

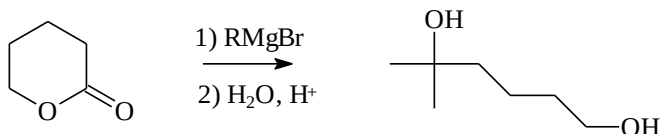
Exercice 1 :

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_3CHO
2. $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.
3. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$.
4. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
5. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOCH}_3$
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}_2$.
7. 1,2-époxypropane

Exercice 2 :

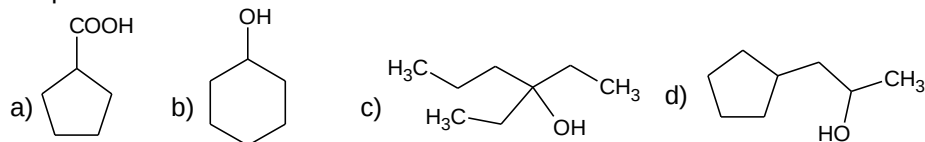
1. Quel organomagnésien a réagi dans cette synthèse?



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 $M=100 \text{ g.mol}^{-1}$. (penser à une estérification intramoléculaire)

Exercice 3 :

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



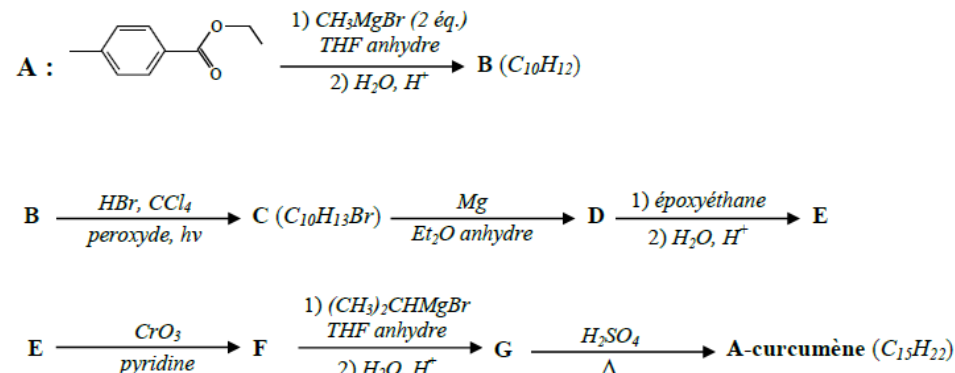
Exercice 4 : stéréosélectivité à basse température.

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 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 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).

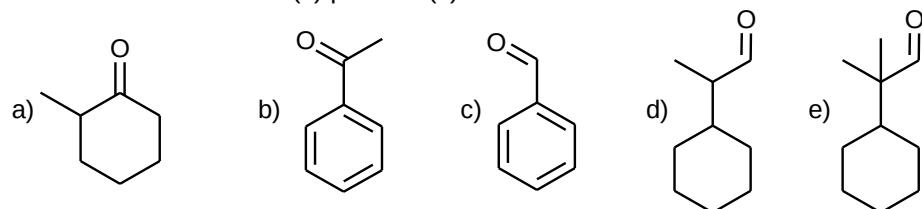
1. En déduire la structure des différents composés de la synthèse. On précisera l'attribution des signaux RMN du composé C.
2. On détaillera le mécanisme de la première étape en justifiant les conditions opératoires.

Données :

Oxydants	Conditions d'utilisation
$\text{CrO}_3(\text{s}), \text{H}_2\text{SO}_4$	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 : $\text{ClCrO}_3^- \text{pyrH}^+$	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions

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)

