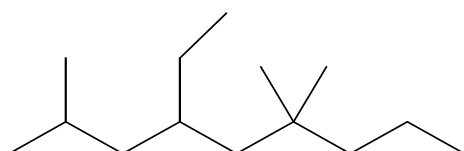
Amine tertiaire de formule brute $C_6H_{15}N$. Deux signaux distincts en RMN donc deux groupes de protons. Un triplet d'intensité 3 (ou 9) et un quadruplet d'intensité 2 (ou 6) en accord avec la présence de trois groupements éthyle CH_3-CH_2 . L'amine répond donc à la formule :



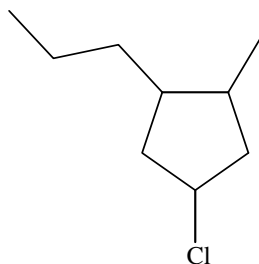
Chapitre 7

Exercice 7-b

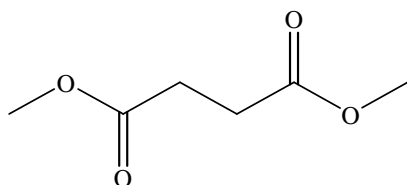
1) 4-éthyl-2,6,6-triméthyl-octane



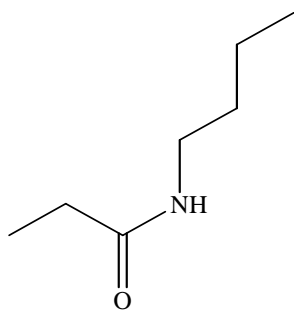
2) 1-chloro-3-méthyl-4-propylcyclopentane



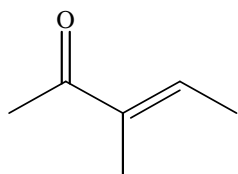
3) Butanedioate de diméthyle



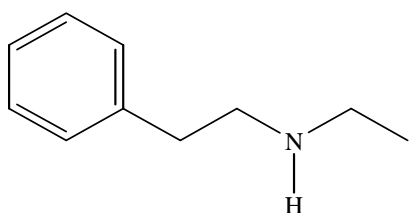
4) N-butylpropanamide



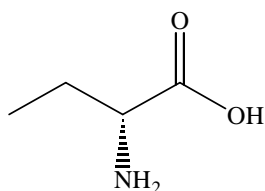
5) 3-méthylpent-3-èn-2-one



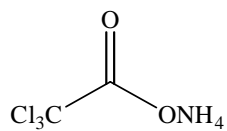
6) N-éthyl-2-phényléthylamine



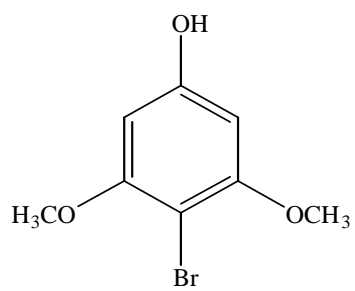
7) Acide (R)-2-aminobutanoïque



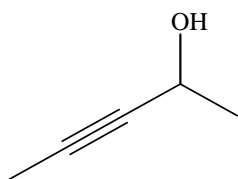
8) trichloracétate d'ammonium



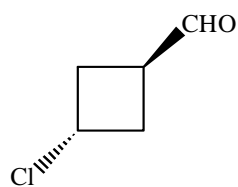
9) 4-bromo-3,5-diméthoxyphénol



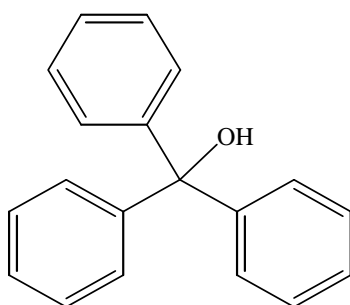
10) Pent-3-yn-2-ol



11) (*trans*)-3-chlorocyclobutanecarboxaldéhyde

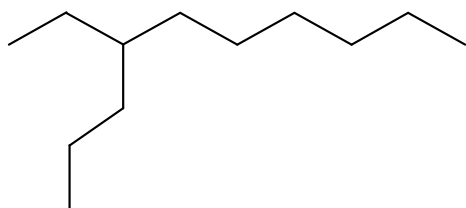


12) Triphénylméthanol



Exercice 7-c

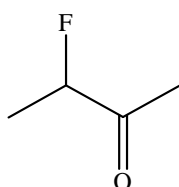
1) 3-propylnonane



Nom incorrect. La chaîne carbonée la plus longue compte dix atomes de carbone.

Nom en nomenclature officielle : 4-éthyldécane.

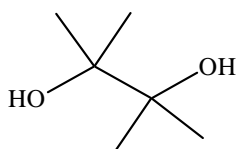
2) 2-fluro-3-oxobutane



Nom incorrect. La fonction cétone à la plus grande priorité. Elle doit-être désignée par le suffixe « one ».

Nom en nomenclature officielle : 3-fluorobutanone.

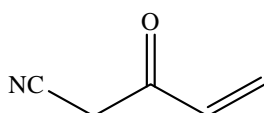
3) 1,1,2,2-tétraméthyléthane-1,2-diol



Nom incorrect. La chaîne carbonée la plus longue compte quatre atomes de carbone.

Nom en nomenclature officielle : 2,3-diméthyl-2,3-diol.

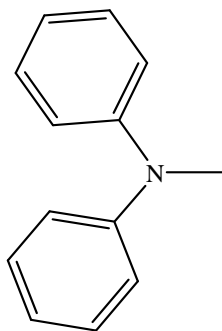
4) 1-cyanobut-3-én-2-one



Nom incorrect. La fonction nitrile à la plus grande priorité. Elle doit-être désignée par le suffixe nitrile. La fonction cétone est à désigner par le préfixe oxo.

Nom en nomenclature officielle : 3-oxopent-4-éenenitrile.

5) N-méthyldiphénylamine



Nom incorrect.

Nom en nomenclature officielle : N-méthyl-N-phénylaniline

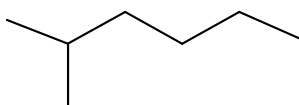
6) Diméthylacétylène



Nom incorrect. La chaîne carbonée la plus longue compte quatre atomes de carbone.

Nom en nomenclature officielle : but-2-yne.

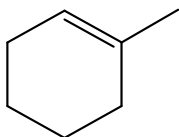
7) 1,1,4-triméthylbutane



Nom incorrect. La chaîne carbonée la plus longue compte six atomes de carbone.

