

BCPST 1 PLANCHE O-9 ADDITION NUCLEOPHILE, ORGANOMAGNESIENS,

Exercice 1. Réactions sur un organomagnésien

Donner le produit final après hydrolyse de l'action du chlorure de butylmagnésium sur

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| a) Acide propanoïque | b) Propanone |
| c) Propanol | d) Propanoate d'éthyle |
| e) Dioxyde de carbone | f) Ethylamine |

Exercice 2. Synthèse mystère

A réagit avec le magnésium dans le THF anhydre pour donner **B**. **A** donne également **C** dans une solution de soude diluée. **C** est oxydé par le permanganate MnO_4^- pour donner **D**. L'action de **B** sur **D** conduit à **E** qui en présence d'eau acidifiée produit le 2,3-diméthylbutan-2-ol.

Déterminer la structure de **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.

Exercice 3. Rétrosynthèse

A partir de l'éthanol comme seul réactif organique et en disposant de tous les réactifs minéraux, proposer une voie de synthèse de

- 1 - L'éthanal et l'acide éthanioïque
- 2 - L'acide propanoïque
- 3 - Le butan-2-ol et la butanone

Exercice 4. Synthèse d'une phéromone

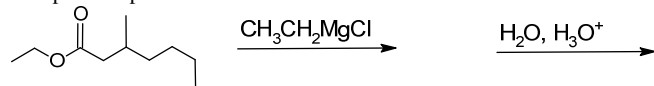
On veut synthétiser la 2-méthylheptan-4-one, phéromone d'alarme de plusieurs espèces de fourmis.

- 1 - On fait d'abord réagir HI concentré en excès sur le 2-méthylpropan-1-ol. Donner le produit **B** formé. Pourquoi met-on HI en excès ?
- 2 - Dans une ampoule de coulée, on introduit 9,56 g de **B** dans 40 ml d'éther anhydre. On verse goutte à goutte dans un ballon tricol contenant 1,9 g de magnésium et quelques cristaux de diiode. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant prolongé d'un tube garni de chlorure de calcium anhydre.
 - (a) Ecrire la réaction, nommer le produit **C** obtenu.
 - (b) A quoi sert le tube qui surmonte le réfrigérant ?
 - (c) Calculer et discuter les quantités mises en jeu.
- 3 - On refroidit et on ajoute goutte à goutte une solution de 4,50 g de butanal dans 10 ml d'éther anhydre. Après hydrolyse et purification, on isole 3,50 g d'un liquide incolore **D**.
 - (a) Identifier **D**, donner le mécanisme simplifié de sa formation. Indiquer les stéréoisomères possibles. **D** possède-t-il une activité optique ?
 - (b) Comment peut-on isoler **D** ?
 - (c) Calculer le rendement du passage de **B** à **D**
- 4 - Comment passer de **D** à la phéromone recherchée ?

On donne les masses molaires en g/mol : $M(\text{I})=127$; $M(\text{Mg})=24,3$; $M(\text{O})=16$; $M(\text{C})=12$; $M(\text{H})=1$

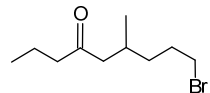
Exercice 5. Addition sur un ester

Compléter et préciser le mécanisme



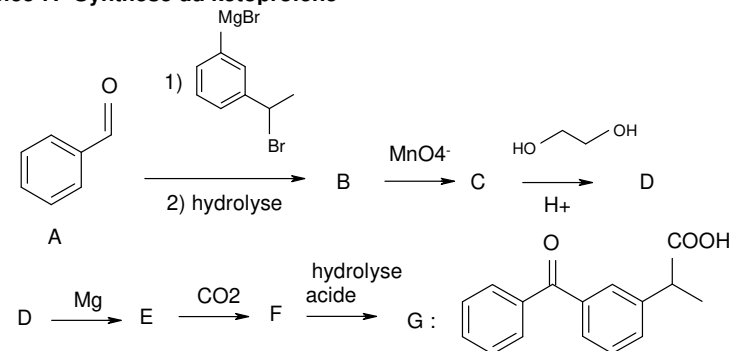
Exercice 6. Addition intramoléculaire

Le substrat **A** a la structure suivante :



L'action du magnésium sur **A** dans de l'éther anhydre conduit après hydrolyse acide à un produit cyclique. Expliquer

Exercice 7. Synthèse du kétoprofène

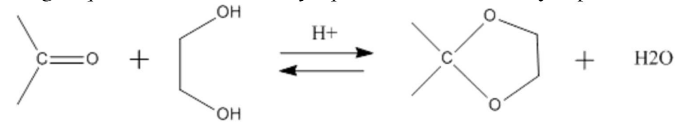


Ci-dessus est présentée une synthèse du kétoprofène **G**.

- 1- Identifier les produits **B** à **F**
- 2- Comment s'appelle l'étape $\text{C} \rightarrow \text{D}$? Expliquer son intérêt ici.
- 3- Dans quel type de solvant se fait l'étape 1) de **A** à **B** ? Indiquer les précautions à prendre.
- 4- Comment fait-on l'hydrolyse 2) de l'étape de **A** à **B** ? Le milieu est-il acide, neutre ou basique ?

Données : réaction d'un diol sur un carbonyle, protection de fonction

L'éthan-1,2-diol réagit rapidement sur les carbonyle 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.