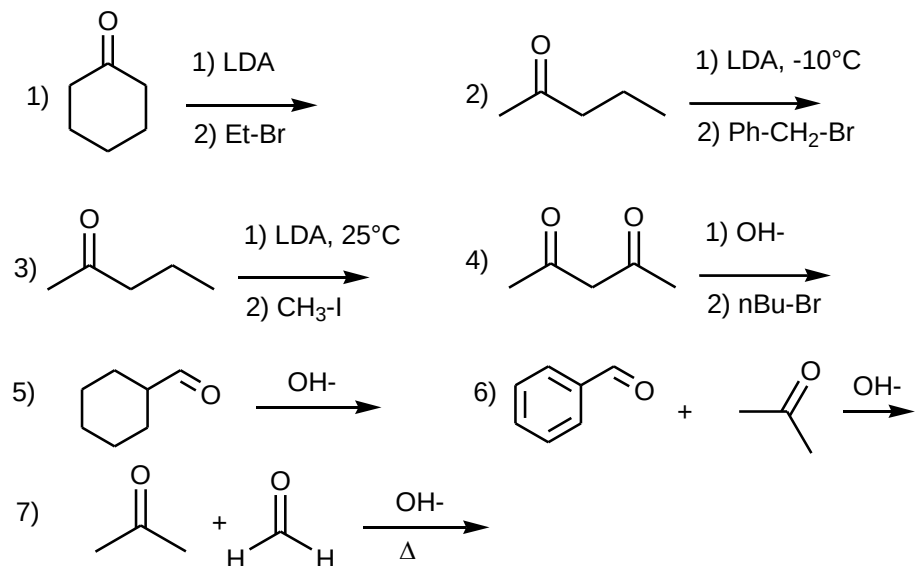
- Cyclohexanone : $2,0 \cdot 10^{-4}$.

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

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

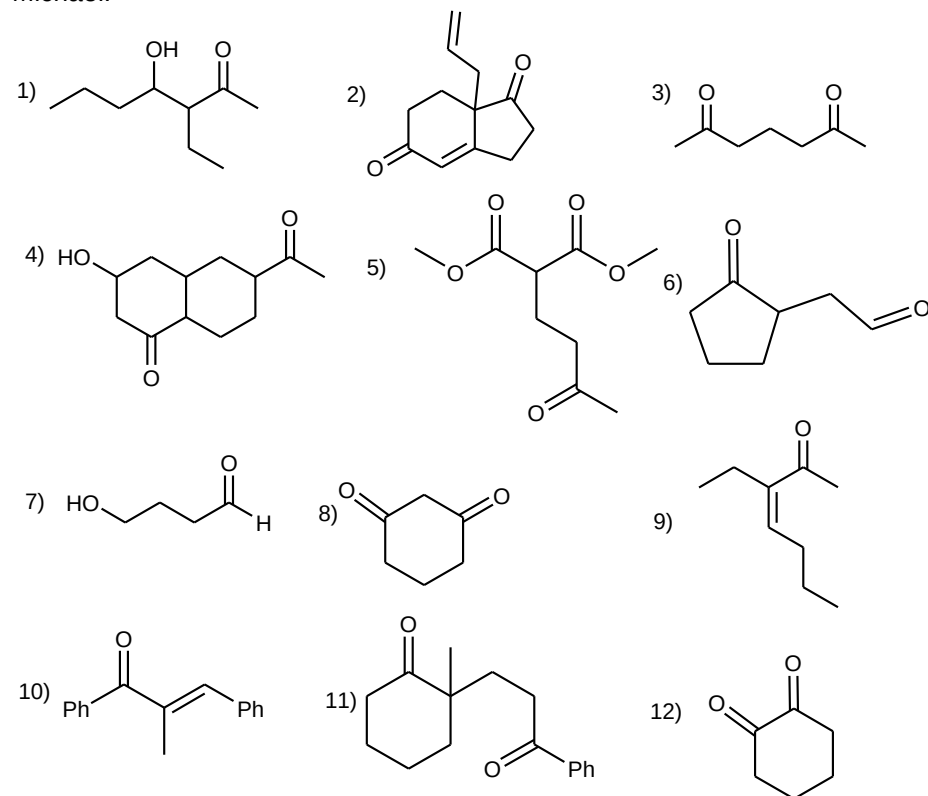
Exercice 7 :

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 α -étones

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

CHO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CHO, noté (A)

Placé en milieu basique dilué, (A) conduit à (B) composé cyclique qui, par léger chauffage, donne (C) de formule C₆H₈O. Identifier (B) et (C).

