

## TD révision : Chimie organique PCSI

### Ex 1 : Halogénoalcanes (\*\*)

L'action du cyanure de sodium sur le 2-chloro-1-phénylpropane dans l'acétone conduit à un produit (A), la réaction se déroulant conformément à la loi de vitesse :  $v = k[RCI][CN^-]$

1. Ecrire la formule plane et le nom systématique de (A).
2. Quel est le mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation de (A) et quelle en est la conséquence stéréochimique ?
3. La réaction est effectuée à partir du stéréoisomère de descripteur stéréochimique S du dérivé chloré : représenter sa formule spatiale ainsi que celle du produit, la chaîne principale et le groupe phényle étant obligatoirement placés dans le plan.
4. Dans un milieu et à une température donnés, on observe pour le 1-chloro-1-phénylpropane une réaction plus rapide, et dont la vitesse est indépendante de la concentration en cyanure (contrairement à ce qui se produit dans les mêmes conditions pour le 2-chloro-1-phénylpropane) : expliquer pourquoi. Que peut-on prévoir quant à la stéréochimie du produit ?

Le 2-chloro-1-phénylpropane, mis à réagir avec la potasse, conduit par une réaction du second ordre à un composé (B) et (en moindre proportion) à l'un de ses isomères (B').

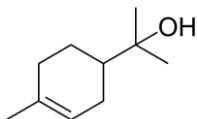
5. Ecrire les formules planes et les noms systématiques de (B) et (B').
6. Justifier brièvement la prédominance de (B).
7. De quel type de réaction s'agit-il ? Décrire le mécanisme ; en déduire quel est le stéréo-isomère de (B) le plus abondamment formé.

Le (2S, 3R)-3-chloro-2-phénylpentane est chauffé dans une solution aqueuse de soude.

8. Représenter le (2S, 3R)-3-chloro-2-phénylpentane.
9. Quelle réaction se produit-il ? Ecrire son mécanisme.
10. Quel est le produit majoritaire ?
11. Quels produits minoritaires forme-t-on ?

### Ex 2 : Déshydratation d'alcools (\*)

On chauffe l' $\alpha$ -terpinol (structure ci-contre) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 33%.



1. Donner les produits obtenus en précisant le mécanisme.
2. Quel est le produit majoritaire ?
3. Pourquoi utilise-t-on l'acide sulfurique et non l'acide chlorhydrique ?

### Ex 3 : Synthèse d'étheroxyde à partir d'alcool (\*)

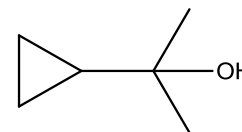
L'oxyde de méthyle et de tertiobutyle (MTBE) est un additif des carburants. Il peut être synthétisé à partir du méthanol et du 2-méthylpropan-2-ol de la façon suivante :

- ✓ on transforme d'une part le méthanol en 1-chlorométhane ;
- ✓ on transforme d'autre part le 2-méthylpropan-2-ol en ion 2-méthylpropan-2-olate (ou tertiobutylate) ;
- ✓ on fait réagir ensemble les deux produits obtenus.

1. Proposer une méthode (on écrira l'équation de réaction) pour transformer :  
le méthanol en 1-chlorométhane ?  
le 2-méthylpropan-2-ol en ion 2-méthylpropan-2-olate ?
2. Écrire l'équation de la réaction de formation du MTBE. Donner le nom de cette réaction et le mécanisme mis en jeu.
3. Aurait-on pu faire réagir l'ion méthanolate sur le 2-chloro-2-méthylpropane pour obtenir le MTBE ? Si non, quel est alors le produit réellement obtenu ?
4. Le MTBE peut également être obtenu en mélangeant, en milieu acide et en chauffant, du 2-méthylpropan-2-ol et du méthanol. Quel est le type de la réaction mise en jeu ? Que pensez-vous de cette méthode ?

