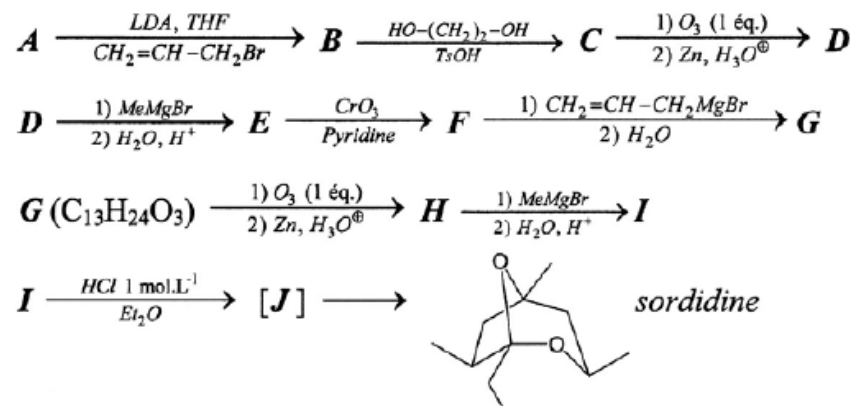


**Exercice O-1 :**

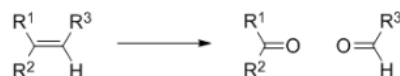
La synthèse de la sordidine, une phéromone de *Cosmopolites sordidus*, parasite des bananiers, est réalisée en 10 étapes à partir de la pentan-3-one A selon le schéma réactionnel suivant :



**Indication :**

Ozonolyse suivie d'un traitement réducteur

1/ O<sub>3</sub>  
2/ Me<sub>2</sub>S ou Zn



Lors de la transformation I → sordidine, il y a formation d'un intermédiaire J et d'éthane-1,2-diol. Le composé J ne comporte pas de cycle et il se transforme spontanément, dans les conditions décrites, pour former la sordidine.

- 1) Donner la formule des composés B à J.
- 2) Quelles fonctions la sordidine comporte-t-elle ?
- 3) En déduire les types de fonctions présentes dans l'intermédiaire précurseur J.
- 4) Proposer un mécanisme pour la transformation de J en la sordidine.
- 5) Cette synthèse permet-elle de contrôler la stéréochimie des centres asymétriques présents dans la molécule de sordidine ?

**Exercice O-2 :**

1) L'action du cyanure de potassium sur le chlorophénylméthane conduit au composé A. Le composé A, chauffé à reflux en présence d'acide chlorhydrique concentré, donne le produit B de formule brute C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Le composé B réagit mole à mole avec l'éthanol en milieu acide : il se forme le composé C.

a/ donner les formules topologiques et les noms des produits A, B et C.

On rappelle que les nitrile font parti des dérivés d'acide.

b/ préciser le mécanisme de formation de A.

c/ quelles conditions opératoires permettent d'améliorer le rendement de l'étape B → C ?

2) C est traité par un équivalent d'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol : on obtient un produit D. Le composé D réagit avec le benzaldéhyde pour donner, après hydrolyse, un composé E de formule C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Le composé E est chauffé dans de la soude, puis le milieu est acidifié : il se forme un composé F. Le chauffage en milieu acide du composé F donne deux stéréoisomères de configuration G et H.

a/ donner les formules topologiques des produits D, E, F, G et H.

b/ donner l'équation de la réaction de formation de D et justifier sa stabilité.

c/ proposer un mécanisme pour la formation du composé E.

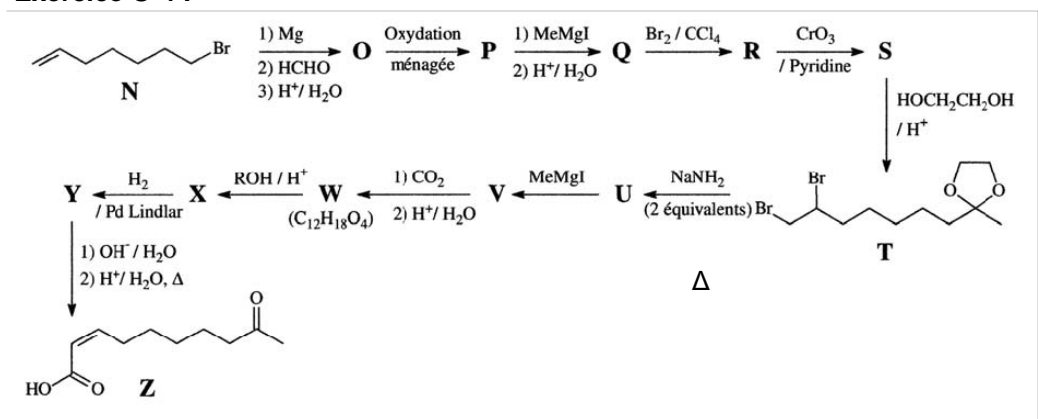
**Exercice O-3 :**

Proposer une séquence de réactions permettant de préparer la pentan-2-one à partir des seuls réactifs organiques suivants :

- bromure de méthylmagnésium
- méthanal
- propanone

On explicitera, en les justifiant, les conditions opératoires choisies.

