

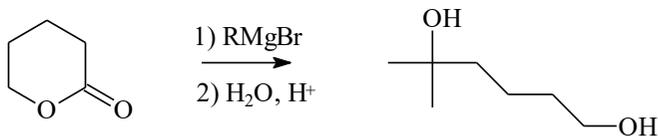
**Exercice 1 :**

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. CH <sub>3</sub> CHO                                   | 5. CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> |
| 2. CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> .                 | 6. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> .     |
| 3. CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> .                  | 7. 1,2-époxypropane                                       |
| 4. HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO |   |

**Exercice 2 :**

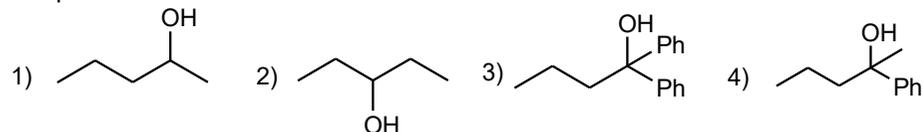
1. Quel organomagnésien a réagi dans cette synthèse ?



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<sup>-1</sup>. (penser à une estérification intramoléculaire)

**Exercice 3 :**

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



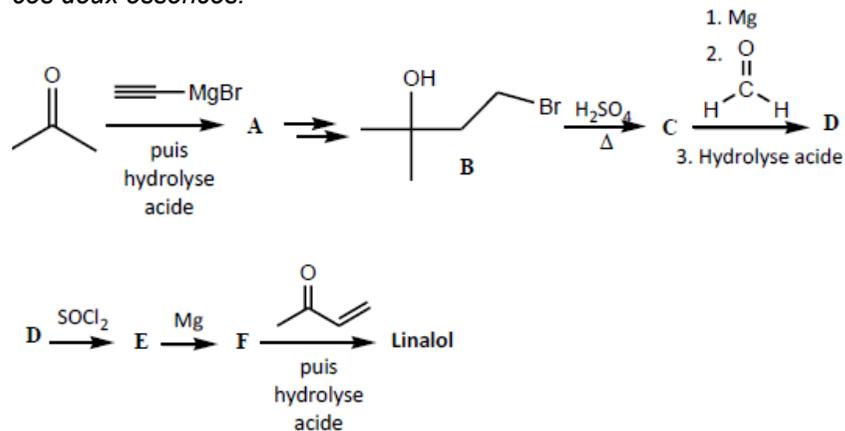
**Exercice 4 : stéréosélectivité à basse température.**

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 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> pour expliquer l'obtention majoritaire de ce produit).

**Exercice 5 : Synthèse du linalol**

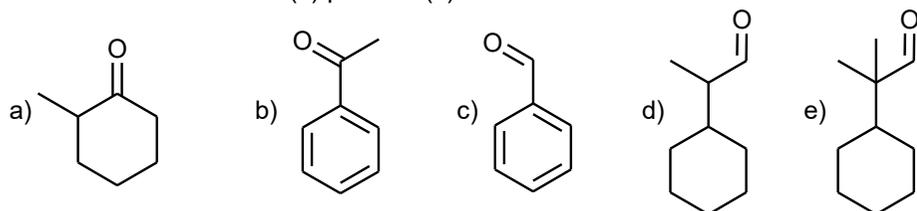
Le linalol est un composé utilisé en parfumerie en remplacement d'une huile essentielle de lavande ou de bergamote, car son odeur est assez voisine de ces deux essences.



