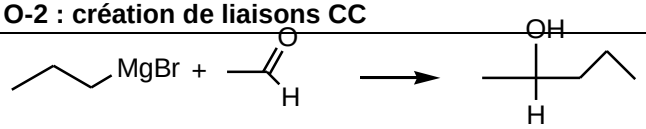
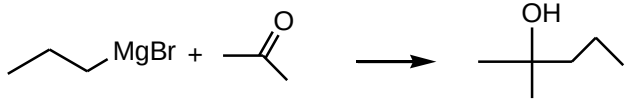
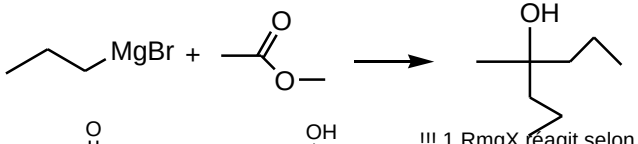
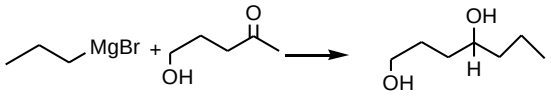
Ex 1 :

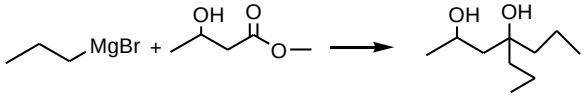
1. 1 

2. 1 

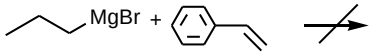
3. 2 

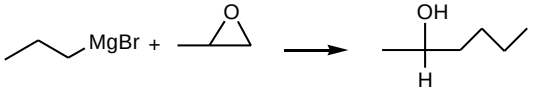
4. 2 

!!! 1 RmgX réagit selon une réaction A/B avec la fonction alcool !!!

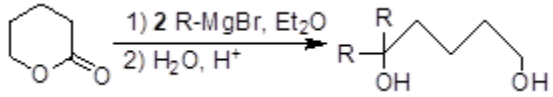
5. 3 

!!! 1 RmgX réagit selon une réaction A/B avec la fonction alcool !!!

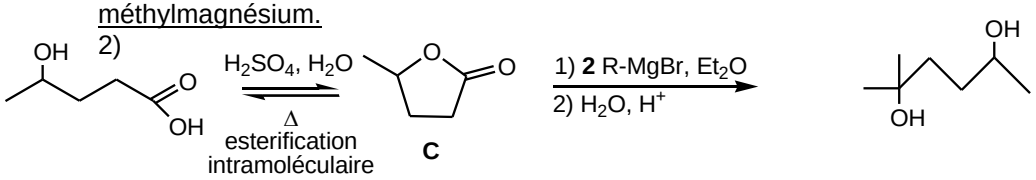
6. 

7. 1 

Ex 2 :

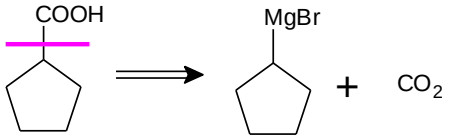
1) 

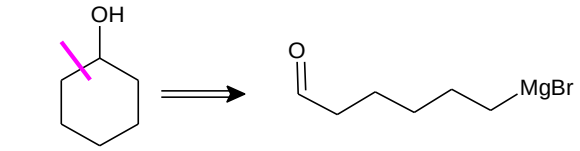
Par identification R=CH_3, l'organomagnésien est donc <u>le bromure de méthylmagnésium.</u>

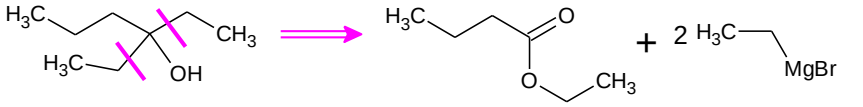
2) 

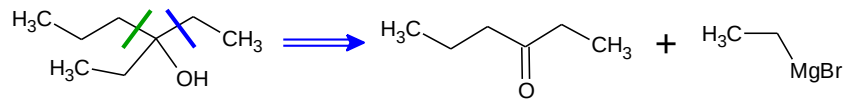
C

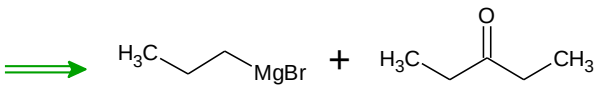
Ex 3

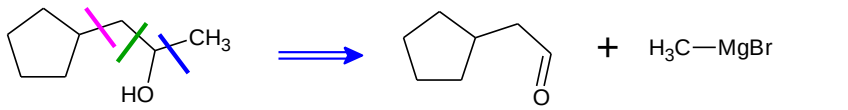
a) 