### Ex 4 : Synthèse du sulcatol (\*\*)

Une synthèse du sulcatol, phéromone d'agrégation d'indicateur insecte xylophage, utilise l'alcool **A** de formule :



Quand on traite **A** par HBr concentré, on observe, à côté du dérivé bromé **B** normalement attendu, un isomère **B'** dont le spectre RMN du proton est le suivant :

- ✓ (1,65 ppm, singulet : 6H) ;
- ✓ (2,5 ppm, quadruplet : 2H) ;
- ✓ (3,4 ppm, triplet : 2H) ;
- ✓ (5,1 ppm, triplet : 1H).

Le spectre IR montre une bande d'absorption vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

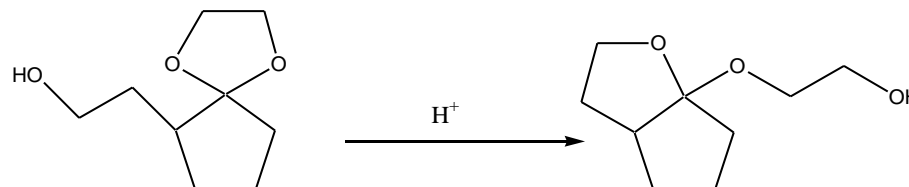
1. Donner la structure de **B**. Quel est l'intérêt d'utiliser HBr au lieu du bromure de sodium NaBr ?
2. Identifier **B'**.
3. Proposer un mécanisme d'obtention de B'. Justifier sa formation préférentielle.

**B'** est traité par un équivalent de magnésium dans l'éther ; après disparition du magnésium, on ajoute un équivalent d'éthanal. Après réaction et hydrolyse, on obtient le sulcatol.

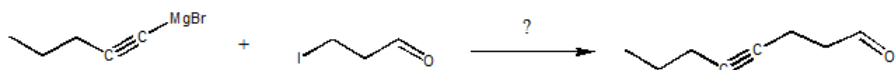
4. Donner la structure du sulcatol.

### Ex 5 : Acétalisation (\*\*)

1. Interpréter au moyen d'un schéma réactionnel, la transformation :



2. Comment réaliser la synthèse suivante :



On indiquera les équations bilans et les conditions opératoires des différentes étapes mises en jeu.

3. Proposer une méthode de formation du bromopentynylmagnésium à partir de composés organiques et minéraux de votre choix. On donnera la structure des réactifs et du solvant intervenant dans les différentes étapes de cette préparation.

Le traitement d'un alcool par le dihydropyrane en milieu acide constitue une méthode couramment utilisée pour protéger un alcool.



dihydropyrane

4. Montrer que le dihydropyrane peut en milieu acide conduire à la formation de 2 carbocations. Ecrire ces 2 carbocations et déterminer lequel est le plus stable.  
5. A l'aide de ce qui précède, montrer en proposant un schéma réactionnel que la réaction du dihydropyrane sur un alcool ROH catalysée par l'ion  $H^+$  conduit à un acétal. Comment peut-on régénérer l'alcool ?

### Ex 6 : Séquences réactionnelles avec organomagnésiens (\*)

On fait réagir dans l'éther anhydre, le 2-chloro-1-phénylpropane sur des copeaux de magnésium.

1. Ecrire le bilan-réactionnel ; quel est le rôle du solvant ?
2. Comment peut-on faciliter l'amorçage de la réaction ?
3. Pourquoi faut-il :
  - introduire lentement le dérivé halogéné ?
  - prévoir un système réfrigérant ?
  - utiliser un solvant rigoureusement anhydre ?
  - mettre éventuellement le système à l'abri de l'air ambiant ?
4. Comment parvient-on en pratique à débarrasser l'éther de toute trace d'eau ?

Le magnésien obtenu est mis en présence de benzaldéhyde Ph-CHO ; on obtient après hydrolyse un produit **A** qui, par chauffage en milieu acide, se déshydrate pour conduire à **B** ( $C_{16}H_{16}$ ) ; **A**, traité par du sodium dans l'ammoniac liquide donne **C** qui, en présence de chloroéthane conduit à **D** ( $C_{18}H_{22}O$ ).