1. Indiquer la structure de **A** et le mécanisme de sa formation.
2. Indiquer la structure de **C** et le mécanisme de sa formation. Justifier la régiosélectivité de cette réaction.  
☞ revoir son cours sur les alcools (activation en chimie organique)
3. Le chlorure de thionyle SOCl<sub>2</sub> est un agent chlorurant qui permet de transformer un alcool en chloroalcane correspondant. Indiquer les structures des composés **D**, **E** et **F**.  
Lors de la dernière étape de la synthèse, deux produits sont formés : le linalol et une cétone.
4. Montrer que la but-3-én-2-one possède deux sites électrophiles.
5. Indiquer la structure du linalol obtenu par addition classique de l'organomagnésien **F** sur la fonction cétone. Cette réaction est-elle stéréosélective ? Donner le nom du linalol en nomenclature IUPAC et représenter le (S)- linalol.
6. Lors de cette dernière étape, la cétone ci-dessous se forme en plus du linalol. Proposer un mécanisme et la structure de la cétone.
7. Les organomagnésiens : aspect expérimental
  - 7.a. Décrire le montage permettant la synthèse et l'utilisation d'un organomagnésien. Rappeler les précautions qu'il faut prendre pour réaliser ce type de synthèse.
  - 7.b. Comment synthétise-t-on un organomagnésien acétylénique (tel que celui utilisé dans la première étape) ?
  - 7.c. Quel type de solvant choisiriez-vous pour ce type de synthèse et pourquoi ? Donner deux exemples.

**Exercice 6 : équilibre céto-énolique :**

1- Parmi ces carbonyles, identifier les composés éno lisables, donner la structure du ou des éno l(s) possible(s)



2- On donne la valeur de la constante de l'équilibre cétone $\rightleftharpoons$ éno l (à 25°C)

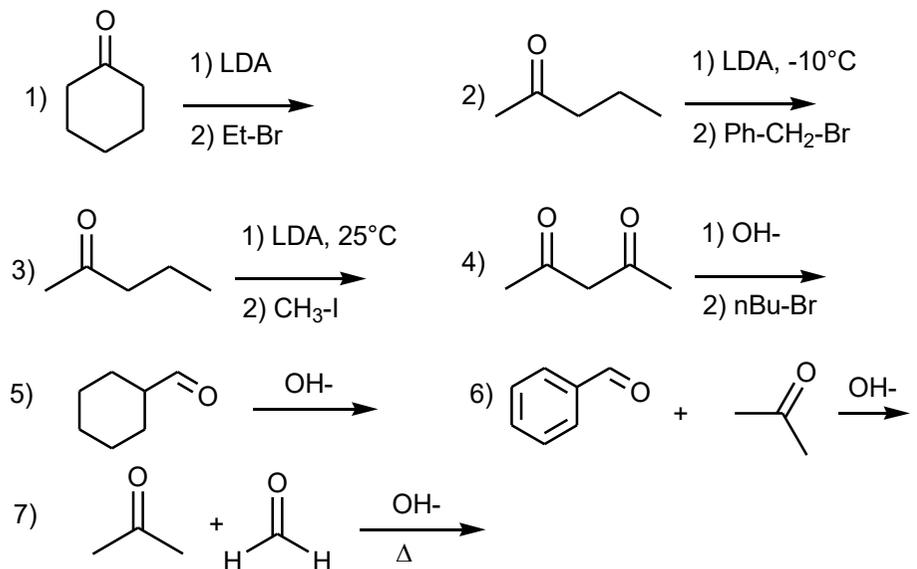
- Cyclohexanone :  $2,0 \cdot 10^{-4}$ .

- Cyclohexane-1,2-dione : 0,67.

Ecrire dans chaque cas la forme de l'éno l correspondant. Interpréter la différence de valeur de K.