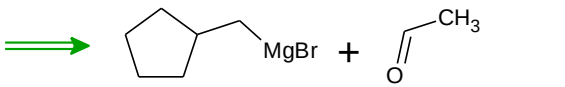
b) 

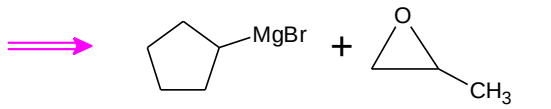
c) 



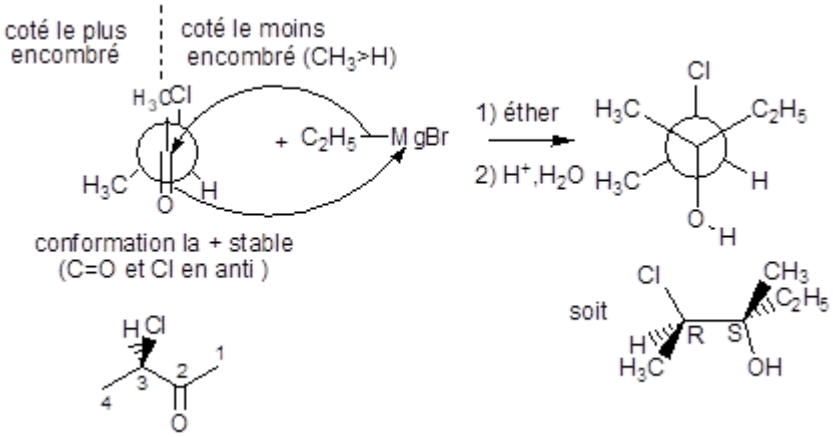


d) 





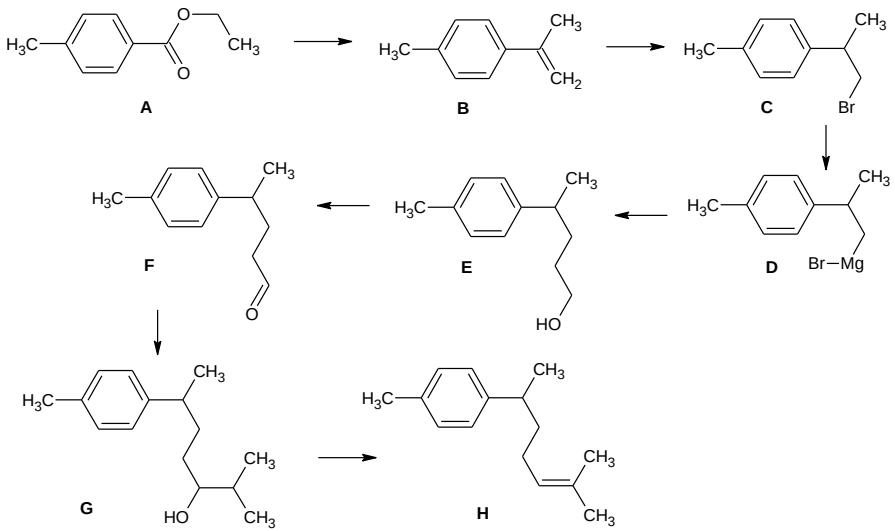
Ex 4 :



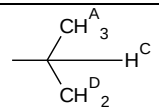
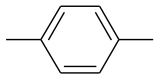
On obtient donc le (3S,4R) 4-chloro3-méthylpentan-3-ol

Ex 5 :

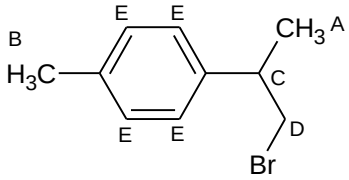
1.