Nom en nomenclature officielle : 2-méthylhexane.

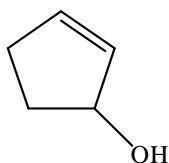
8) 2-éthylcyclohexène



Nom incorrect.

Nom en nomenclature officielle : 1-éthylcyclohexène.

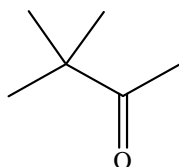
9) Cyclopent-1-én-3-ol



Nom incorrect. La numérotation des atomes de carbones du cycle doit débuter par celui lié à la fonction alcool.

Nom en nomenclature officielle : cyclopent-2-énol.

10) 2,2-diméthylbutanone



Nom incorrect. La bonne numérotation attribue l'indice 2 (facultatif) au carbone du groupe CO.

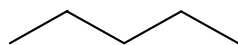
Nom en nomenclature officielle : 3,3-diméthylbutanone.

Chapitre 8

Exercice 8-a

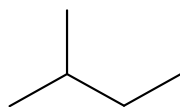
3 alcanes répondent à la formule brute C_5H_{12} :

Linéaire :

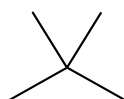


pentane

Ramifiés :



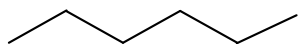
méthylbutane



diméthylpropane

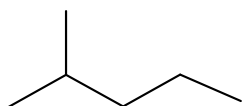
3 alcanes répondent à la formule brute C_6H_{14} :

Linéaire :

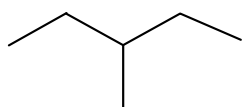


hexane

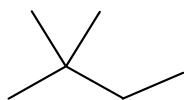
Ramifiés :



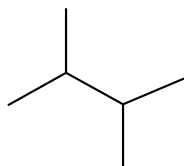
2-méthylpentane



3-méthylpentane

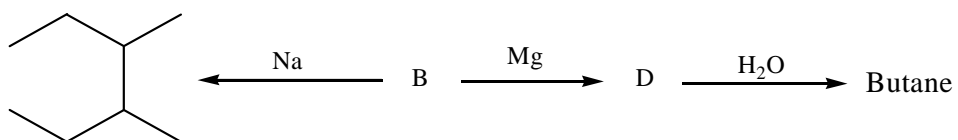
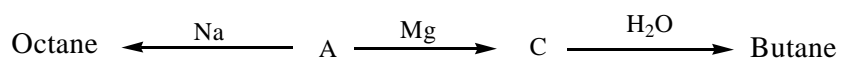


2,2-diméthylbutane



2,3-diméthylbutane

Exercice 8-b

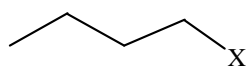


3,4-diméthylhexane

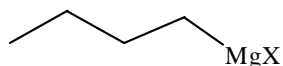
A et B sont des halogénobutanes donnant des organomagnésiens C et D par action du magnésium. C et D réagissent avec l'eau pour donner du butane par une réaction acide-base.

L'action du sodium sur A et B conduit respectivement à l'octane et au 3,4diméthylhexane (réaction de Wurtz).

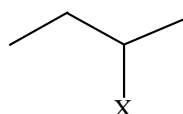
A est donc un 1-halogéno-butane :



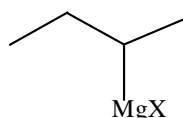
C est l'organomagnésien correspondant :



B est un 2-halogéno-butane :

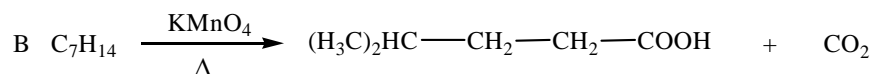
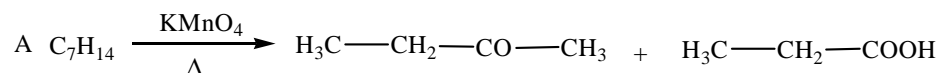


D est l'organomagnésien correspondant :



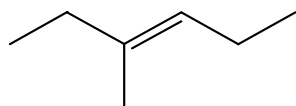
Chapitre 9

Exercice 9-a

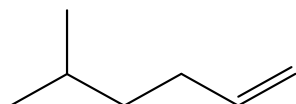


A et B sont des alcènes isomères subissant une coupure oxydante par KMnO_4 à chaud. La formule des produits issus de l'oxydation permet de remonter à la formule des alcènes A et B.

A est le 3-méthylhex-3-ène :



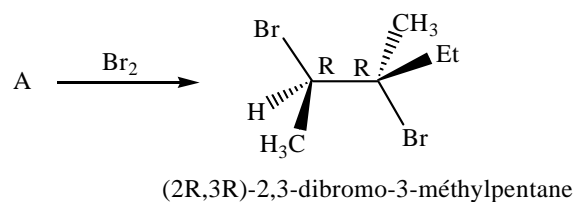
B est le 5-méthylhex-1-ène :



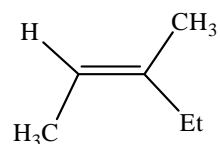
Le dégagement gazeux est dû à la formation de l'acide formique qui se décompose en CO_2 .

Exercice 9-f

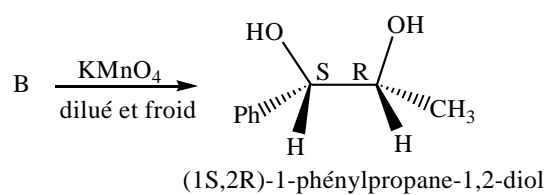
1) Il faut se souvenir que l'addition du dibrome conduit à une anti addition



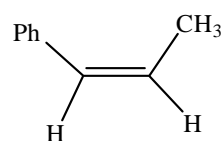
A est le (Z)-3-méthylpent-2-ène:



2) KMnO_4 donne une syn addition

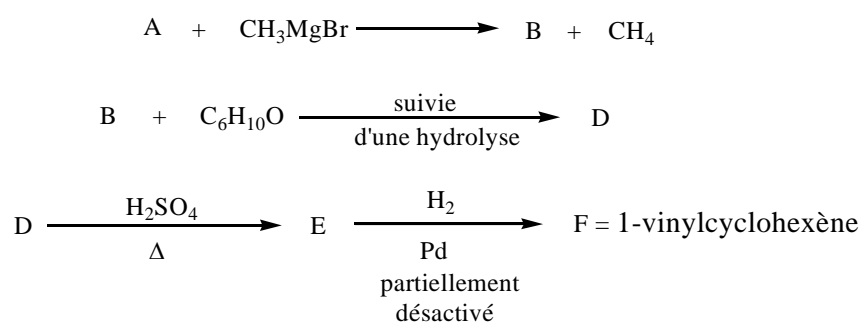


B est le (Z)-1-phénylpropène :