**Exercice O-4 :**



La synthèse d'un acide α,β-éthylénique Z est reportée ci-dessous

1) On indique que lors du passage Q → R, Br<sub>2</sub> s'additionne sur la fonction alcène pour formé un composé dibromé vicinal.

Indiquer la structure des composés O à S et U à Y.

## Révisions 3 orga

- 2) Quel(s) solvant(s) utilise-t-on généralement pour réaliser des réactions avec des organomagnésiens ? Quel est le rôle de ce solvant ? Quelles précautions expérimentales doit-on prendre ?
- 3) Pourquoi est-il nécessaire de protéger la fonction carbonyle dans l'étape S → T ?
- 4) Expliquer pourquoi le composé Z est exclusivement le composé cis.

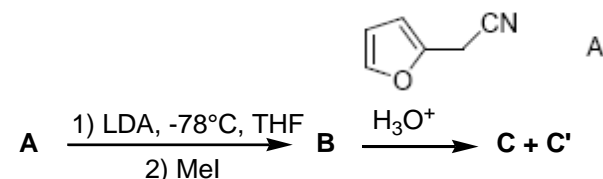
### Exercice O-5 :

Proposer une méthode pour effectuer les transformations suivantes en n'utilisant comme réactif organique autre que ceux déjà fournis que du bromure de méthylmagnésium.

- Cyclohexène → 1-méthylcyclohexanol
- Cyclohexène → 2-méthylcyclohexanol

### Exercice O-6 :

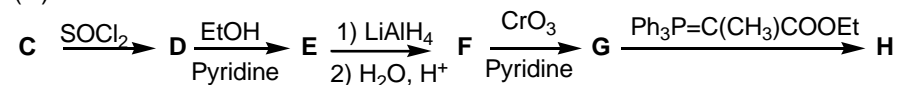
En 1979, Y. Kishi a publié la synthèse stéréocontrôlée de la monensine. On étudie la synthèse d'un des fragments à partir du furan-2-yl-acétonitrile A.



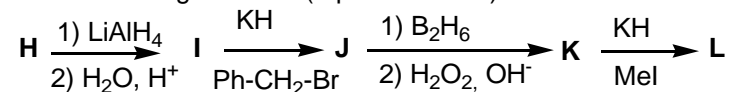
C et C' sont deux énantiomères.

On rappelle que les nitrile font parti des dérivés d'acide.

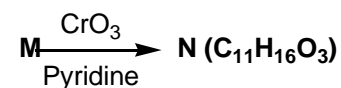
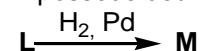
Après résolution racémique, on isole le composé C de configuration absolue (R).



H est de configuration E (à plus de 95 %).



K possède deux nouveaux carbones asymétriques de configuration absolue R.



Quelles sont les structures de B à N ?

### Exercice O-7 :

On part de l'hex-3-yne A ; on le soumet à l'action du dihydrogène en présence de palladium de Lindlar ; on obtient B qui est transformé en D par action de l'acide métachloroperoxybenzoïque (MCPBA) ; D est hydrolysé en présence de soude, on obtient F.

Sur A, l'action du sodium dissous dans l'ammoniac conduit à C qui est un stéréoisomère de configuration de B ; le traitement de C par le MCPBA conduit à E qui est transformé en G par hydrolyse en présence de soude.

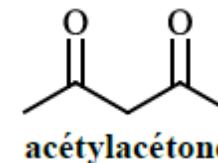
- 1) Donner les formules de B et C ; donner le mécanisme de la réaction A → B.
- 2) Donner les formules de D et E (on donnera, le cas échéant, les différents stéréoisomères obtenus en précisant leurs relations de stéréoisométrie).
- 3) Donner le mécanisme de la réaction E → G.
- 4) Comment passer de B à G ?
- 5) On donne  ${}^{76}\text{Os}$  ; donner le schéma de Lewis de  $\text{OsO}_4$ .
- 6) Comment former la 4-méthylhexan-3-one à partir d'un des composés A, B, ... ou G ?

### Exercice O-8 : (Centrale)

I) On produit l'acétylacétone par deux réactions :

- a) propanone et anhydride éthanoïque en présence de  $\text{BF}_3$
- b) propanone et éthanoate d'éthyle en présence d'éthanolate de sodium

Expliquer et écrire les mécanismes correspondants.



II) Caractériser au mieux l'équilibre de tautomérie de l'acétylacétone avec les données fournies.