Spectre RMN :

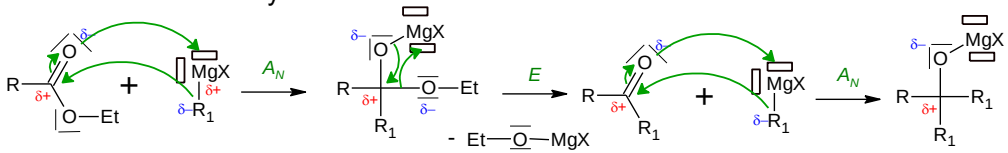
	δ (ppm)	I	multiplicité	H voisins	
H^A	1.4	3	d	**1** H^C	$-CH^C-CH^A_3$
H^B	2.4	3	s	0	$-CH^B_3$
H^C	3.3	**1**	m	?? ⇒ 3 H^A + 2 H^D	
H^D	3.6	2	d	**1** H^C	$-CH^C-CH^D_2$
H^E	7 ⇒ arom	4	m	??	

Attribution :

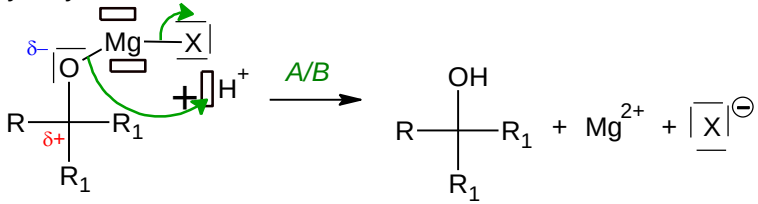


2. COP : cf. cours

Dans l'éther anhydre

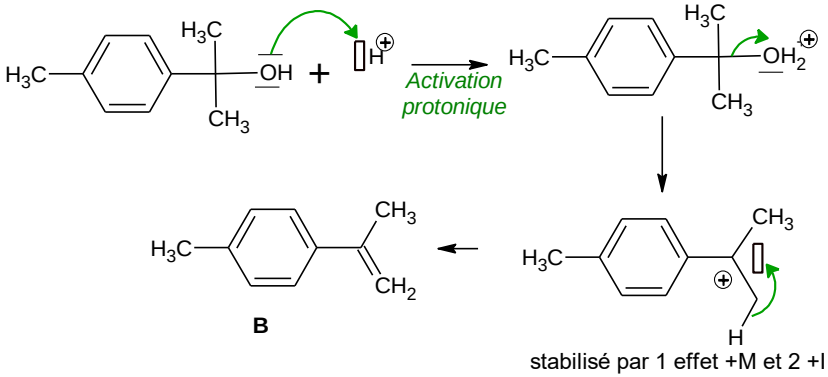


Hydrolyse acide : NH_4^+ dans H_2O



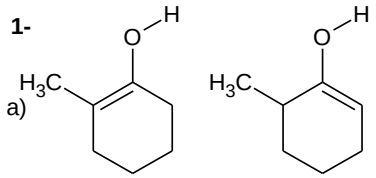


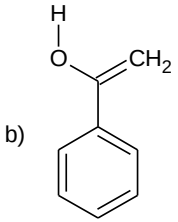
Suivie d'une **déshydratation de type E1**, le C+ étant benzylique donc particulièrement stable

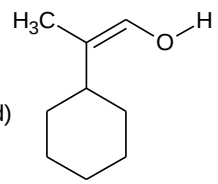


Ex 6 :

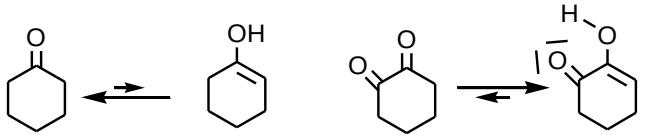
1-

a) 

b) 