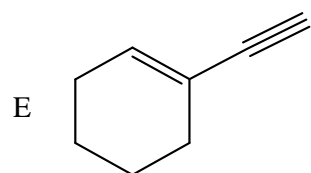


Chapitre 10

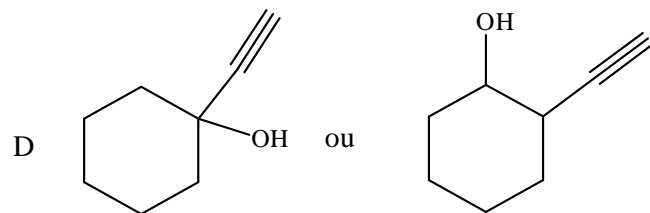
Exercice 10-e



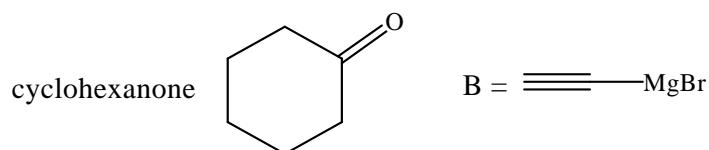
E contient une double liaison dans le cycle et une triple liaison en dehors du cycle. Le Pd partiellement désactivé hydrogène en partie la triple liaison :



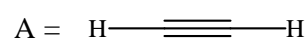
D est un alcool qui, par déshydratation, conduit à E.



L'alcool secondaire est plus probable si on s'intéresse à la formation de D. B est un organomagnésien qui réagit avec la cyclohexanone ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) pour donner D.



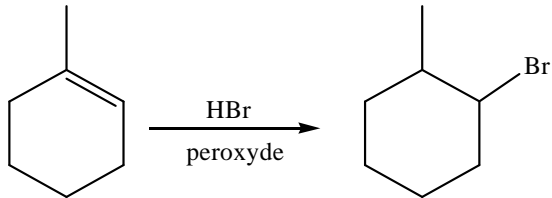
A est l'éthyne déprotoné par la base CH_3MgBr pour conduire à un dégagement de méthane.



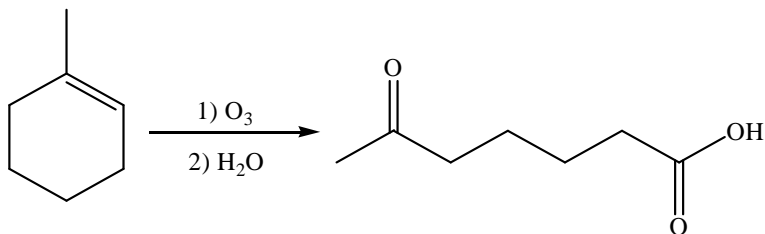
Chapitre 11

Exercice 11-a

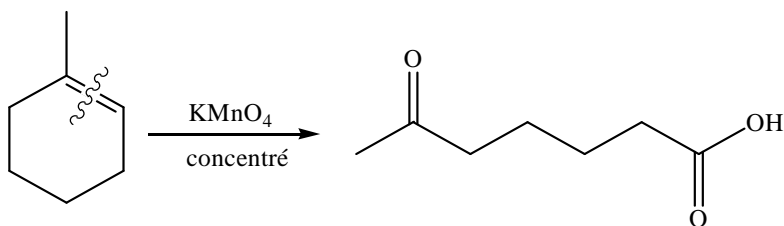
1) Addition radicalaire de HBr



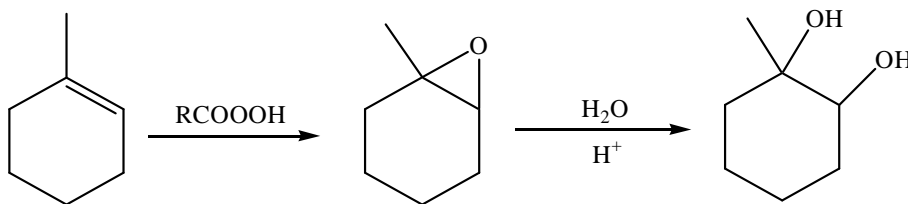
2) Action de l'ozone suivie d'une hydrolyse sans réducteur



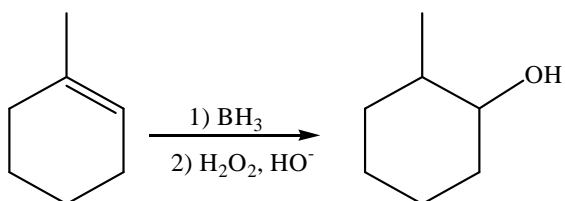
3) Oxydation par KMnO₄ concentré



4) Action d'un peracide puis ouverture de l'époxyde par l'eau en milieu acide



4) Hydroboration suivie de l'action de H₂O₂ en milieu basique



Chapitre 12

Exercice 12-c

1) *mé*ta-bromonitrobenzène à partir du benzène

- a) nitration du benzène ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$). NO_2 oriente en mé
- b) bromation du nitrobenzène ($\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$)

2) *para*-bromonitrobenzène

- a) bromation du benzène ($\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$). Br oriente en para (et ortho)
- b) nitration du nitrobenzène ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$)

3) *acide* ortho-nitrobenzoïque

- a) alkylation du benzène ($\text{CH}_3\text{Cl}, \text{AlCl}_3$). CH_3 oriente en ortho (et para)
- b) nitration du méthylbenzène (toluène) ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$)
- c) oxydation de CH_3 en COOH par KMnO_4

4) *para*-chlorotoluène

- a) alkylation du benzène ($\text{CH}_3\text{Cl}, \text{AlCl}_3$). CH_3 oriente en ortho (et para)
 - b) chloration du méthylbenzène (toluène) ($\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3$)
- Cet ordre est préférable car l'effet activant du CH_3 facilite la chloration

5) *mé*ta-bromoéthylbenzène

- a) acylation du benzène ($\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3$). CH_3CO oriente en mé
- b) bromation de l'acétophénone ($\text{Br}_2, \text{AlCl}_3$)
- c) réduction du CO en CH_2 (Wolff-Kishner)

6) *para*-méthylacétophénone ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$)