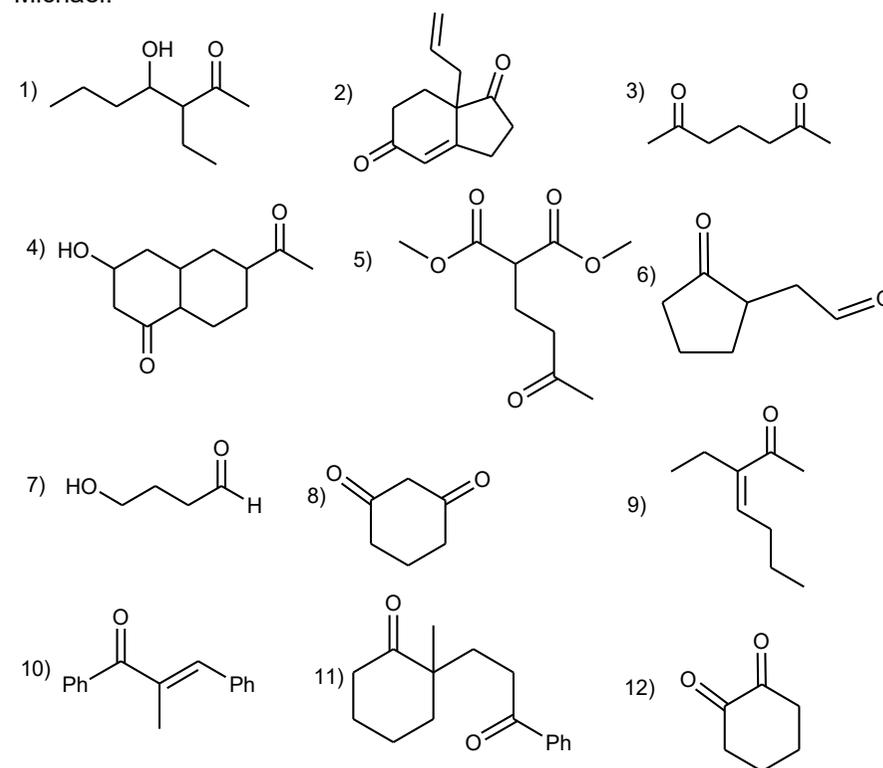
**Exercice 7 :**

Donner les produits des réactions suivantes



**Exercice 8 :**

Identifier si les produits suivants sont issus d'une réaction : d'aldolisation (cétolisation), condensation aldolique, réaction de Michael, ou autre. Identifier les réactifs possibles dans les cas d'aldolisation, crotonisation et réaction de Michael.



**Exercice 9 : synthèse du butan-1-ol:**

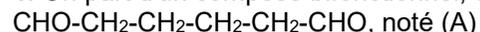
1. L'une des méthodes de préparation industrielle du butan-1-ol consiste à faire réagir d'abord à 20°C de l'éthanal en présence d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium pendant quelques heures; après neutralisation de l'excès d'hydroxyde de sodium, un composé organique A, de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  est obtenu. Préciser la structure de A et le mécanisme réactionnel correspondant.

2. Par chauffage en milieu basique, A conduit à B. Indiquer la formule développée de B. Préciser le mécanisme réactionnel.

3. Préciser le type de réaction permettant de transformer B en butan-1-ol.

**Exercice 10 : Action des organométalliques sur les  $\alpha$ -étones**

1. On part d'un composé bifonctionnel, un dial en C6 :



Placé en milieu basique dilué, (A) conduit à (B) composé cyclique qui, par léger chauffage, donne (C) de formule C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O. Identifier (B) et (C).

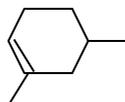
2. On fait agir (C) sur le bromure d'éthylmagnésium, et on obtient après hydrolyse un mélange des deux produits (D) et (E).

Par contre, l'action de l'éthyllithium dans les mêmes conditions ne conduit qu'au seul composé (D), qui ne présente, en spectroscopie infra-rouge, aucune bande entre 1650 et 1750 cm<sup>-1</sup>.

Identifier (D) et (E) et justifier la régiosélectivité observée.