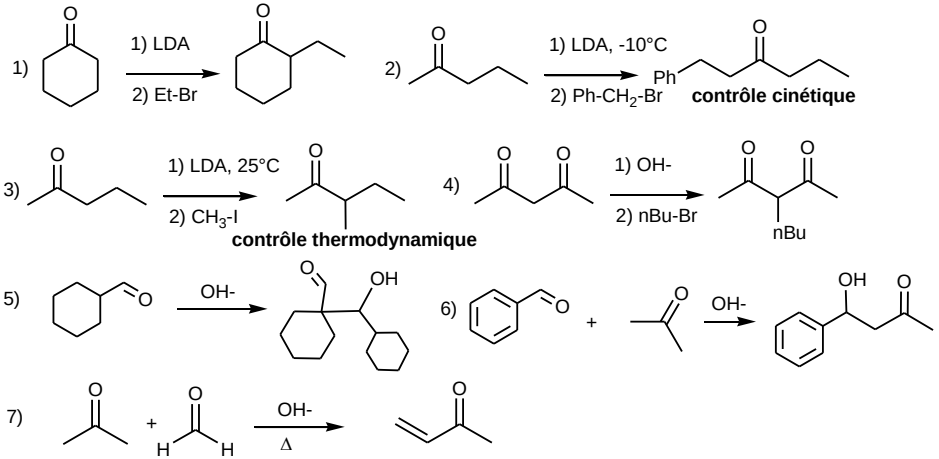
d) 

2-



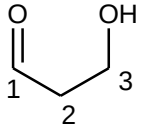
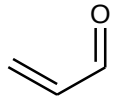
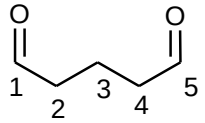
La forme énol est stabilisée par une liaison H intramoléculaire et par conjugaison