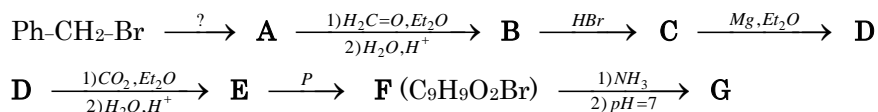
5. Ecrire les formules planes des quatre produits, et les noms systématiques de **A**, **B**, **C** et **D**.
6. Indiquer à quelles catégories appartiennent les réactions par lesquelles apparaissent les composés **A**, **B**, **C** et **D**.

L'action du bromure d'éthyle magnésien en excès sur l'acide 3-hydroxybutanoïque noté **A'** donne un gaz **B'** et un composé **C'**.

7. Identifier **B'** et **C'**. Quel volume de gaz obtient-on lorsqu'on part d'une mole d'acide dans les conditions normales de température et de pression ?

### Ex 7 : Synthèse de la phénylalanine (\*)

La phénylalanine **G** est un acide aminé pouvant être préparé selon la suite de réactions :



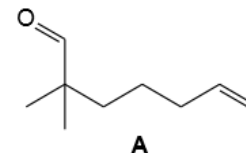
1. Identifier **A** et préciser les conditions de la première étape.
2. Identifier **B**, **C**, **D** et **E**.

Le spectre IR de **F** comporte notamment une large bande à  $3430 \text{ cm}^{-1}$  et une bande très intense à  $1722 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre RMN de **F** contient les signaux suivants :

- ✓ (10 ppm, 1H, singulet large) ;
  - ✓ (7 ppm, 5H, massif) ;
  - ✓ (4,3 ppm, 1H, triplet) ;
  - ✓ (2,9 ppm, 2H, doublet).
3. Identifier **F**.
  4. Qu'obtient-on par action de  $\text{NH}_3$  sur **F** ? Préciser la nature des réactions mises en jeu. Donner la structure de **G**.

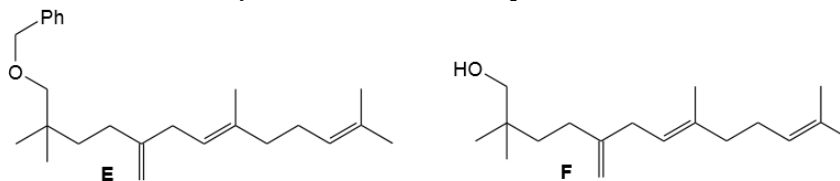
### Ex 8 : Etapes de la synthèse du moénocitol (\*)

Le traitement de **A** par le tétrahydruoborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol conduit à la formation de **B**. **B** est alors mis en présence d'hydruure de sodium  $\text{NaH}$  ; on observe un dégagement gazeux de dihydrogène. L'ajout de bromure de benzyle  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  fournit **C**, de formule brute  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ .



1. Donner la structure de **B**. Quelle est la stoechiométrie de la réaction entre **A** et  $\text{NaBH}_4$ .
2. Quelle est la nature de la réaction entre **B** et  $\text{NaH}$  ?
3. Quel mécanisme réactionnel peut-on envisager pour l'obtention de **C** ? Justifier.

Un série de réactions permet de transformer **C** en **E**. Le traitement de **E** par  $\text{HI}$  permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  et de **F**.

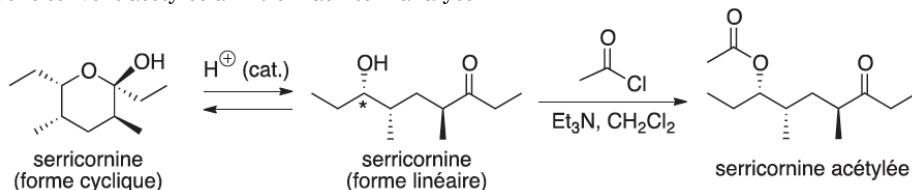


4. Proposer un mécanisme pour l'obtention de **F** à partir de **E**. Quel intérêt présente a priori l'utilisation du bromure de benzyle ?

### Ex 9 : Autour de la serricornine (\*\*)

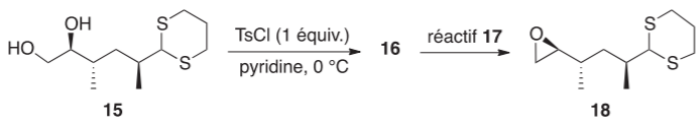
La serricornine est une phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricornis*). Du fait de sa faible disponibilité à l'état naturel, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont donc mis au point des synthèses asymétriques de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité avec, entre autres, pour objectif de concevoir des pièges à phéromones pouvant représenter une bonne alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac.

