

REVISIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

EXERCICE 1 :

1) A température ambiante, le traitement du (S)-1-chloro-1-phényléthane par la soude diluée en solution aqueuse conduit à un mélange équimolaire de deux alcools A et A'.

- Donner le mécanisme de cette réaction et justifier les proportions des alcools obtenus.
- Commenter les conditions opératoires utilisées.
- Pourquoi la structure du dérivé halogéné favorise-t-elle ce mécanisme ?

2) Le (S)-1-bromo-1-phényléthane, traité par du méthanolate de sodium dans le méthanol, donne un mélange de 80% d'un éther-oxyde de configuration R et 20% de l'énantiomère correspondant.

- Expliquer comment ce résultat expérimental montre que la réaction n'est ni une SN1 pure, ni une SN2 pure. Chiffrer l'importance relative des deux mécanismes.
- En raisonnant sur l'effet électronique du groupement méthyle, expliquer pourquoi l'ion méthanolate est un meilleur nucléophile que HO⁻.
- En comparant la structure des réactifs et les conditions opératoires des questions 1 et 2, expliquer pourquoi la réaction n'est ni une SN1 pure, ni une SN2 pure.

<i>Solvant</i>	<i>méthanol</i>	<i>eau</i>
<i>Polarité(ϵ_r)</i>	<i>32,6</i>	<i>78,5</i>

EXERCICE 2

1) Le 2-bromo-3-méthylbutane est traité par de la potasse alcoolique à chaud. On obtient un mélange de 2 alcènes A et B, avec A majoritaire. Donner les formules de A et B et expliquer pourquoi A est majoritaire.

2) Le 3-bromo-4-méthylhexane de configuration (3S, 4R), noté C traité par la potasse alcoolique à chaud, conduit à 2 isomères de position : D, majoritaire et E.

- Représenter C dans l'espace.
- Cette élimination est bimoléculaire ; écrire le mécanisme et donner la stéréochimie de D ; obtient-on un ou plusieurs stéréoisomères ?

EXERCICE 3 :

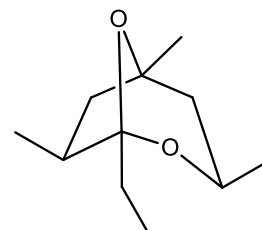
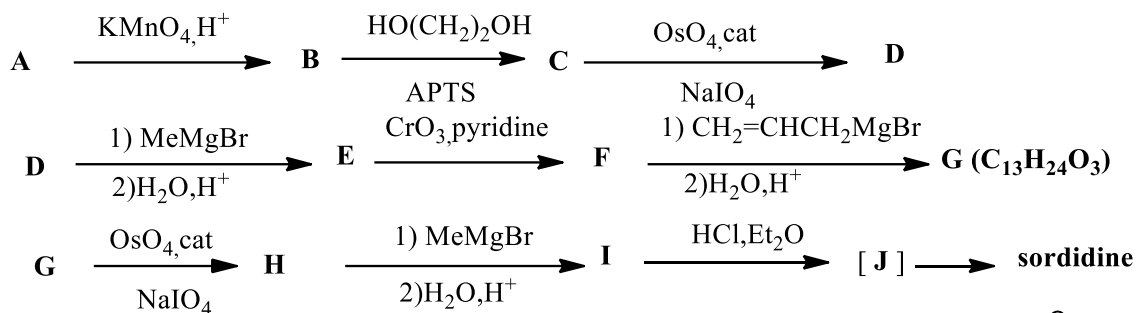
1) On considère le (2R, 3S) -3-bromobutan-2-ol (composé A). Donner en représentation de Cram quelques conformations particulières de ce composé ?

2) On fait réagir A avec l'acide bromhydrique concentré ; il en résulte une réaction acido-basique suivie d'une substitution nucléophile.

- Quels produits s'attend-on à obtenir dans l'hypothèse soit d'un mécanisme SN1, soit d'un mécanisme SN2 ?
- Préciser dans chaque cas si le produit ou mélange de produits obtenus est optiquement actif.