- a) alkylation du benzène ($\text{CH}_3\text{Cl}, \text{AlCl}_3$). CH_3 oriente en para (et ortho)
- b) acylation du benzène ($\text{CH}_3\text{COCl}, \text{AlCl}_3$)

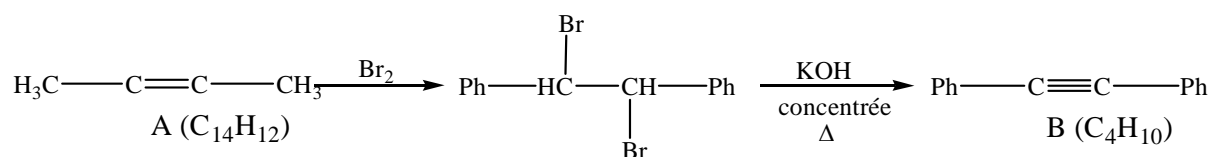
Exercice 12-g

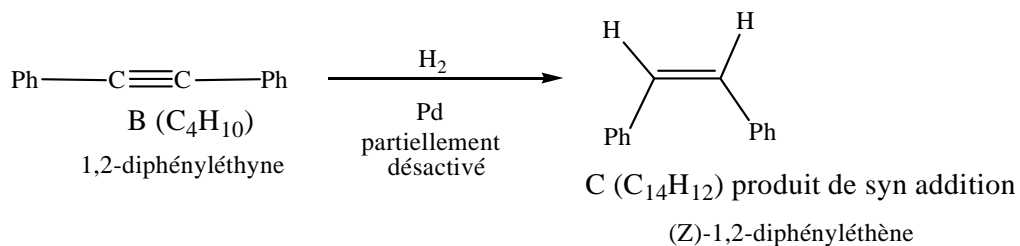
A ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$) décolore une solution de Br_2 .

1 mole de A consomme 1 mole de H_2 en présence de Ni.

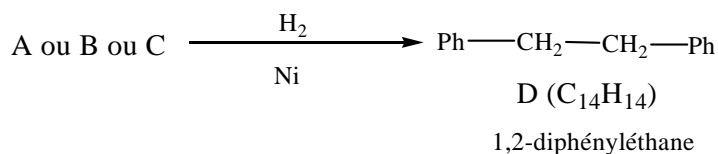
Par oxydation brutale, A donne uniquement l'acide benzoïque.

A est un alcène : Ph-CH=CH-Ph 1,2-diphényléthène.



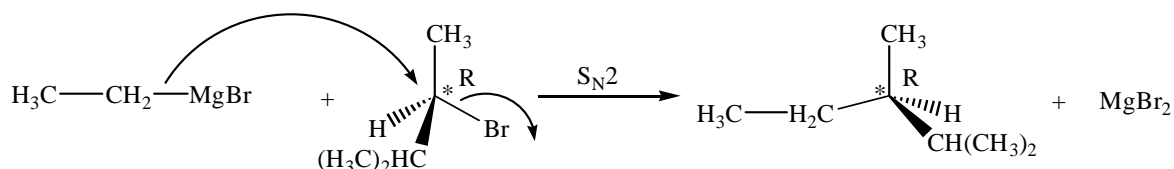


C est différent de A. A est donc l'isomère (E).



Chapitre 13

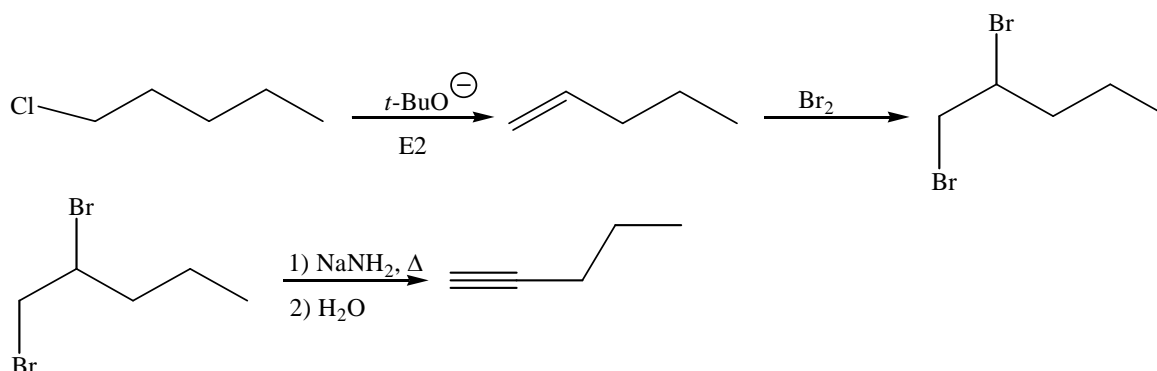
Exercice 13-d



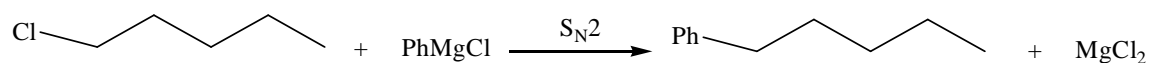
La configuration absolue du carbone asymétrique est R aussi bien dans le réactif que dans le produit de substitution. L'inversion de Walden n'implique pas toujours une inversion de configuration absolue.

Exercice 13-h

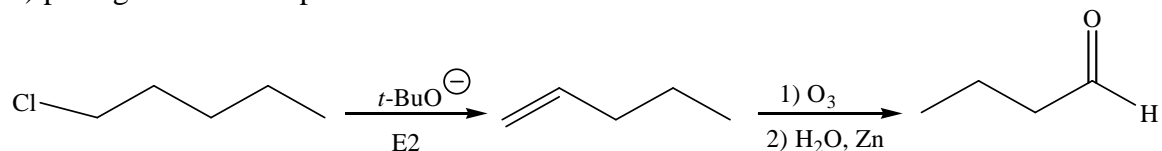
1) passage du 1-chloropentane au pent-1-yne



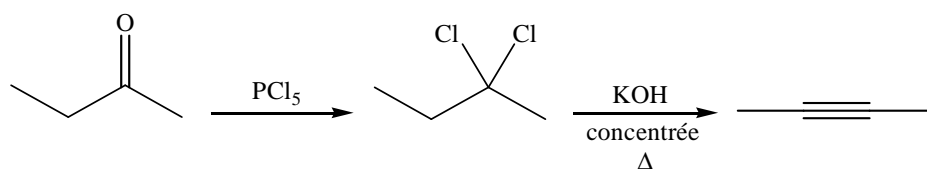
2) passage du 1-chloropentane au 1-phénylpentane