La serricornine existe sous deux formes en équilibre en présence de traces d'acide. Elle est donc souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse :



1. Identifier les groupes fonctionnels caractéristiques des deux formes de la serricornine. À quelles fonctions correspondent-ils ?
2. Attribuer le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la forme linéaire de la serricornine marqué par un astérisque. Justifier la réponse.
3. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la forme cyclique de la serricornine à partir de la forme linéaire en présence de traces d'acide. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

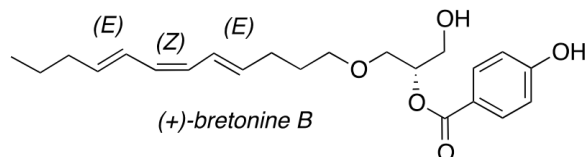
La synthèse énantiosélective de la serricornine décrite par M. Mori, T. Chuman, K. Katō et K. Mori, au Japon, comporte l'étape suivante :



4. Représenter le produit **16** obtenu par réaction du composé **15** avec le chlorure de tosylo (TsCl) en présence de pyridine. Justifier l'emploi d'un seul équivalent de chlorure de tosylo et expliquer la sélectivité de la réaction. Expliquer l'intérêt de cette transformation.
5. Proposer un réactif **17** pour la formation de l'époxyde **18**. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'époxyde **18**.

### Ex 10 : Etapes de la synthèse de la (+)-brétonine B (\*\*)

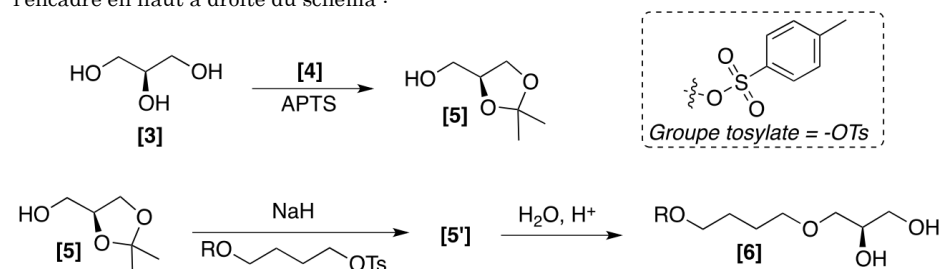
La (+)-Bretonine B est une molécule naturelle qui a été isolée à partir d'une éponge de la famille des Demospongiae, que l'on trouve notamment en mer du nord.



1. Que signifie le préfixe « (+) » utilisé dans la dénomination de la Bretonine B ? Comment ce signe peut-il être déterminé ?

2. La (+)-bretonine B possède un unique carbone asymétrique de stéréodescripteur (S). La modification de ce dernier en configuration (R) conduirait-elle à la (-)-bretonine B ? Justifier.

Le schéma ci-dessous présente les étapes de l'obtention de l'intermédiaire **[6]**. R est un groupe protecteur qui ne sera pas explicité ici. Le groupe tosylate -OTs est explicité dans l'encadré en haut à droite du schéma :



3. Le composé **[5]** est obtenu par une réaction d'acétalisation entre le composé **[3]** et le composé **[4]**. Déterminer la formule topologique du composé **[4]**.
4. Pour transformer le composé **[3]** en **[5]**, on utilise du cyclohexane comme solvant de réaction, de l'APTS (acide para-toluènesulfonique) comme catalyseur et un séparateur de Dean-Stark. Justifier chacun de ces choix.
5. Le composé **[5]** réagit en présence d'hydrure de sodium (NaH) et d'un ester sulfonique pour donner un intermédiaire **[5']**. L'hydrolyse en milieu acide de ce dernier donne le composé **[6]**. Donner la structure de l'intermédiaire **[5']** et proposer un mécanisme pour le passage de cet intermédiaire à **[6]**.