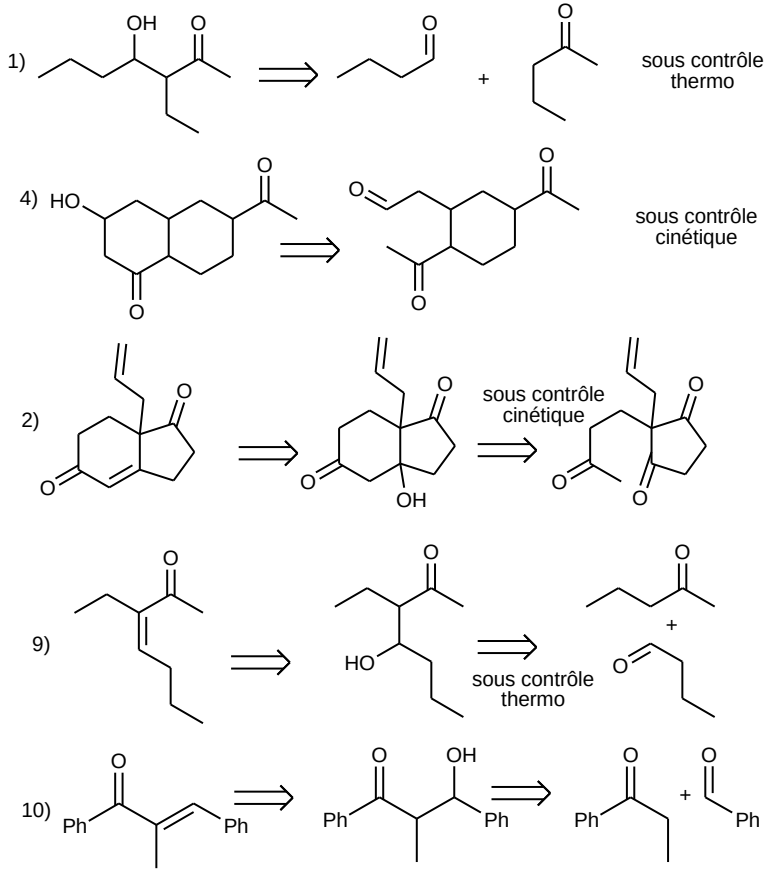
Ex 7

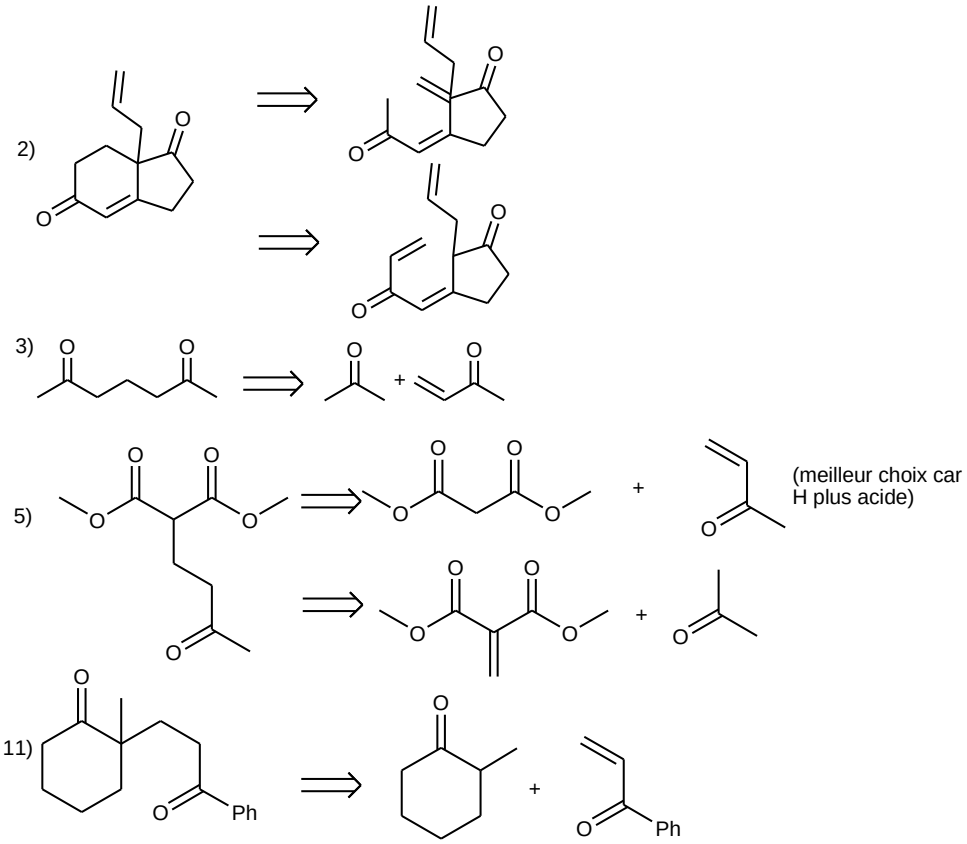


1, 2, 3, 4 : alkylation
5 : aldolisation
6 : aldolisation croisée
7 : condensation aldolique

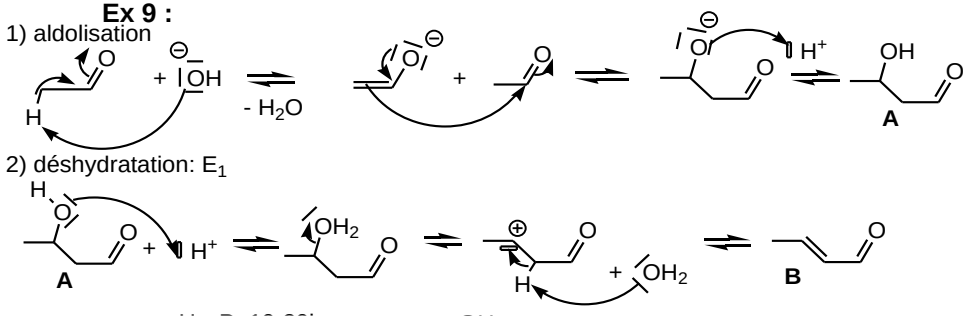
Ex 8 :

réaction	aldolisation	Condensation aldolique	Réaction de Michael	autre
motif				
produit	1), 4)	2), 9), 10)	2), 3), 5), 11)	6), 7), 8), 12)





Ex 9 :



3) pour passer de B au butan-1-ol : on essaye d'écrire une « équation équilibrée avec des H^+, des H_2O et des e- éventuellement » :

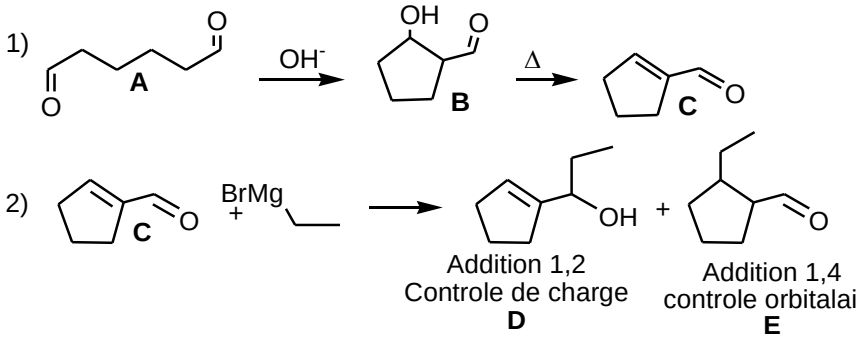
B (C_4H_6O) + 4 H^+ + 4 e- → butan-1-ol ($C_4H_{10}O$)

Ce n'est pas un simple échange de protons, il faut aussi des e- ⇒ ici on a une **réduction** !