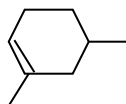
2. On fait agir (C) sur le bromure d'éthylmagnésium, et on obtient après hydrolyse un mélange des deux produits (D) et (E).

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⁻¹.

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

Exercice 11 :

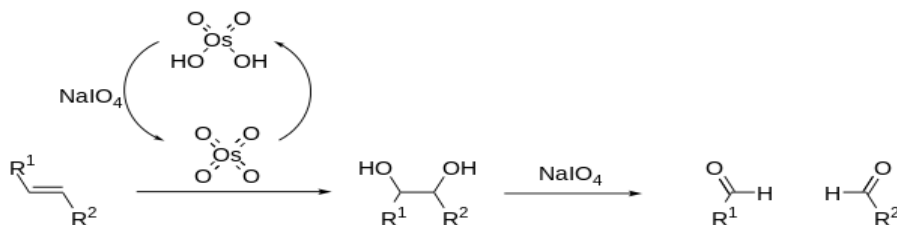
On note A la molécule



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

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 céto**ne. 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 **tétroxyde 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 tétr oxyde 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. OsO₄ 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 éno lisables, 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'.

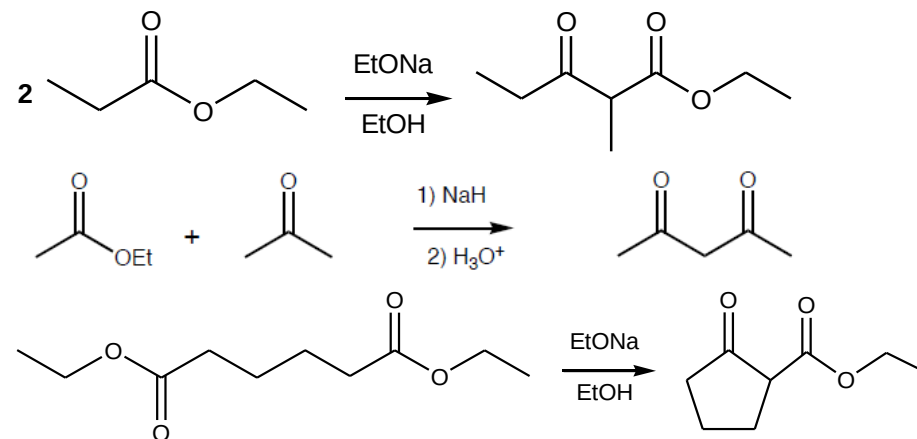
4. Seul C réagit avec le diiode en milieu basique pour donner un produit D et un composé iodé formant un précipité jaune : CHI₃ (iodoforme). Identifier C. (le diiode préparé in situ permet d'identifier les cétones α -méthylées).

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 carbonylé en présence d'une base forte, formant un β -cétoester ou une β -dicétone.

Son mécanisme correspond à l'A_N d'un énolate sur un ester suivi d'une E.

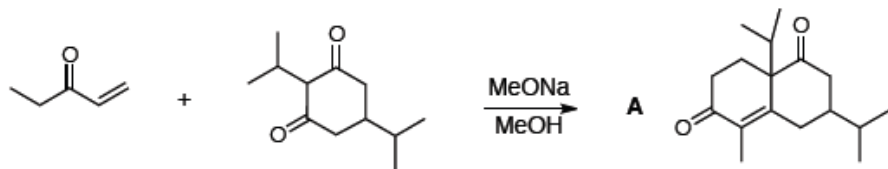
Expliquer la formation de **des produits suivant** par une condensation de Claisen en donnant le mécanisme :



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 du bombykol pour les 5/2

Une des phéromones sexuelles de la femelle du bombyx du murier, le bombykol, a pour formule brute $C_{16}H_{30}O$. C'est la première phéromone sexuelle animale à avoir été identifiée (1959). Son squelette carboné ne possède pas de cycle et son spectre infrarouge présente une bande d'absorption vers 3500 cm^{-1} .