### Ex 11 : Réduction d'une dicétone (\*\*)

On fait réagir la 1-phénylpropane-1,2-dione avec le borohydrure de sodium  $NaBH_4$  en excès en solution dans l'éthanol. On isole un composé **A**. **A** est chauffé en milieu acide pour donner **B** dont le spectre RMN H présente 4 signaux :

- ✓ deux singulets pour  $\delta_a = 9,5 \text{ ppm}$  (1H) et  $\delta_b = 7,2 \text{ ppm}$  (5H)
- ✓ un doublet pour  $\delta_c = 1,4 \text{ ppm}$  (3H)
- ✓ un quadruplet pour  $\delta_d = 3,6 \text{ ppm}$  (1H)

1. Proposer une formule pour **A**. Ecrire les mécanismes de sa formation.
2. Proposer une formule pour **B**. Vérifier les données R.M.N.

### Ex 12 : Rétrosynthèses (\*\*)

A partir du propanal et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer :

1. Le propène
2. L'hexan-3-ol

A partir de l'éthanal et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer :

3. Le chloroéthane
4. La butanone

A partir d'éthanol, de bromoéthane comme seuls produits organiques et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer :

5. le but-2-ène

A partir de 6-bromohexan-2-one, de tout produit organique possédant 2 carbones au maximum et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer :

6. Le 7-hydroxyheptan-2-one

Vous disposez de tout composé organique comportant au maximum 3 carbones, proposer une synthèse des composés suivants :

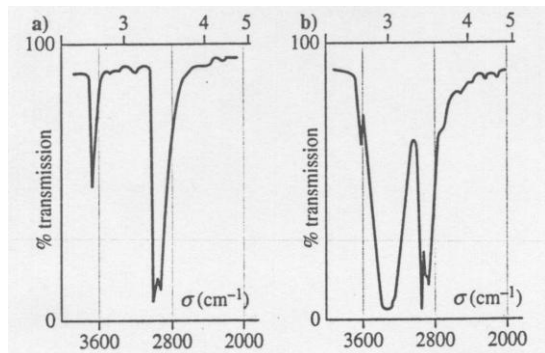
7. Le 2-méthylpent-3-yn-2-ol
8. L'acide butanoïque

Vous disposez de bromobenzène et de tout composé organique comportant au maximum 3 carbones, proposer une synthèse du composé suivant :

9. Le 2-phénylbutan-2-ol

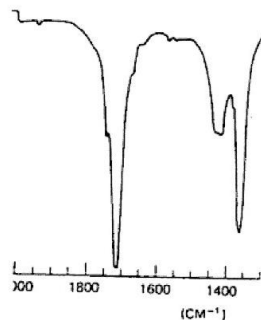
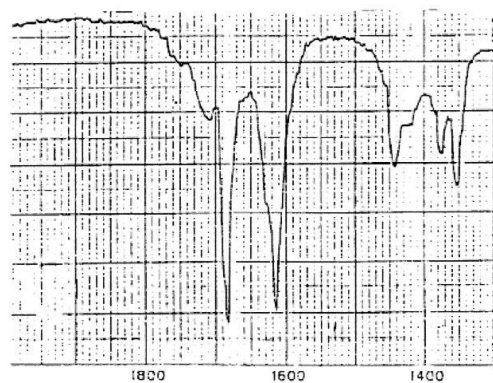
### Ex 13 : Spectroscopie IR (\*)

Les documents a et b ci-dessous représentent un extrait des spectres IR de l'éthanol soit en solution dans le tétrachlorométhane, soit en phase vapeur.