EXERCICE 4 :

La synthèse de la sordidine est réalisée à partir du composé A , le 4-méthylhept-6-èn-3-ol selon le schéma suivant



- 1) Donner la structure de **B** sachant que ce composé présente une bande intense en IR vers 1720 cm⁻¹.
- 2) Représenter le produit **C**. Détailler le mécanisme réactionnel de sa formation à partir de **B**. Quelles sont les conditions pour avoir une réaction quantitative ?
- 3) Indiquer la structure de **D** et **E** ; préciser le mécanisme de formation de **E** et le solvant utilisé dans cette étape.
- 4) Comment qualifier la réaction de **E** à **F** ? Proposer un réactif qui permettrait de passer de **F** à **E**.
- 5) Donner la structure des composés **G**, **H** et **I**.
- 6) Dans la dernière étape, quand on traite **I** par l'acide chlorhydrique dilué, il y a formation d'un intermédiaire **J** et d'éthane-1-2-diol. Le composé **J** ne comporte pas de cycle ; il se transforme spontanément, dans les conditions décrites, pour former la sordidine.
 - a) Quelle(s) fonction(s) la sordidine comporte-t-elle ?
 - b) En déduire le type de fonctions présentes dans l'intermédiaire **J**.
 - c) Proposer un mécanisme pour la transformation de **I** en la sordidine.
 - d) Cette synthèse permet-elle de contrôler la stéréochimie des centres asymétriques présents dans la molécule de sordidine ?

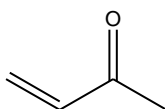
EXERCICE 5 :

1) On verse sur du magnésium en copeaux une solution de 5-bromopentanal dans l'éther anhydre. Après réaction et hydrolyse, on récupère un mélange d'un composé cyclique A de formule brute C₅H₁₀O et d'un composé linéaire B de formule brute C₁₀H₂₀O₂.

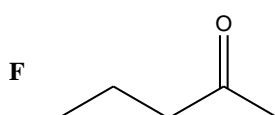
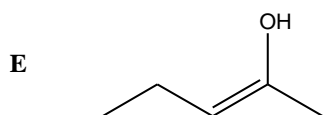
a) Expliquer la formation des composés A et B et donner leur formule semi-développée.

b) Pourquoi le composé A est-il majoritaire ?

2) L'action du chlorure de méthylmagnésium sur la méthylvinylcétone C de formule :



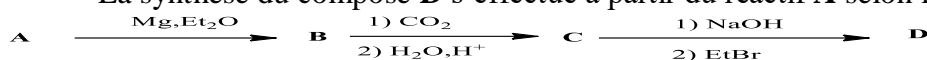
conduit, après hydrolyse acide, à l'alcène-alcool attendu D ainsi qu'à un énol E qui évolue en milieu acide vers la cétone F.



- Donner la formule de D.
- A l'aide du modèle de la mésomérie, montrer que C présente deux sites électrophiles. En déduire un mécanisme expliquant la formation de E.
- Proposer un mécanisme pour le passage de E à F en milieu acide.

EXERCICE 6 :

La synthèse du composé **D** s'effectue à partir du réactif **A** selon le schéma suivant :



- Déterminer la formule brute de **D** dont la composition massique est 54,5% de carbone, 9,2% d'hydrogène et 36,3% d'oxygène pour une masse molaire de $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Identifier **D**, sachant que son spectre RMN présente un quadruplet (2H) à 4,1 ppm ; un singulet (3H) à 2,0 ppm et un triplet (3H) à 1,3 ppm.
- En déduire les structures de **A**, **B** et **C**.
- Donner le mécanisme de formation de **C**.
- Expliquer la formation du composé **D**.

EXERCICE 7 :

1) On mélange en milieu acide le 2-méthylpropène et le 2-bromopropan-1-ol (composé **A**). Après réaction, on isole le composé **B** de formule brute $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OBr}$. Le spectre IR de **B** ne présente plus la bande large autour de 3600 cm^{-1} que possédait le spectre du composé **A**. Donner la formule semi-développée de **B** et proposer un mécanisme pour sa formation.

2) Proposer une méthode de formation du bromure d'acétylmagnésium, C, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$ à partir des composés organiques et minéraux de votre choix.

3) L'action de C sur B permet de former le composé D de formule $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Donner la formule semi-développée de D et proposer un mécanisme pour sa formation.

4) Quand on chauffe D en milieu acide anhydre, on obtient le composé E, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, qui présente sur son spectre IR une bande large autour de 3600 cm^{-1} , ainsi qu'un dégagement de 2-méthylpropène.

- Donner la formule semi-développée de E.