

# TD O2

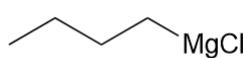
## Les organomagnésiens

### Application directe du cours

#### Exercice 1: Synthèse d'organomagnésiens

Proposer un réactif pour synthétiser les organomagnésiens ci-dessous. Détailler les conditions de la synthèse.



(a)



(b)

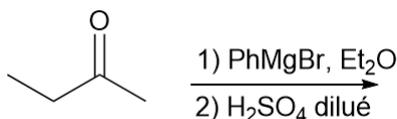


(c)

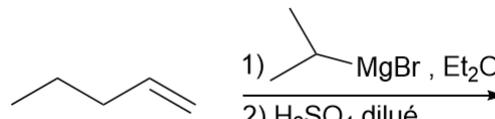
#### Exercice 2: Réactions des organomagnésiens

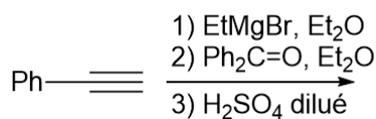
Déterminer le produit de réactions suivantes et dessiner le mécanisme.



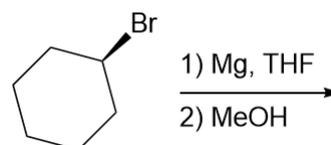
(a)



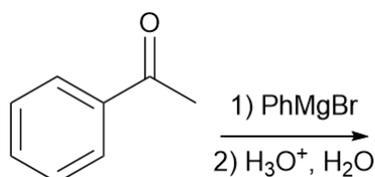
(b)



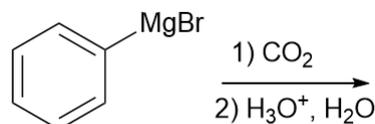
(c)



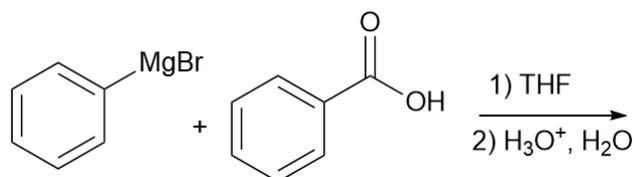
(d)



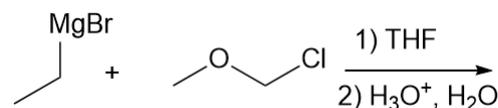
(e)



(f)



(g)



(h)

**Exercice 3: Choix du solvant**

■■□□

On souhaite synthétiser du chlorure d'éthylmagnésium à partir de chloroéthane et de magnésium. Parmi les solvants suivants, indiquer ceux qui sont adaptés ou non à cette synthèse.

- |                          |                                     |   |
|--------------------------|-------------------------------------|---|
| — Eau                    | — Ethanamine                        | — Ether de pétrole (alcane linéaire)              |
| — Méthanol               | — Ethoxyéthane (Ether diéthylique)  | — Benzène   |
| — Ethanol                | — Acétonitrile (CH <sub>3</sub> CN) | — Toluène (methylbenzène)                         |
| — Acétone (Propanone)    | — Acide éthanoïque                  | — Chloroforme CHCl <sub>3</sub>                   |
| — Acetate d'éthyle       | — Cyclohexane                       | — Dichlorométhane CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
| — Tétrahydrofurane (THF) |                                     |   |

**Pour réfléchir un peu plus****Exercice 4: Stéréoisomérisation**

■■□□

On effectue la réaction du méthylmagnésium sur le (R)-2-phenylpropanal dans les conditions usuelles ( 1 : THF, 2 : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O). Déterminer et nommer les produits obtenus et proposer une méthode de purification.

**Exercice 5: Rétrosynthèse**

■■□□

Proposer une synthèse de l'acide cyclopentanoïque à partir du bromocyclopentane.

**Exercice 6: Rétrosynthèse (bis)**

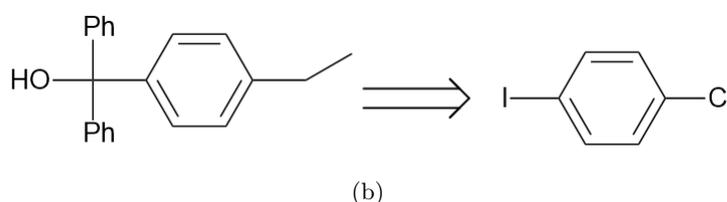
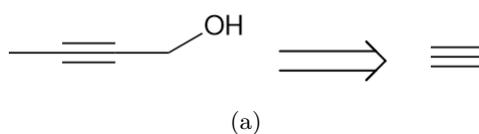
■■□□

Proposer une synthèse du 1-phénylpropan-1-ol à partir du bromobenzène et d'un composé organique à 3 atomes de carbones au plus.

**Exercice 7: Rétrosynthèse (encore)**

■■□□

Proposer une voie de synthèse des produits ci-dessous à l'aide de réactifs inorganiques et de petites molécules carbonnées.

**Exercice 8: Détermination de structure**

■■□□

La réaction du bromure d'éthylmagnésium avec le composé A suivie d'une hydrolyse acide donne le composé B, un alcool secondaire. On obtient le même composé en faisant réagir de chlorure d'isopropylmagnésium sur le composé C. Identifier et nommer les composés A, B et C en le justifiant.