1. Attribuer chacun des spectres en justifiant la réponse.
2. Indiquer de quelle manière se distinguent en IR les couples de composés suivants ; préciser les bandes caractéristiques attendues pour chacun d'eux.  
 Acide propanoïque ; éthanoate de méthyle  
 Ethanol ; méthoxyméthane  
 Cyclohexanone et cyclohex-2-ène-1-one  
 Propanone ; propanal  
 Ethanenitrile ; prop-1-yne

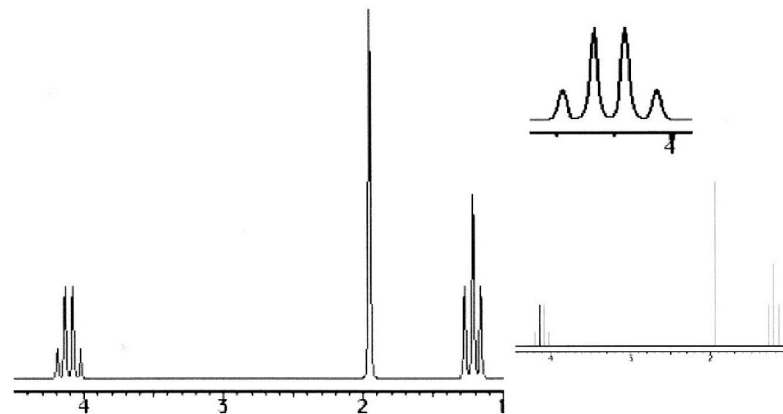
On considère les deux spectres IR ci-dessous :



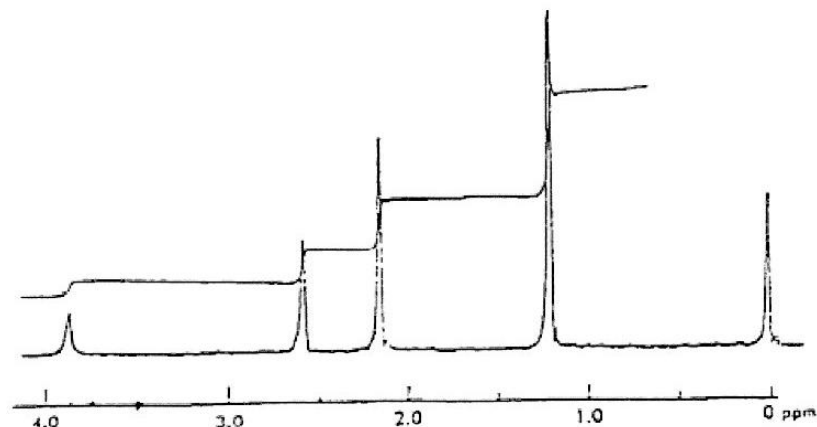
3. Attribuer un spectre à la propanone et l'autre à la 4-méthylpent-3-èn-2-one. Commenter.

### Ex 14 : Spectroscopie RMN – utilisation de l'intégration (\*)

On donne ci-dessous le spectre de l'éthanoate d'éthyle. On visualise le spectre « classique », un agrandissement au voisinage de  $\delta = 4,1 \text{ ppm}$  et un « spectre ligne », pour lequel une ligne verticale est tracée à chaque maximum de signal.



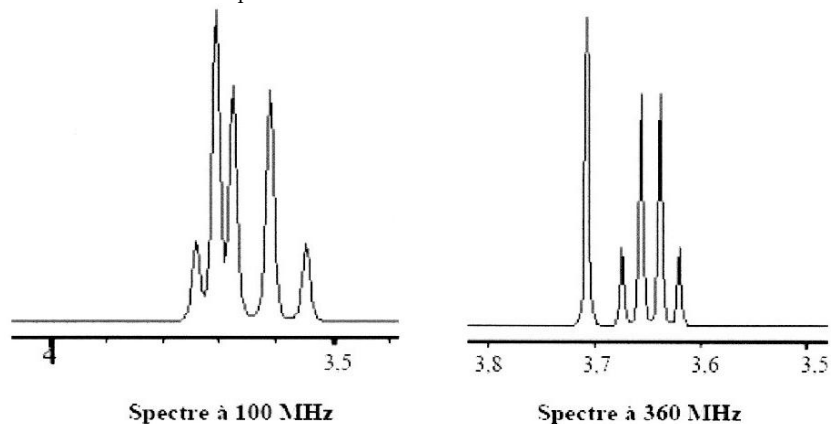
1. Attribuer les signaux.
  2. Donner l'allure de la courbe d'intégration du signal RMN.
- On donne ci-dessous le spectre expérimentale de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one :



3. Repérer le signal de référence interne.
4. Etudier la position des signaux et leur intégration, puis les attribuer aux protons de la molécule.