**Exercice 11 :**

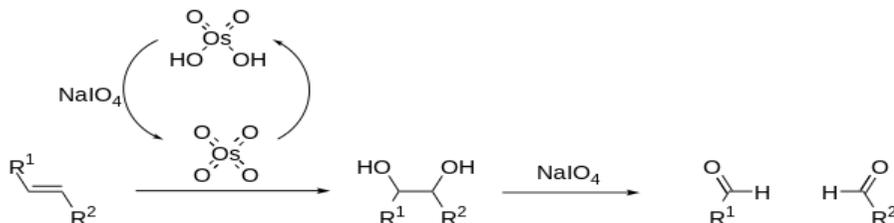
On note A la molécule



1. L'oxydation de Lemieux Johnson du composé A conduit à un seul composé (B). Donner sa formule.

Document : [https://fr.tr2tr.wiki/wiki/Lemieux%E2%80%93Johnson\\_oxidation](https://fr.tr2tr.wiki/wiki/Lemieux%E2%80%93Johnson_oxidation)

The **Lemieux – Johnson** ou **L'oxydation Malaprade – Lemieux – Johnson** est une **réaction chimique** dans laquelle une **oléfine** subit un clivage oxydatif pour former deux **aldéhyde** ou **unités cétone**. La réaction porte le nom de ses inventeurs, **Raymond Urgel Lemieux** et **William Summer Johnson**, qui l'ont publiée en 1956. La réaction se déroule en deux étapes, commençant par **dihydroxylation** de l'alcène par du **tétraoxyde d'osmium**, suivi d'une **réaction Malaprade** pour cliver le diol à l'aide de periodate. Un excès de periodate est utilisé pour régénérer le tétraoxyde d'osmium, ce qui lui permet d'être utilisé en quantités catalytiques. La réaction de Lemieux – Johnson cesse au stade aldéhyde d'oxydation et produit donc les mêmes résultats que l'**ozonolyse**.



L'oxydation classique de Lemieux – Johnson génère souvent de nombreux produits secondaires, entraînant de faibles rendements de réaction; cependant, l'ajout de bases non nucléophiles, telles que la **2,6-lutidine**, peut améliorer cela. OsO<sub>4</sub> peut être remplacé par un certain nombre d'autres composés d'osmium. Le periodate peut également être remplacé par d'autres agents oxydants, comme l'**oxone**.

2. les deux groupes carbonyles de B étant énolesables, B subit une cyclisation en milieu basique. Quelles sont a priori les trois possibilités de cyclisation ? Préciser les formules de C, C' et C''.

3. En fait, le mélange obtenu contient essentiellement C et C' qui sont sans action sur le réactif de Tollens. Identifier C et C'.

4. Seul C réagit avec le diiode en milieu basique pour donner un produit D et un composé iodé formant un précipité jaune : CHI<sub>3</sub> (iodoforme). Identifier C.

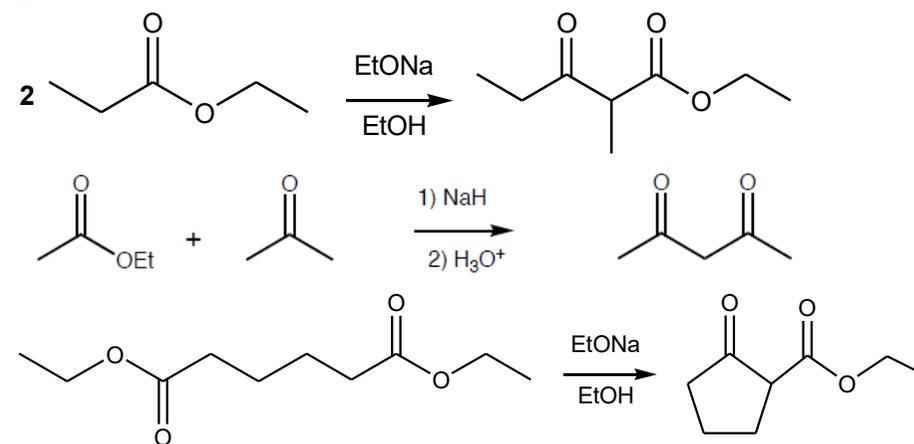
(le diiode préparé in situ permet d'identifier les cétones  $\alpha$ -méthylées).