**Exercice 9: Détermination de structure (bis)**

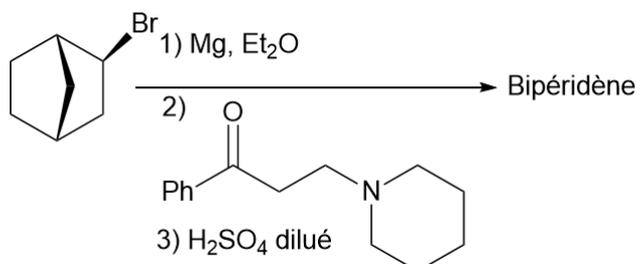
■■□□

B est un organomagnésien et C un iodoalcane. La réaction de A sur B dans l'éthoxyéthane suivie d'une hydrolyse acide conduit au 3-méthylpentan-3-ol. Le magnésien issu de C réagit sur  $\text{CO}_2$  pour conduire à l'acide pentanoïque après hydrolyse. La réaction de B sur C donne de l'hexane avec un rendement très faible. Identifier A, B et C.

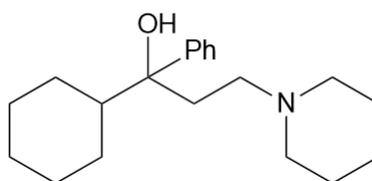
**Exercice 10: Synthèse d'organomagnésiens**

■■□□

- 1) La bipéridène est utilisée contre la maladie de Parkinson. Elle peut être obtenue selon la synthèse ci-dessous. Déterminer la structure de la bipéridène et donner le mécanisme de la 2<sup>de</sup> étape.

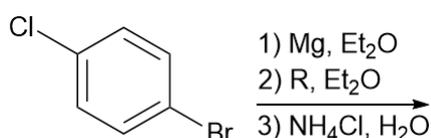


- 2) Proposer une synthèse de la procyclidine en utilisant le même réactif lors de la 2<sup>e</sup> étape.

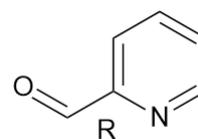
**Exercice 11: Synthèse d'un antihistaminique**

■■□□

On étudie la séquence suivante :



(a) La synthèse



(b) Le réactif R

Pour préparer l'organomagnésien mixte, on introduit 4,7 g du dérivé halogéné ( $M = 191,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) avec 0,65 g de magnésium solide ( $M = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dans 50 mL d'éther diéthylique anhydre. L'organomagnésien formé est titré selon le protocole suivant :

10 mL de toluène anhydre sont placés dans un erlenmeyer. 1 mL de la solution d'organomagnésien mixte y est versée avec une pipette jaugée sèche. Une pointe de spatule de N-phényl-2-aminonaphtalène (incolore) est introduit. La solution se colore immédiatement. On titre ensuite par une solution à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de butan-2-ol. La décoloration de la solution est observée pour  $V = 3,9 \text{ mL}$ .

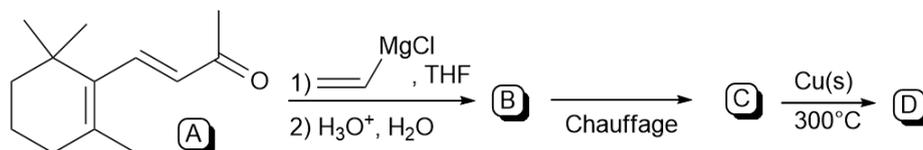
- Déterminer la structure du produit formé.
- Préciser la sélectivité observée et l'expliquer.
- Donner le mécanisme d'addition de la 2<sup>e</sup> étape.
- On étudie le titrage :

- Donner la réaction de titrage.
  - Préciser les précautions à prendre et les raisons associées.
  - Le N-phényl-2-aminonaphtalène a un pKa de 23. Justifier son rôle lors du titrage.
- 5) Déterminer le rendement de la synthèse de l'organomagnésien mixte.

### Exercice 12: En route vers la vitamine A

■■■■□

Dans le cadre de la synthèse de la vitamine A, on réalise la séquence réactionnelle suivante :



- Donner la structure du composé B ainsi que le mécanisme de sa formation.
- La transformation de B en C est une isomérisation qui permet la formation d'un alcool primaire au lieu de l'alcool tertiaire. Proposer une structure pour C et préciser la raison de cette isomérisation.
- La transformation de C en D est une oxydation de la fonction alcool en fonction carbonyle. Donner la structure de D.

### Exercice 13: Addition conjuguée

■■■■□

La réaction du bromure de phénylmagnésium sur la 1,3-diphénylprop-2-èn-1-one conduit, après hydrolyse acide, à un mélange de deux produits.

- A l'aide de formes mésomères, montrer que la 1,3-diphénylprop-2-èn-1-one possède deux sites électrophiles.
- En déduire les deux produits obtenus. Représenter le mécanisme d'obtention de chacun d'entre eux.

### Exercice 14: Méthode de Zérevitinov

■■■■□

De l'iodure de méthylmagnésium en excès réagit sur 177,6 mg d'un composé B de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$  en donnant 84,1 mL de méthane (à  $25^\circ\text{C}$  sous une pression de 0,986 bar).

- Déterminer le nombre d'insaturations présentes dans B.
- Identifier la réaction entre l'iodure de méthylmagnésium et B. On prendra soin d'étudier la stœchiométrie de la réaction à l'aide des quantités fournies dans l'énoncé.
- A partir de ces informations et sachant que B est symétrique, identifier la structure de B.

### Exercice 15: Autres réactions

■■■■□

Les organomagnésiens sont des composés très réactifs qui réagissent avec de nombreuses fonctions. Voici quelques exemples.

- Les isocyanates sont des composés de type  $\text{R-N=C=O}$ . Ils subissent une addition de la part d'un organomagnésien pour former un amide après hydrolyse acide. Proposer un mécanisme et identifier le produit issu de l'addition du bromure de phénylmagnésium sur le propanisocyanate.
- Expliquer la réaction suivante en proposant un mécanisme :