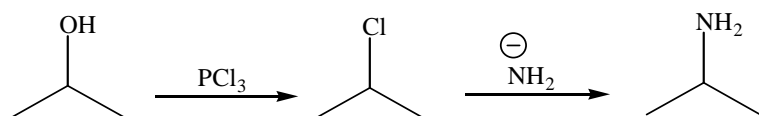
3) passage du 1-chloropentane au butanal



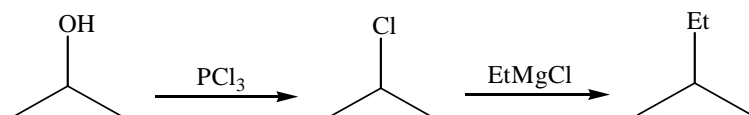
4) de $CH_3-CH_2-CO-CH_3$ au but-2-yne



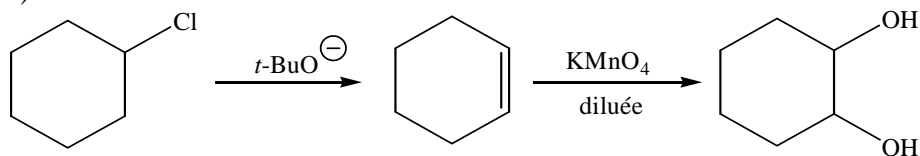
5) de $CH_3-CHOH-CH_3$ à $CH_3-CH(NH_2)-CH_3$



6) de $CH_3-CHOH-CH_3$ au méthylbutane



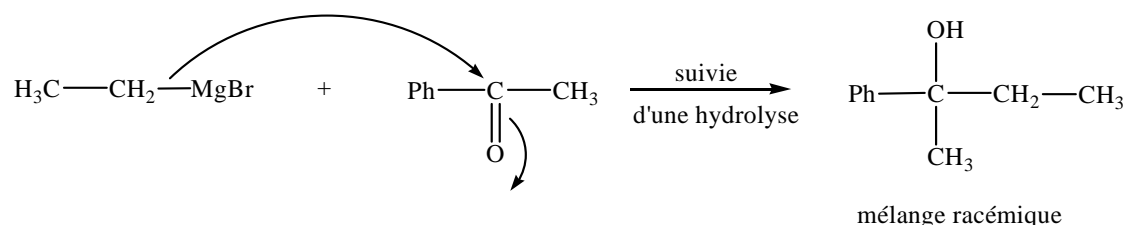
7)



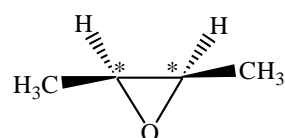
Chapitre 14

Exercice 14-e

Le groupe C=O est plan. L'organométallique peut s'additionner sur la cétone en attaquant, avec la même probabilité, les deux faces équivalentes du dérivé carbonylé. L'alcool formé dans ces conditions est donc en mélange racémique.



Exercice 14-f

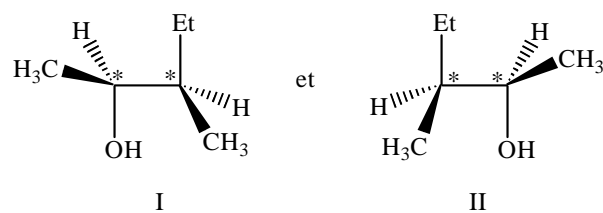


cis-2,3-époxybutane

1) Cette molécule contient deux carbones asymétriques. Elle est optiquement inactive car elle est superposable à son image dans un miroir. Le plan de symétrie qu'elle contient l'empêche d'être chirale (forme méso).

2) La molécule obtenue est optiquement active car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.

3) Les deux molécules obtenues sont énantiomères :



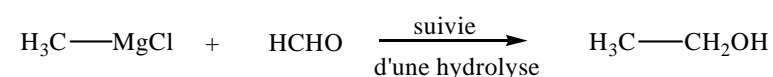
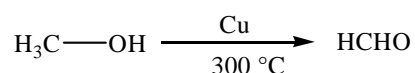
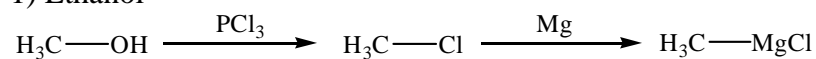
4) L'alcool obtenu est en mélange racémique (50 % de I et 50 % de II) donc sous forme optiquement inactive.

Chapitre 15

Exercice 15-h

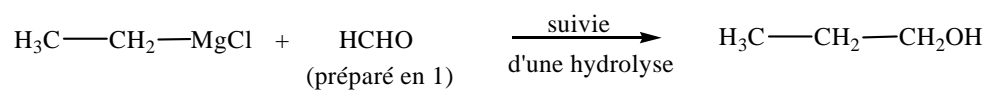
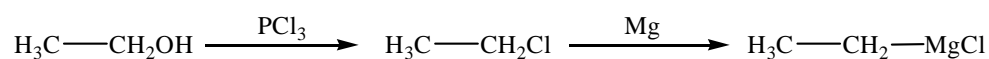
Transformation du méthanol en :

1) Ethanol



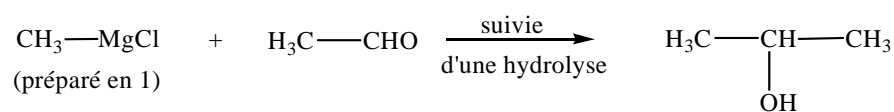
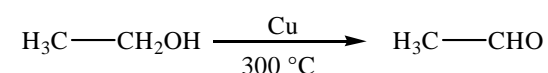
2) Propan-1-ol

Ethanol préparé en 1) puis :



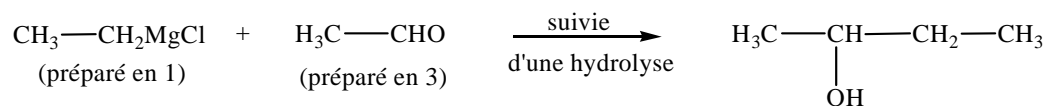
3) Propan-2-ol

Ethanol préparé en 1) puis :



