

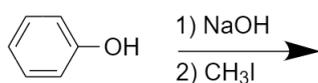
TD O5 – Activation en chimie organique

Application directe du cours

Exercice 1: Réaction... ou pas ?



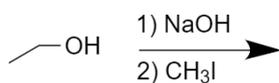
Pour chacune des propositions ci-dessous, indiquer s'il peut se former un ou plusieurs produits et le(s) dessiner le cas échéant. Indiquer les mécanismes lorsque cela est possible.



(a)



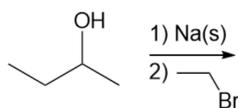
(b)



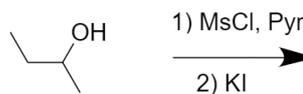
(c)



(d)



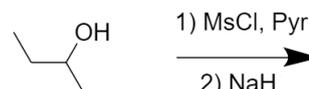
(e)



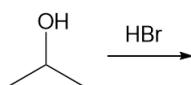
(f)



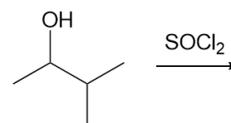
(g)



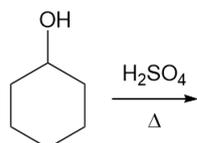
(h)



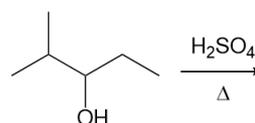
(i)



(j)



(k)

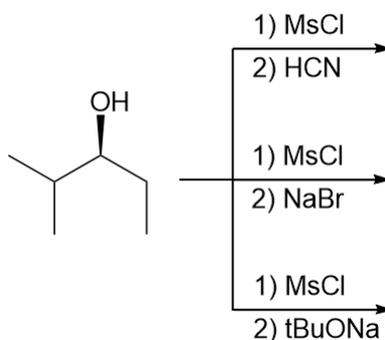


(l)

Exercice 2: Activation avant réaction



Pour chacune des conditions ci-dessous, préciser le produit majoritaire et le mécanisme de sa formation. Indiquer la sélectivité de la réaction le cas échéant.



Pour réfléchir un peu plus

Exercice 3: Synthèse d'un étheroxyde

■ ■ □ □

- 1) Montrer que la déshydratation d'un mélange équimolaire de méthanol et de propan-2-ol ne peut pas constituer une préparation intéressante du 2-méthoxypropane. Préciser les autres produits formés et les conditions opératoires.
- 2) Proposer alors une voie de synthèse de chacun des produits obtenus.

Exercice 4: Rétrosynthèse du méthoxypropane

■ ■ □ □

Proposer une synthèse en trois étapes du méthoxypropane à partir du méthanol et du propanol.

Exercice 5: Activation et stéréochimie

■ ■ □ □

- 1) Le (R)-butan-2-ol réagit avec du cyanure d'hydrogène en milieu acide. Préciser le mécanisme de la réaction, le produit obtenu et l'éventuelle sélectivité.
- 2) Le (R)-butan-2-ol réagit avec le chlorure de l'acide méthanesulfonyle (ou chlorure de mésyle) avant d'être mis en présence de cyanure d'hydrogène. Préciser le mécanisme de la réaction, le produit obtenu et l'éventuelle sélectivité. Préciser les modifications à apporter pour améliorer le protocole précédent.

Exercice 6: Rétrosynthèse du 1,2-époxy-1-méthyl-cyclohexane

■ ■ □ □

Proposer une synthèse du 1,2-époxy-1-méthyl-cyclohexane à partir du 1-méthylcyclohexan-1,2-di-ol.

Exercice 7: Courte séquence

■ ■ □ □

On considère la courte séquence réactionnelle ci-dessous :

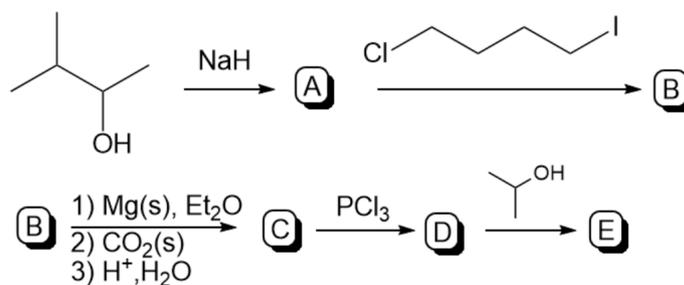


- 1) Donner les structures de B et C.
- 2) Donner les mécanismes de formation de B et C.
- 3) Est-il possible de passer directement de A à C? Quelle est l'utilité de passer par B?
- 4) En quoi la propanone est-elle un solvant adapté pour la deuxième étape?

Exercice 8: Séquence réactionnelle

■■□□

On considère la séquence réactionnelle ci-dessous :



- 1) Donner la structure de A et justifier sa formation.
- 2) Donner la structure de B et dessiner le mécanisme de sa formation. Justifier le choix du mécanisme ainsi que la sélectivité observée.
- 3) Justifier l'intérêt de la 1ère étape.
- 4) Donner la structure de C ainsi que le mécanisme associés aux étapes 2 et 3 de cette transformation.
- 5) Préciser les précautions à prendre lors de l'étape de formation de C.
- 6) Donner la structure de D.
- 7) Donner la structure de E ainsi que le mécanisme de sa formation.