Sa synthèse peut s'effectuer selon la suite de réactions ci-après :

(1) Pent-1-yne + bromure de butylmagnésium $\rightarrow$ **A** + C_4H_{10}

(2) **A** + méthanal puis hydrolyse acide $\rightarrow$ **B**

(3) **B** + $PBr_3 \rightarrow$ **D**

(4) **D** + $P(Ph)_3$ puis action d'une base forte $\rightarrow$ **E**

(5) **E** + 10-oxodécanoate d'éthyle $\rightarrow$ **F**

(6) **F** + $H_2 \rightarrow$ **G**

(7) **G** + $LiAlH_4$ puis hydrolyse acide $\rightarrow$ **I** (bombykol)

1 Quelle information apporte le spectre infrarouge ?

2 Combien d'insaturations la molécule de bombykol présente-t-elle ? Quelle peut être leur nature ?

3 Lors de cette synthèse il est nécessaire de disposer de bromure de butylmagnésium.

3.1 Pourquoi doit-on synthétiser ce réactif juste avant son emploi ?

3.2 En justifiant brièvement la réponse, indiquer quelles doivent être les propriétés du solvant choisi pour la synthèse du bromure de butylmagnésium.

3.3 Citer deux méthodes permettant de doser le bromure de butylmagnésium; écrire les équations des réactions mises en jeu dans chaque cas.

4 Donner les formules des espèces **A**, **B** et **D**.

5 Réaction de Wittig : **document 1**

5.1 Donner la formule de Lewis d'une phosphine de formule générale PR_3 . En déduire une représentation spatiale.

5.2 Préciser le mécanisme de la réaction **D** $\rightarrow$ **E** et donner la formule de **E**.

5.3 Ecrire la formule du 10-oxodécanoate d'éthyle, en déduire celle de **F**. La formule de **F** est-elle connue sans ambiguïté ?

6 Le passage de **F** à **G** nécessite l'emploi d'un catalyseur empoisonné; préciser sa nature et donner la formule de **G**.

7 Equilibrer les équations des réactions permettant de passer de **G** à **I**.

8 Proposer une formule possible pour la molécule de bombykol.

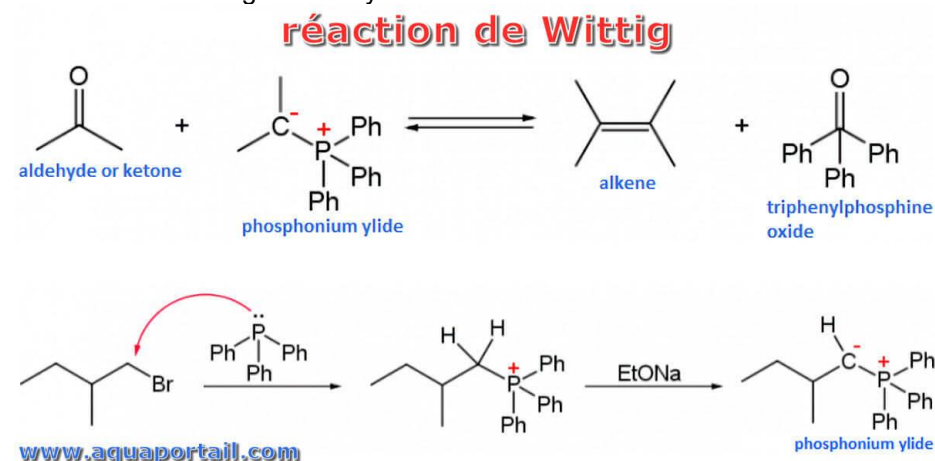
Document 1 :

<https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/15590/reaction-de-wittig>

La réaction de Wittig permet la préparation d'un alcène par la réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec l'ylure généré à partir d'un sel de phosphonium. La géométrie de l'alcène résultant dépend de la réactivité de l'ylure.

La réaction de Wittig est une réaction organique extrêmement importante qui permet de préparer des alcènes à travers une classe particulière de composés appelés ylures. Le substrat sur lequel la réaction est effectuée sont des aldéhydes et des cétones.

La réaction de Wittig avec un ylure :



La réaction de Wittig avec un ylure est globale. Selon l'ylure utilisé, on peut obtenir des produits stéréospécifiques. La réaction de Wittig peut être utilisée pour convertir une grande variété de cétones et d'aldéhydes en alcènes.