

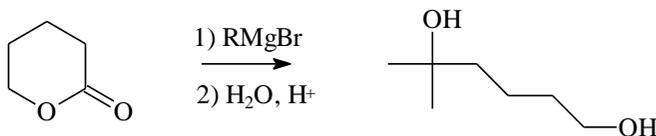
Exercice 1 :

Quels sont les produits obtenus par action du bromure de propylmagnésium sur les composés suivants ? (donner les produits obtenus après hydrolyse acide). Préciser le nombre d'équivalent de magnésien consommés.

1. CH₃CHO
2. CH₃-CO-CH₃.
3. CH₃COOCH₃.
4. HOCH₂CH₂CH₂CHO
5. CH₃CHOHCH₂COOCH₃
6. C₆H₅CH=CH₂.
7. 1,2-époxypropane

Exercice 2 :

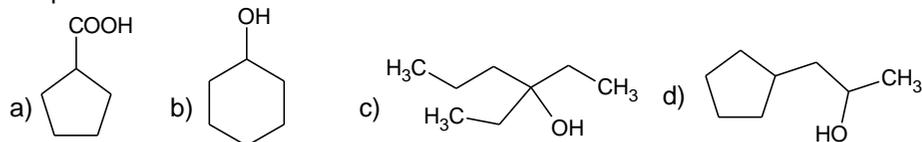
1. Quel organomagnésien a réagi dans cette synthèse ?



2. Proposer une séquence réactionnelle pour passer de l'acide 4-hydroxypentanoïque au 2-méthylhexane-2,5-diol, sachant que l'acide initial est d'abord transformé par chauffage en composé C de M=100 g.mol⁻¹. (penser à une estérification intramoléculaire)

Exercice 3 :

Proposer des réactifs faisant intervenir un organomagnésien pour la synthèse des produits suivants :



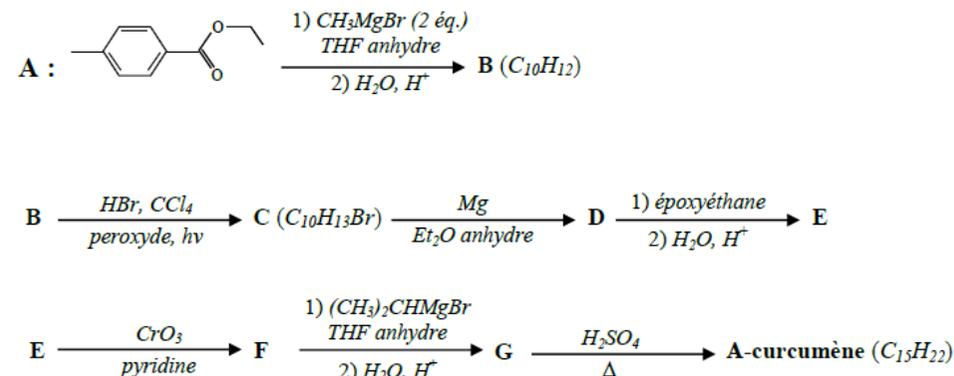
Exercice 4 : stéréosélectivité à basse température.

On additionne la (R) 3-chlorobutanone à du bromure d'éthylmagnésium dans l'éther à -70°C. A cette température la conformation de la cétone est telle que le chlore est le plus éloigné possible de l'oxygène et le carbanion attaque la liaison C=O du côté le moins encombré. Quel produit A obtient-on préférentiellement ?

(*indication* : proposer une représentation de Newman selon l'axe C₂-C₃ pour expliquer l'obtention majoritaire de ce produit).

Exercice 5

Une voie de synthèse d'un terpène, l' α -curcumène, contenu dans l'huile essentielle de l'immortelle, plante aromatique présente dans le bassin méditerranéen, est proposée à partir du composé **A** ci-dessous :



Le spectre RMN du composé **C** est le suivant : (doublet ; 3H ; 1,4 ppm) ; (singulet ; 3H ; 2,4 ppm) ; (multiplet ; 1H ; 3,3 ppm) ; (doublet ; 2H ; 3,6 ppm) ; (multiplet ; 4H ; 7,0 ppm).

1. En déduire la structure des différents composés de la synthèse. On précisera l'attribution des signaux RMN du composé **C**.
2. On détaillera le mécanisme de la première étape en justifiant les conditions opératoires.

Données :

Oxydants	Conditions d'utilisation
CrO ₃ (s), H ₂ SO ₄	Oxydation d'alcools simple non fonctionnalisés, suroxydation possible
Complexe CrO ₃ -pyridine	Oxydation ménagée d'alcools (sans suroxydation), composé sensible aux acides fort
Chlorochromate de pyridinium : ClCrO ₃ ⁻ pyrH ⁺	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions