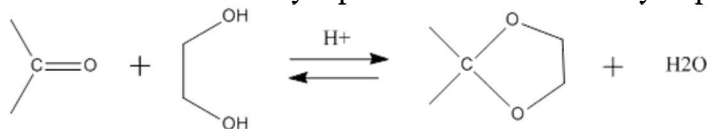


BCPST 1 PLANCHE O-8- ADDITION NUCLEOPHILE SUR CARBONYLE (A.N.)

Données, banque de réactions :

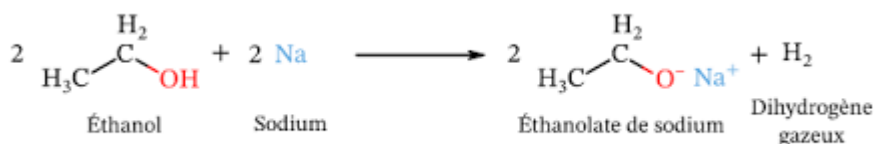
- Réaction d'un diol sur un carbonyle, protection de fonction

L'éthan-1,2-diol réagit rapidement sur les carbonyles pour donner un acétal cyclique selon le schéma :

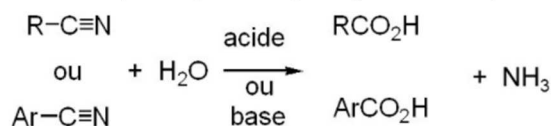


Cette réaction est un équilibre très facile à déplacer : en présence de déshydratant le sens direct est quantitatif. A l'inverse, on peut hydrolyser rapidement et quantitativement l'acétal dans un grand excès d'eau et en milieu acide. L'acétal est en revanche stable en milieu neutre ou basique.

- Réaction du sodium métallique sur un alcool, obtention d'un alcoolate de sodium, exemple :



- Réaction violente du sodium sur l'eau : $\text{Na}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^- + \frac{1}{2} \text{H}_{2(g)}$
- Hydrolyse du groupe nitrile (R est un alkyle, Ar un noyau aromatique)



Exercice 1. Réactions sur la pentan-2-one

Ecrire le produit de la réaction et le mécanisme quand on fait réagir la pentan-2-one avec :

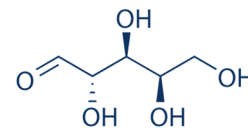
- KCN, HCl
- NaBH₄ suivi d'une hydrolyse

Exercice 2. Double sens

Proposer un schéma pour passer du cyclohexanol à la cyclohexanone. Comment faire la réaction inverse ?

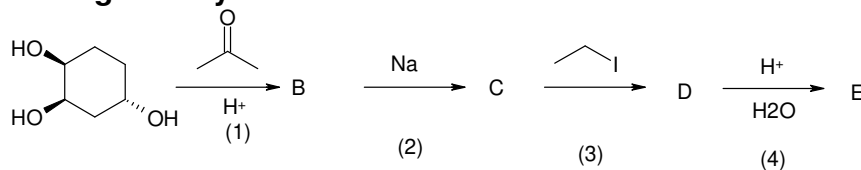
Exercice 3. Addition sur un sucre

Le D-Lyxose a la structure ci-contre



- 1 - Donner sa configuration absolue complète
- 2 - Donner le produit **A** de l'action de cyanure sur ce sucre. Combien de stéréoisomères attend-on ? Quelle est la relation entre eux ?
- 3 - Donner le produit **B** de l'hydrolyse acide de **A**

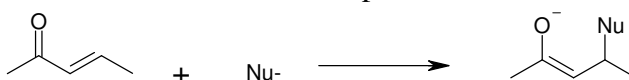
Exercice 4. Stratégie de synthèse



- 1 - Sur le schéma de synthèse ci-dessus, donner la structure de **B** en précisant sa configuration. Comment s'appelle l'étape (1) ? A quoi sert-elle ?
- 2 - Identifier **C**. Entre les étapes (1) et (2), le milieu est soigneusement séché et toute trace d'acide est éliminée. Pourquoi ? Quelle est la nature chimique de l'étape (2) ?
- 3 - Donner la structure de **D**. Comment s'appelle l'étape (3) ?
- 4 - Donner la structure de **E**. Comment s'appelle l'étape (4) ? A quel moment a-t-on une A.N. ?

Exercice 5. Addition 1,4

Le schéma ci-dessous montre l'addition 1,4 d'un nucléophile noté Nu⁻ sur une cétone conjuguée



- 1 - Montrer que cette cétone présente deux sites électrophiles
- 2 - Quel serait l'autre produit possible de l'addition ? On parle dans ce cas d'addition 1,2
- 3 - Justifier le schéma fourni en proposant un mécanisme