### Ex 15 : Spectroscopie RMN – utilisation des couplages (\*\*)

On réalise le spectre de l'éthanol. On effectue un spectre à 100 MHz. On repère nettement un triplet vers  $\delta = 1,2 \text{ ppm}$ . Le signal repéré vers  $\delta = 3,7 \text{ ppm}$  est plus complexe. La chimiste décide alors d'effectuer un spectre à 360 MHz.

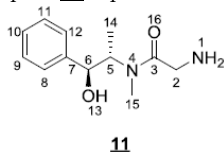


- Expliquer le geste du chimiste, en interprétant et en expliquant la différence d'allure entre les spectres, et en attribuant les signaux visualisés autour de  $\delta = 3,7 \text{ ppm}$ .

Quels sont parmi les isomères de formule  $C_5H_{10}O$  ceux qui donnent les spectres RMN décrits ci-dessous ?

- 3-méthylbutanal ; 3-méthylbutan-2-one ; 2,2-diméthylpropanal ; pentan-2-one ; pentan-3-one ; pentanal
- un triplet à  $\delta = 1.05 \text{ ppm}$  et un quadruplet à  $\delta = 2.47 \text{ ppm}$
- (un doublet à  $\delta = 1.02 \text{ ppm}$ , un singulet à  $\delta = 2.13 \text{ ppm}$  et un heptuplet à  $\delta = 2.22 \text{ ppm}$ )
- un doublet à  $\delta = 0.93 \text{ ppm}$  et un triplet à  $\delta = 9.74 \text{ ppm}$  (spectre partiel)
- deux singulets

On considère le spectre RMN du composé **11** représenté ci-dessous :



$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Étiquette du signal	A	B	C	D	E	F	G	H
Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	7,40 – 7,29	3,88	3,46	3,37	2,97	2,79	2,11	0,99
Intégration	5 H	1 H	2 H	1 H	1 H	3 H	3 H	3 H
Multiplicité	m	d	d	d	dq	s	s large	d
Constantes de couplage	–	9,3 Hz	17,1 Hz	17,1 Hz	9,3 Hz 6,7 Hz	–	–	6,7 Hz

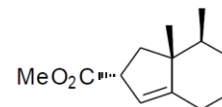
Abréviations : s, singulet ; d, doublet ; q, quadruplet ; m, multiplet.

- Attribuer les signaux RMN du proton en utilisant les notations proposées sur la structure du composé **11** et les étiquettes proposées dans le tableau. Justifier la multiplicité des signaux **B**, **E** et **H**.

- Reproduire la structure du composé **11** et faire apparaître les couplages entre les différents groupes de protons équivalents avec la valeur de la constante de couplage associée.
- Décrire la forme du signal RMN qu'on aurait obtenu pour les protons H2 si ces protons étaient effectivement magnétiquement équivalents. Identifier une origine possible à la non-équivalence observée expérimentalement.

### Ex 16 : Spectroscopie RMN – utilisation des couplages (\*\*\*)

On étudie le composé bicyclique suivant (Me correspond au groupe méthyle  $-\text{CH}_3$ ) :

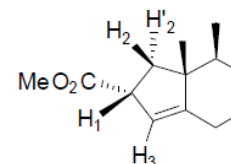


On enregistre le spectre RMN du proton  $^1\text{H}$  de ce composé dans  $\text{CDCl}_3$  (fréquence de l'appareil 300 MHz). On relève, entre autres, les signaux suivants :

$\delta$ / ppm	multiplicité	intégration	Constantes de couplage / Hz
0,85	doublet	3H	$^3J = 6,6$
0,91	singulet	3H	–
1,87	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 9,0$
2,04	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 8,1$
3,69	singulet	3H	–

- Attribuer les signaux intégrant pour 3H aux atomes d'hydrogène correspondants, en justifiant la multiplicité.

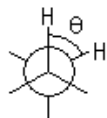
On note les différents atomes d'hydrogène du composé étudié comme indiqué ci-dessous :



- Les atomes d'hydrogène H2 et H2' ne sont pas chimiquement équivalents. Justifier. Les deux signaux intégrant pour 1H correspondent aux hydrogènes H2 et H2'.
- Avec quel atome d'hydrogène, l'atome H2 est-il couplé en  $^2J$  ? Et en  $^3J$  ?