Exercice 9: Racémisation d'un alcool

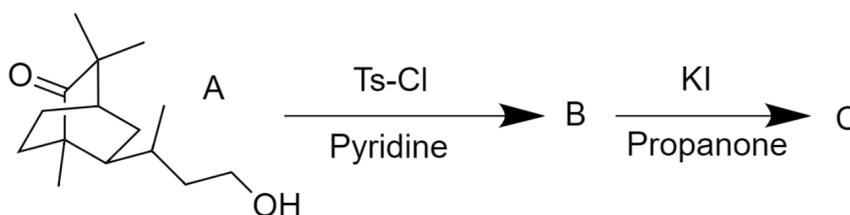
■■□□

Le (R)-butan-2-ol optiquement pur se racémise en milieu acide aqueux. Expliquer.

Exercice 10: Etude du patchoulol

■□□□

On étudie la fin de la synthèse du patchoulol, une molécule odorante. Pour cela, on considère la courte séquence ci-après :



- 1) Préciser les structures de A et B.
- 2) Donner les mécanismes pour les deux étapes.
- 3) Quelle est l'utilité de la première étape ?

Exercice 11: Etude d'une synthèse de Williamson

■■□□

On étudie la réaction du (R)-butan-2-olate sur le (R) 2-chlorobutane. On obtient un produit P de formule brute $C_8H_{18}O$.

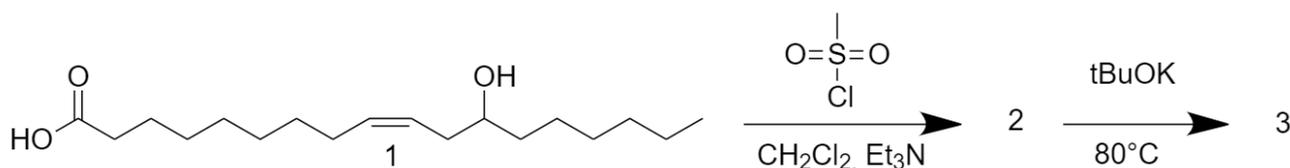
- 1) Dessiner les réactifs.
- 2) Proposer un réactif pour transformer le butan-2-ol en son dérivé chloré correspondant.
- 3) Proposer deux réactifs pour transformer le butan-2-ol en butan-2-olate. Donner les bilans détaillés et commenter les réactions.
- 4) Indiquer le groupe fonctionnel de P, dessiner et nommer P, sans se soucier de la stéréochimie.

- 5) Quels sont les deux mécanismes possibles pour obtenir P ? Dans chaque cas préciser la stéréochimie du ou des produits P obtenus.
- 6) Dans l'hypothèse où seul P (et ses éventuels stéréoisomères) est produit, quelle est l'activité optique de la solution obtenue ?
- 7) Cette réaction peut donner lieu à de nombreux sous-produits. Les représenter, les nommer et donner le mécanisme de leur formation.

Exercice 12: Synthèse de l'acide ruménique

■ ■ ■ □

On peut synthétiser industriellement de l'acide ruménique 3 par déshydratation de l'acide ricinoléique 1. Pour ce faire, on dissout 2,50 g d'acide ricinoléique dans 15 mL de dichlorométhane et 5 mL de triéthylamine. On ajoute ensuite 3,00 g de chlorure de mésyle à 4°C. On observe l'apparition d'un précipité blanc au cours de la réaction, le chlorure de pyridinium. Une fois la réaction effectuée, on ajoute 75 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹. Le composé blanc est filtré. On extrait ensuite le filtrat à l'aide de trois fois 60 mL d'éther diéthylique. Une fois séché et le solvant évaporé, on récupère de cette extraction 2,95 g de produit 2. On chauffe ensuite le produit obtenu à 80°C en présence de tert-butanolate de potassium. On obtient l'acide ruménique, entre autres produits.



On donne :

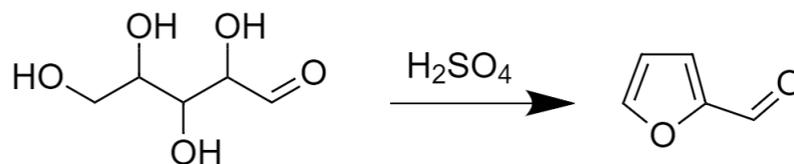
$$M_1 = 298 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_2 = 377 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{MsCl}} = 114,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1) Donner le bilan de la réaction de 1 à 2 ainsi que son mécanisme.
- 2) Quelle est l'utilité de la pyridine ? Pourquoi en faut-il au moins deux équivalents ?
- 3) Quel est l'utilité de l'ajout d'acide chlorhydrique avant l'extraction ?
- 4) Expliquer pourquoi extraire par trois fois 60 mL plutôt que 180 mL.
- 5) Calculer le rendement de la première étape.
- 6) Donner le nom de la réaction observée lors de la deuxième étape. Indiquer le produit majoritaire obtenu.
- 7) Quels sont les autres sous produits que l'on peut observer ? Pourquoi 3 est formé préférentiellement ?

Exercice 13: Etude d'une réaction

■ ■ ■ □

Proposer un mécanisme permettant de rendre compte du bilan suivant :



Exercice 14: Réarrangements

■ ■ ■ □

- 1) On considère le 4-méthylpentan-2-ol que l'on place en présence d'acide sulfurique concentré.
 - a) Identifier les produits possibles et parmi eux le produit majoritaire.

b) Le produit majoritaire attendu n'est obtenu qu'en faible proportion alors qu'on obtient du 2-méthylpent-2-ène. Expliquer à l'aide d'un mécanisme.

2) Expliquer la réaction suivante en proposant un mécanisme :