Dans le chapitre O-3, vous verrez que ceci est possible avec l'ajout de H_2 souis une pression de 20 bar pour hydrogéner la fonction alcène (1bar suffirait) mais aussi la fonction carbonyle conjuguée (beaucoup plus dure à casser : donc on pousse à 20 bar).

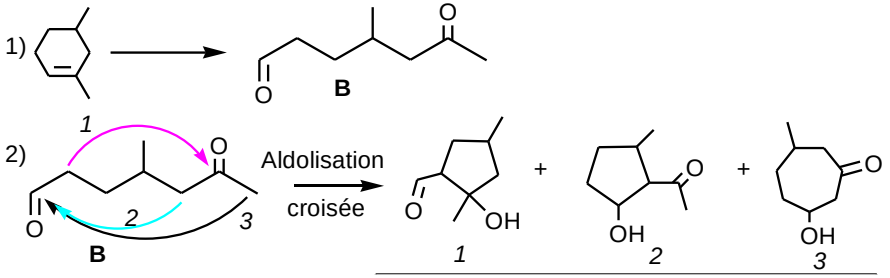
La réaction est alors : B + 2 H_2 → butan-1-ol.

Ex 10 :



Li est plus électropositif que Mg : donc le C de l'organolithien porte une plus grande charge négative ⇒ on sera sous contrôle de charge avec une organolithien ⇒ A_N 1,2.

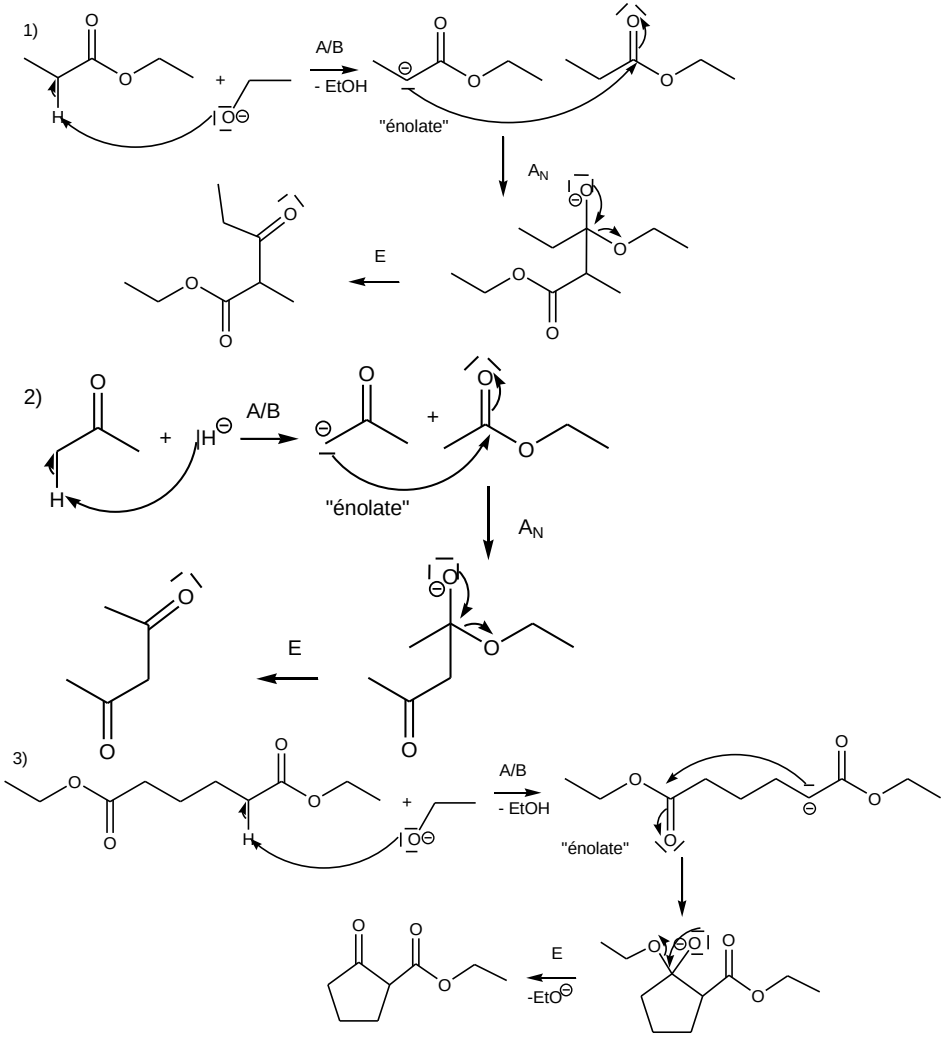
Ex 11 :