**Exercice 12 : condensation de Claisen**

La condensation de Claisen est une réaction omniprésente en milieu biologique. Cette réaction forme une liaison carbone-carbone à partir de deux esters ou encore entre un ester et un composé carbonyle en présence d'une base forte, formant un  $\beta$ -cétoster ou une  $\beta$ -dicétone.

Son mécanisme correspond à l'A<sub>N</sub> d'un énolate sur un ester suivi d'une E.

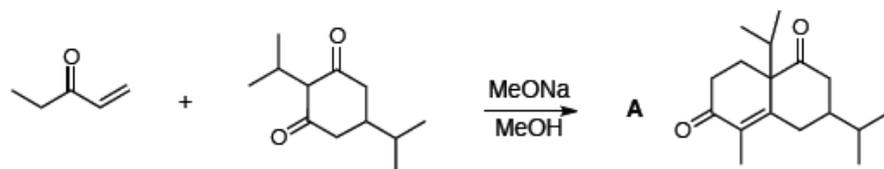
Expliquer la formation de **des produits suivant** par une condensation de Claisen en donnant le mécanisme :



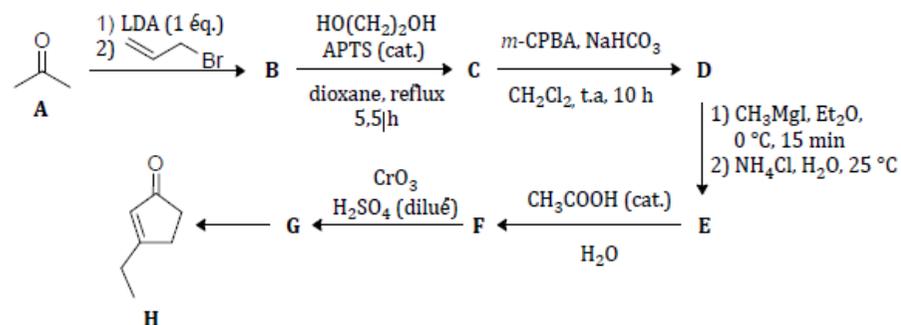
**Exercice 13 : l'annélation de robinson**

La première étape de l'annélation est une addition de Michael suivie par une aldolisation comme étape de cyclisation. La réaction continue par une étape de déshydratation de type crotonisation pour former le cycle cyclohexénone.

Expliquer la formation de **A** par une annélation de Robinson en donnant le mécanisme et les différents IR (produit de l'addition de Michael, aldol...)



**\*Exercice 14 : Synthèse d'une cyclopenténone (merci à un collègue antillais)**



1. Quel type de composé est formé après l'action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur la propanone ? Représenter le composé **B**.
2. Donner la structure du composé **C** et nommer la fonction apparue lors de l'étape **B** → **C**. Proposer un mécanisme pour cette étape.  
☞ revoir son cours sur les fonctions de protections
3. Donner la structure du composé **D** et nommer la fonction apparue lors de l'étape **C** → **D**. D'où provient la forte réactivité de cette fonction ?  
☞ Cette réaction sera vue au chap O-3 : elle permet de faire une époxydation de la fonction alcène
4. Le composé **D** est confronté à un équivalent d'iodure de méthylmagnésium.  
(a) Proposer une voie de synthèse de l'iodure de méthylmagnésium.  
(b) Pourquoi cette synthèse doit-elle se faire en milieu anhydre ?  
(c) Donner la structure du composé **E**.
5. Donner la structure du composé **F**. Quel est le rôle de cette étape ?
6. Lors de l'étape **F** → **G**, l'oxyde de chrome (VI) est un oxydant permettant d'oxyder notamment les fonctions alcools secondaires en fonctions cétones. En déduire la structure du composé **G**.
7. Proposer des conditions opératoires ainsi qu'un mécanisme pour l'étape de formation de la cyclopropène substituée **H** à partir de **G**.
8. L'obtention de **H** lors de cette étape montre un rendement relativement faible (souvent avoisinant 60 %). Proposer une explication.