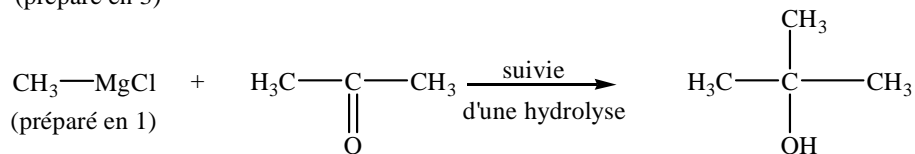
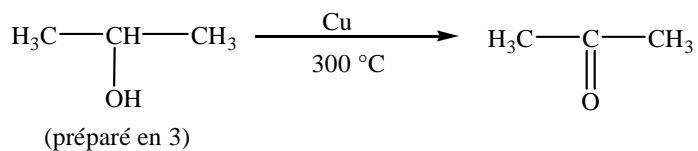
4) Butan-2-ol

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{MgCl}$ préparé en 1), CH_3-CHO préparé en 3) puis :



5) 2-méthylpropan-2-ol

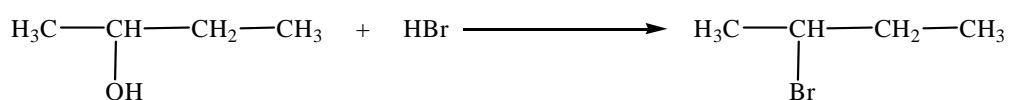
Propan-2-ol préparé en 3) puis :



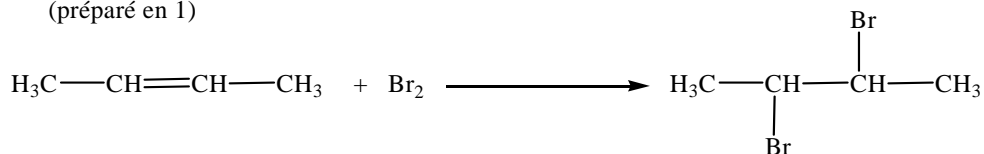
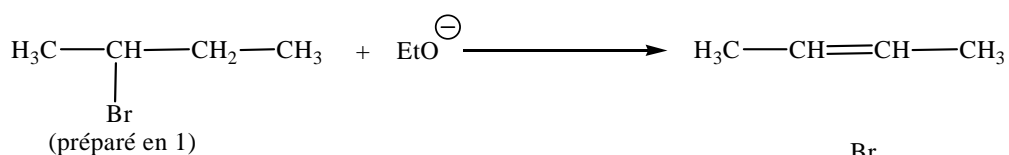
Exercice 15-i

Transformation du butan-2-ol en :

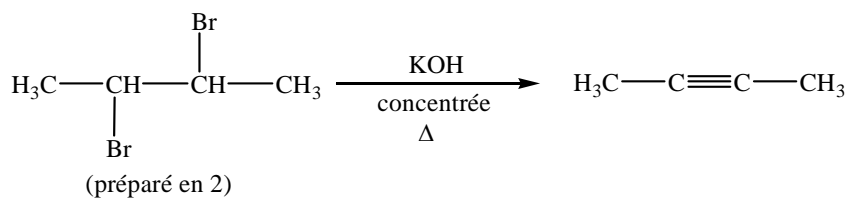
1) 2-bromobutane



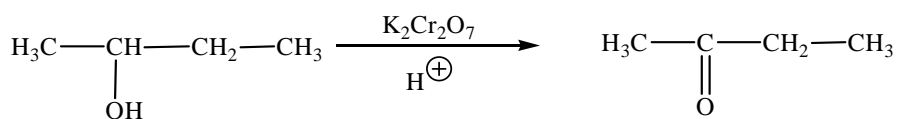
2) 2,3-dibromobutane



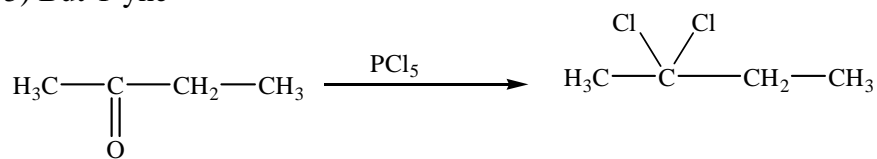
3) But-2-yne



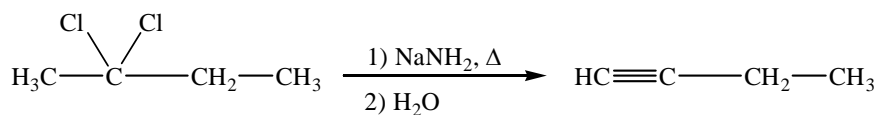
4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$



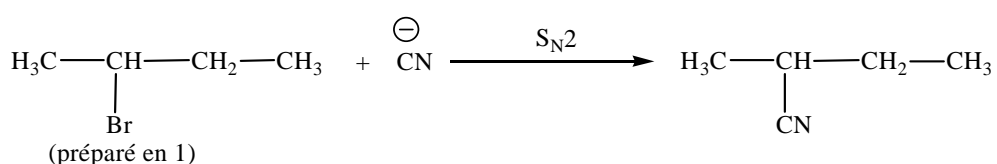
5) But-1-yne



(préparé en 4)

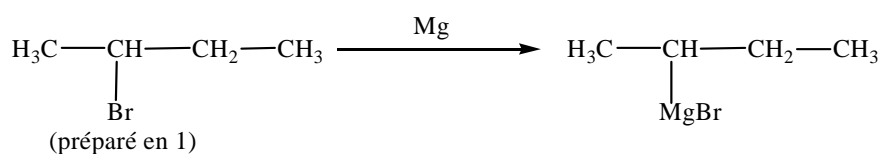


6) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CN}$

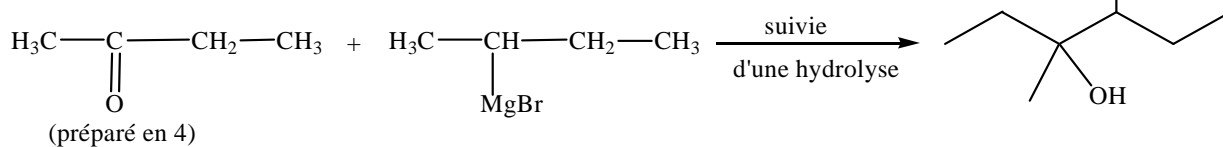


(préparé en 1)