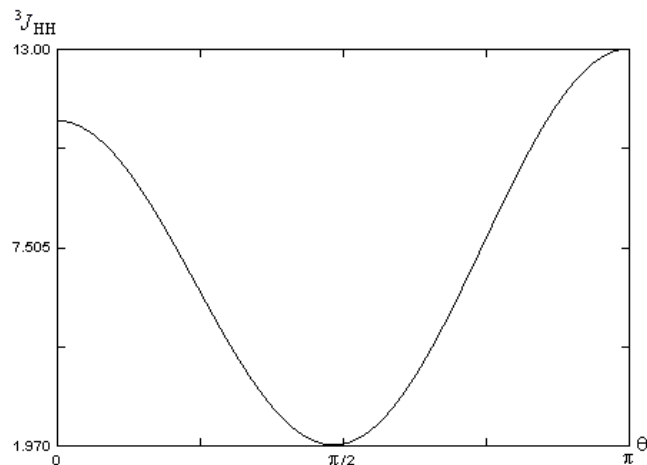
**Document 1 : Formule de Karplus**

La constante de couplage  ${}^3J$  entre deux protons vicinaux dépend de la valeur de l'angle dièdre entre les liaisons C-H. Cette dépendance peut être exprimée quantitativement grâce à la formule de Karplus.



$${}^3J_{HH} = A + \cos \theta + C \cos 2\theta$$

L'allure de la courbe donnant  ${}^3J$  en fonction de l'angle dièdre est donnée ci-dessous :



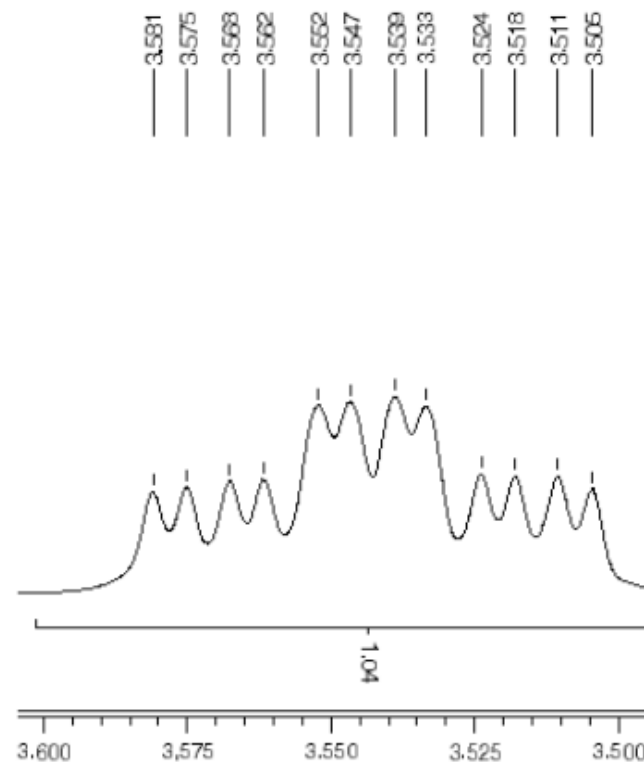
4. En utilisant le document 1, attribuer les deux signaux restant, en justifiant la multiplicité.

On considère le proton  $H_1$ . On suppose que :

$${}^3J(H_1 - H_2) = {}^3J(H_1 - H'_2) > {}^3J(H_1 - H_3)$$

5. Quelle est l'allure du signal attendu pour ce proton ?

En fait le signal correspondant au proton  $H_1$  a l'allure suivante :



6. Montrer que l'allure du signal correspond à un léger dédoublement du signal attendu. Proposer une explication à ce phénomène en considérant l'environnement chimique du proton  $H_1$ .
7. Montrer que l'on peut retrouver les valeurs de  ${}^3J(H_1 - H_2)$ ,  ${}^3J(H_1 - H'_2)$  et  ${}^3J(H_1 - H_3)$ .