3,4)

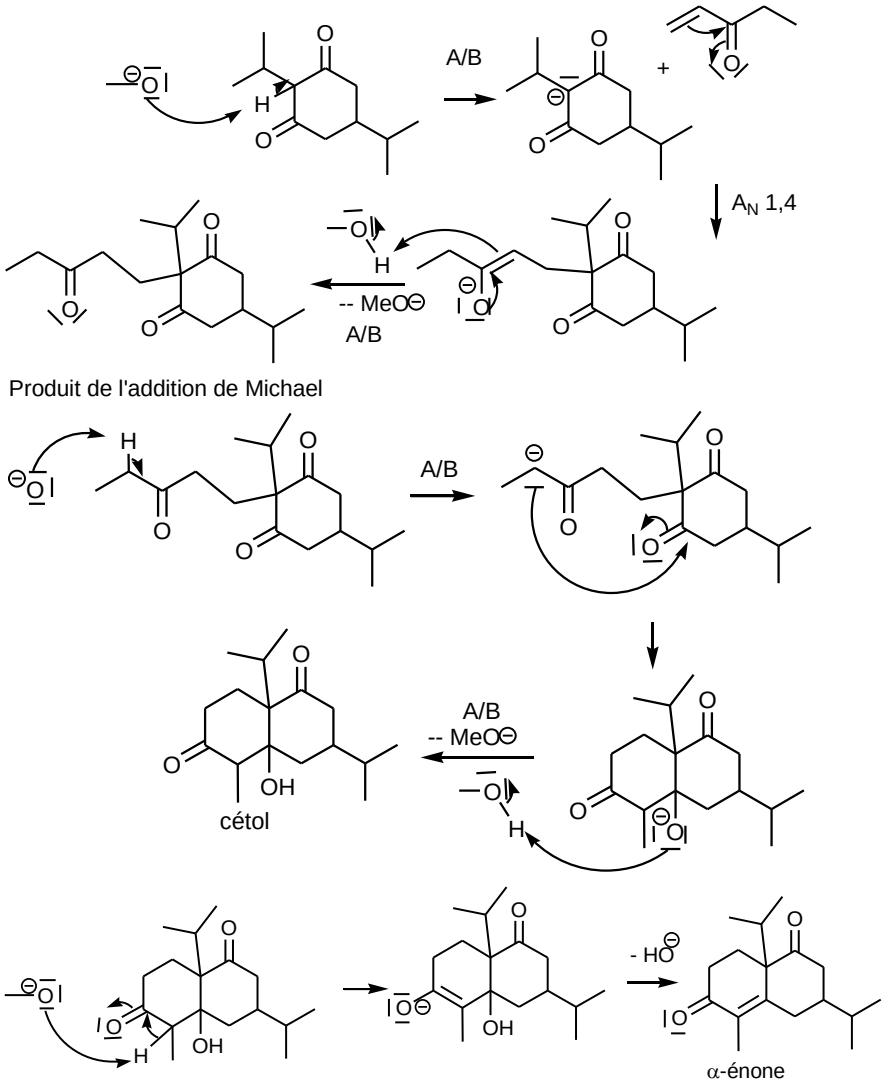
	1	2	3
	ald	méthylcétone	cétone
test tollens	+	-	-
test iodoforme	-	+	-
identification	C''	C	C'

Ex 12 :



Une condensation de Claisen intramoléculaire s'appelle une condensation de Dieckmann.