7) 3,4-diméthylhexan-3-ol

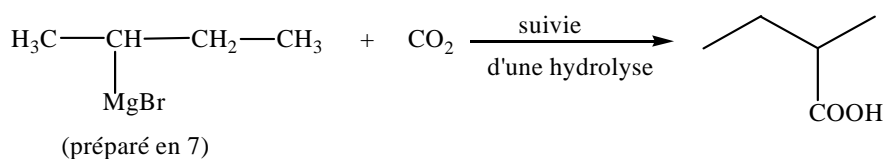


(préparé en 1)



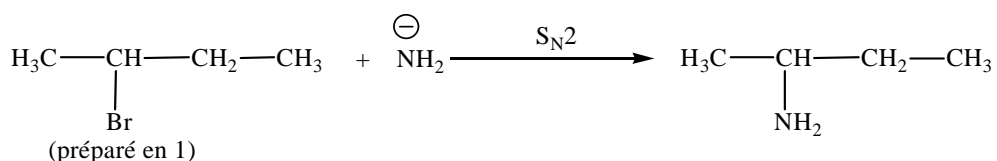
(préparé en 4)

8) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$



(préparé en 7)

9) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$

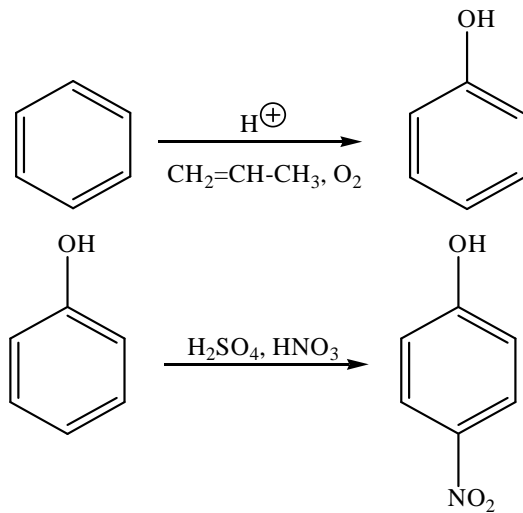


(préparé en 1)