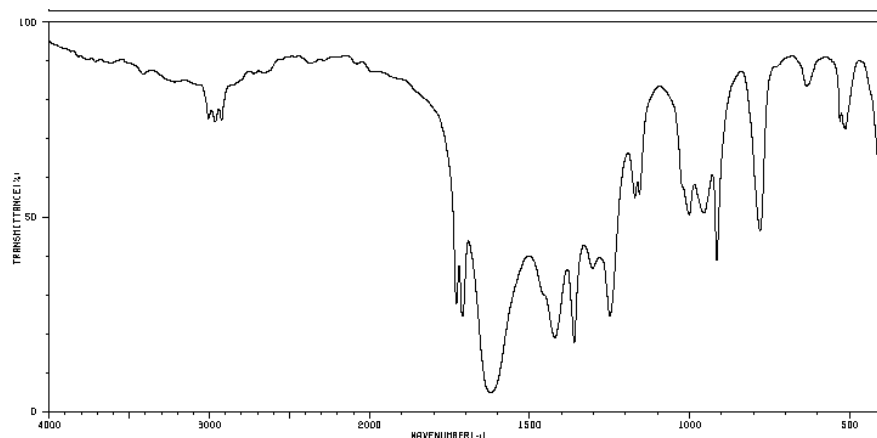
Données à 298 K : constante de l'équilibre de tautomérie dans différents solvants

phase gaz :  $K^\circ = 11$

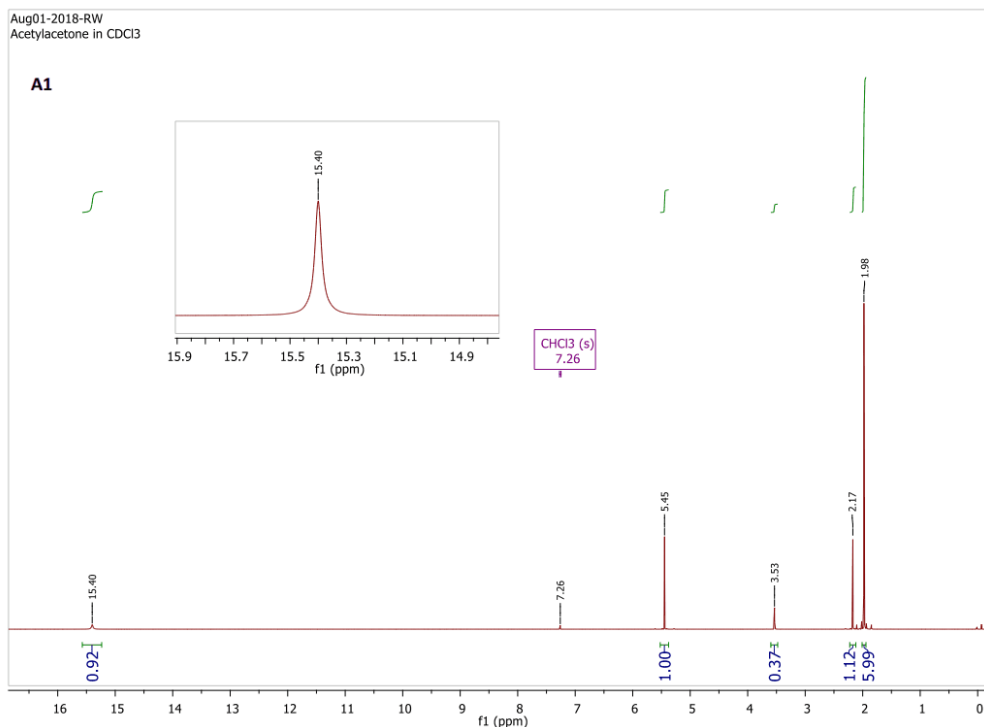
THF :  $K^\circ = 7$

eau :  $K^\circ = 0,2$

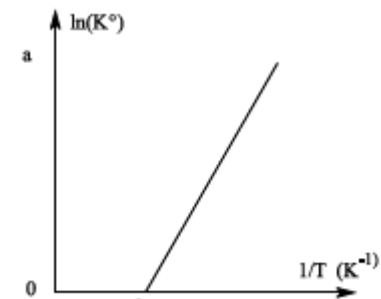
$\text{CHCl}_3$  :  $K^\circ$  à déterminer



Spectre IR



Spectre RMN dans CHCl<sub>3</sub>



variation de  $K^\circ$  dans CHCl<sub>3</sub>

**Révision TP-orga 1 :**

Proposer un protocole de synthèse, de purification et de caractérisation de 10g de 2-méthylbut-2-ène à partir du 2-méthylbutan-2-ol

	2-méthylbutan-2-ol	2-méthylbut-2-ène
$T_{fus}$ (°C)	-12	-134
$T_{eb}$ (°C)	102	38.5
M (g/mol)	88.1	70.1
d	0.805	0.65.....
Solubilité dans l'eau (g/L)	118	0.19
$N_{D_{20}}$	1.4052	1.385

**Révision TP-orga 2 :**

Proposer un protocole de saponification de 10 mL benzoate d'éthyle, proposer une purification et une caractérisation du produit obtenu.

	benzoate d'éthyle	Autre réactif	produit	éthanol
$T_{fus}$ (°C)	-34	318	> 300°C	-114
$T_{eb}$ (°C)	211	1390		78
M (g/mol)	150	40.0	144	46
d	1.050			0.789
Solubilité dans l'eau (g/L)	0.72	1090	630	max