Ex 13 :



Ex 14 :

1 Il y a une liaison O-H d'une fonction alcool (d'où le nom de bombyk**ol**…)

2 $C_{16}H_{30}O$ $n_I = \frac{2\times16+2-30}{2} = 2$, il y a 2 insaturations qui peuvent correspondre à :

- 2 cycles
- 1 cycle + 1 double-liaison
- 2 double-liaisons
- 1 triple liaison

3.1 Les organomagnésiens sont réactifs avec H_2O, CO_2, O_2, ils sont donc très difficiles à conserver. Il faut donc les préparer juste avant l'emploi.

3.2 Le solvant doit être :

- **polaire**
- **basique de Lewis** pour stabiliser l'organomagnésien qui porte 2 lacunes
- **Aprotique et anhydre**

⇒ on choisit donc un **étheroxyde** : Le diéthyléther ou le THF

3.3 on peut doser un RMgX par :

- Titrage A/B en retour

RMgX + HCl excès → RH + Mg^{2+} + X^- + Cl^-

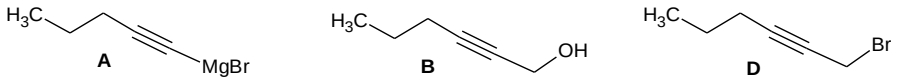
Puis on dose en retour l'excès de H^+ selon : $H^+ + HO^- \rightarrow H2O$ avec du BBT qui passe de jaune à bleu

- Titrage en retour par I_2

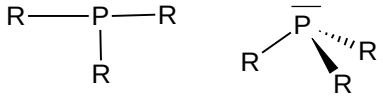
RMgX + I_2 → RI + ½MgX_2 + ½MgI_2.

Puis on dose en retour l'excès de H^+ selon : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \dashrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ avec de l'empois d'amidon qui passe de l'incolore au bleu nuit.

4

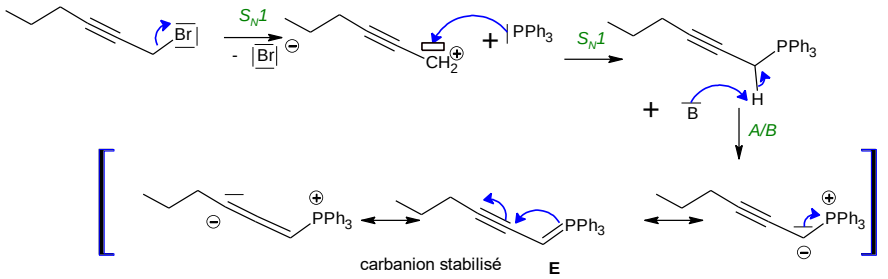


5.1 P est AX_3E_1 ⇒ géométrie pyramide à base triangulaire

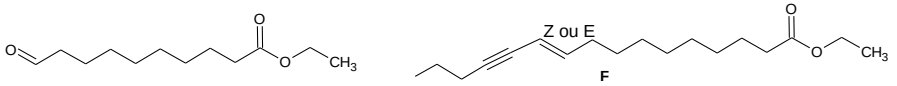


5.2 2eme mécanisme proposé dans le document 1 :

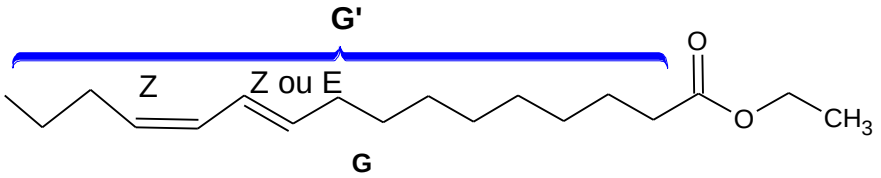
On propose une S_N1 pour la 1ere étape car le carbocation est stabilisé par effet +M de C≡C



5.3



6 (Chap O-3) On utilise un catalyseur empoisonné spécifique des alcynes : le palladium de Lindlar : hydrogénation SYN ⇒ formation de l'alcène Z uniquement



7 : 1- en solvant anhydre : THF : G est G'-COOEt

1G + ½ $LiAlH_4$ → ½ $LiAl(OEt)_2(OCH_2G')_2$

2- hydrolyse acide (Chap O-4)

$LiAl(OEt)_2(OCH_2G')_2$ + 4 H^+ → Li^+ + Al^{3+} + 2 EtOH + $G'CH_2OH$

8