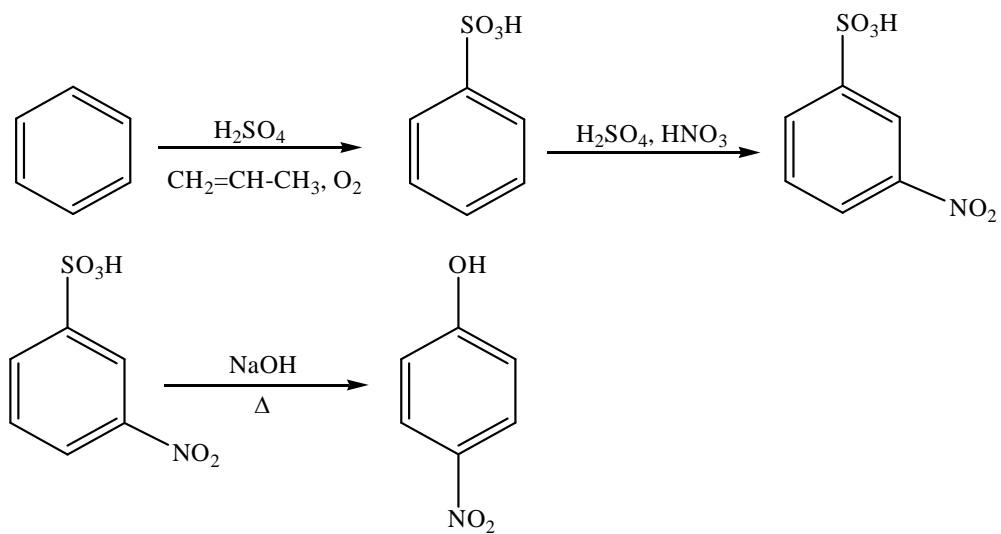
Chapitre 16

Exercice 16-d

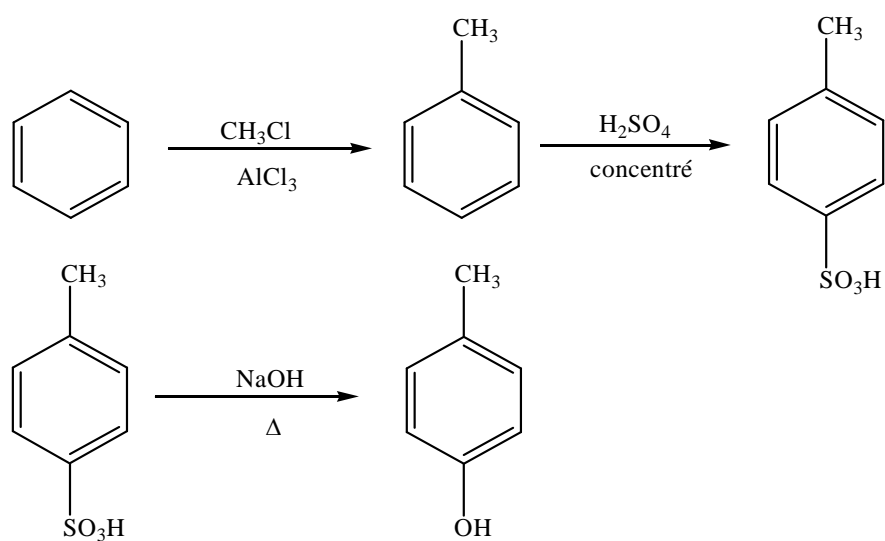
1) Benzène en *para*-nitrophénol



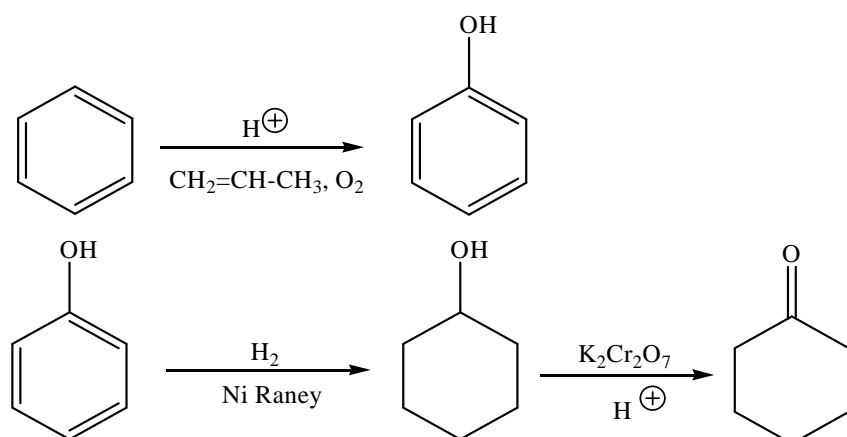
2) Benzène en *mé*ta-crésol



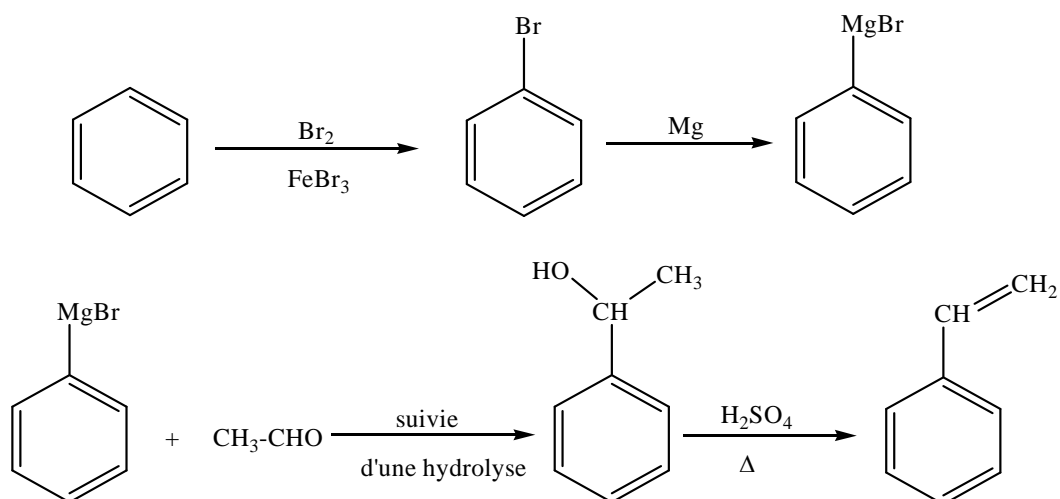
3) Benzène en *para*-crésol



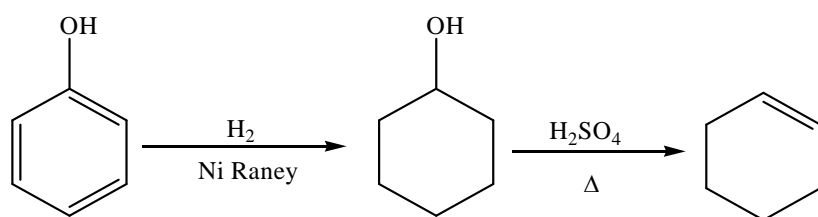
4) Benzène en cyclohexanone



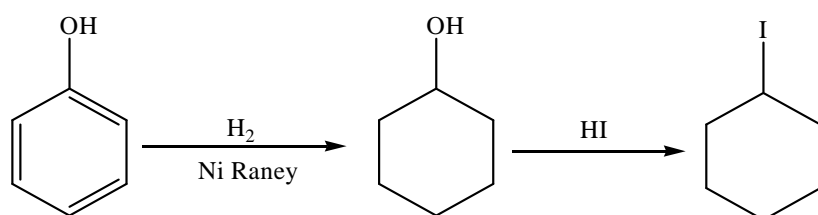
5) Benzène en styrène



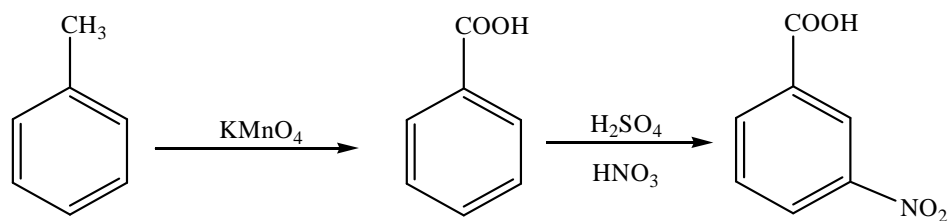
6) Phénol en cyclohexène



7) Phénol en iodocyclohexane



8) Toluène en acide *para*-nitrobenzoïque



Chapitre 17

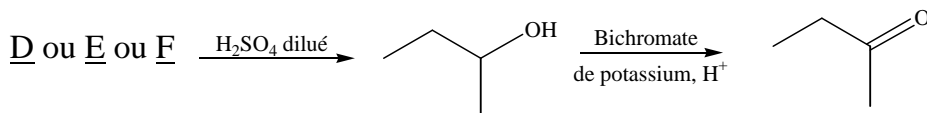
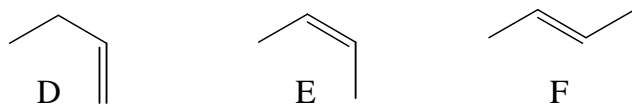
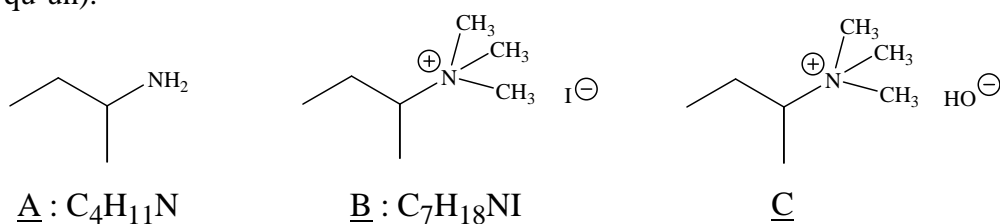
Exercice 17-b

A ($C_4H_{11}N$) est une amine primaire car le sel d'ammonium B ($C_7H_{18}NI$) correspondant contient trois atomes de carbone de plus.

Formules semi-développées possibles pour A :

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$; b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$; c) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$; d) $CH_3-C(CH_3)_2-NH_2$

Seul l'hydroxyde d'ammonium C issu de l'amine c) peut donner 3 alcènes D, E et F après chauffage, avec D largement majoritaire (élimination d'Hofmann). (a), b) et d) n'en donne qu'un).



Exercice 17-i

D'après le test d'Hindsberg, A est une amine primaire, B une amine secondaire et C une amine tertiaire.

Formules semi-développées possibles pour B :

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_3$; b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH-CH_3$; c) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH-CH_3$; d) $CH_3-C(CH_3)_2-NH-CH_3$; e) $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3$; f) $CH_3-CH(CH_3)-NH-CH_2-CH_3$.

Seules les amines a) et c) peuvent donner majoritairement le but-1-ène après réaction avec CH_3I , AgOH puis chauffage (élimination d'Hofmann).