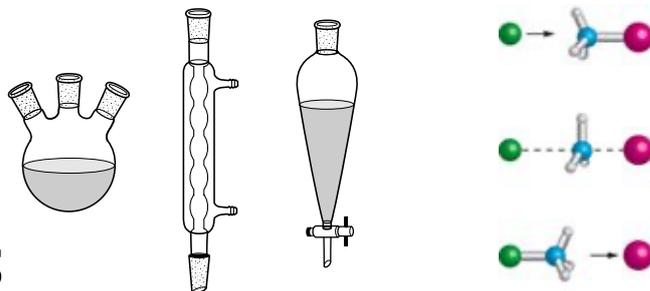


CHIMIE ORGANIQUE

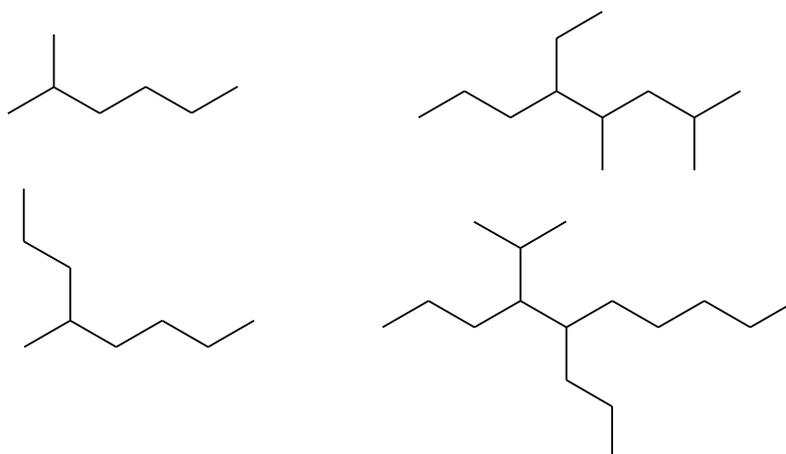


EXERCICES

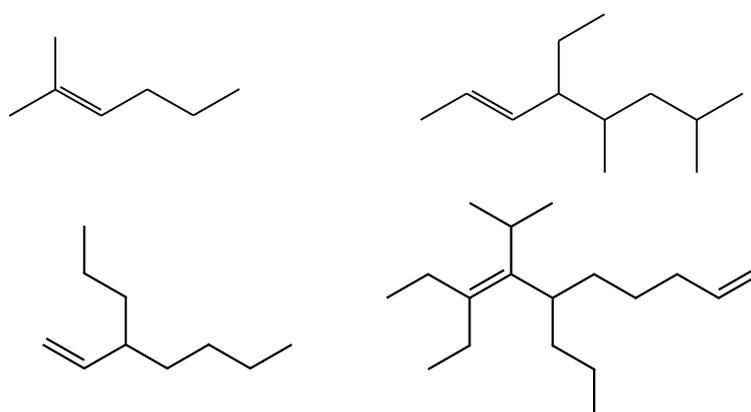
Chapitre 1

1 HYDROCARBURES : REPRÉSENTATION TOPOLOGIQUE ET NOMENCLATURE

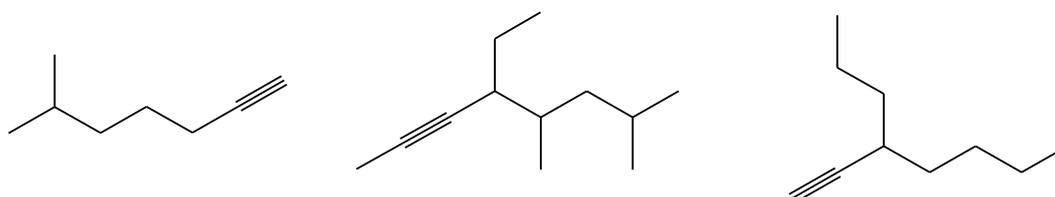
1) Nommer les alcanes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



2) Nommer les alcènes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



3) Nommer les alcynes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



2 DU NOM À LA FORMULE...

Donner les formules, en représentation topologique, des molécules suivantes :

- 1) 3,4-diméthylpent-1-yne ;
- 2) 2-chloro-3-méthylpent-2-ène ;
- 3) acide 3-hydroxybutanoïque ;
- 4) propanoate de (méthyléthyle) ;
- 5) acide 3-méthylbut-2-énoïque ;
- 6) isopropylbenzène ;
- 7) 1,6-diéthylcyclohexène ;
- 8) 5-propyloct-4-én-3-one.

3 STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

Le méthylbutane

- 1) Écrire la molécule de méthylbutane en représentation topologique et numéroter la chaîne principale. Pourquoi ne nomme-t-on pas la molécule « 2-méthylbutane » ?
- 2) On s'intéresse à la rotation autour de la liaison $C_2 - C_3$. Dessiner les trois conformères décalés, en perspective de Newman et en perspective de Cram, et les classer par énergie croissante.
- 3) En prenant pour origine de l'angle dièdre $\alpha = 0$ pour le conformère **le moins stable** de la question précédente, tracer l'allure du diagramme d'énergie potentielle $E_p = f(\alpha)$ traduisant la rotation autour de la liaison $C_2 - C_3$ du cycle.
À côté de chaque extremum du graphe, dessiner le méthylbutane en projection de Newman.
- 4) Donner l'ordre de grandeur, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de la hauteur des barrières d'énergie potentielle à franchir pour passer d'un conformère décalé à un autre.

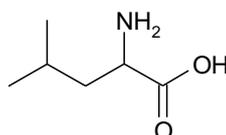
Données : évaluation de quelques termes de répulsion stériques en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
groupes CH_3 en conformation gauche : 10 ; groupes CH_3 éclipsés : 30 ;
groupe CH_3 éclipsé avec atome H : 5

Butane vs éthane-1,2-diol

- 5) Écrire le butane et l'éthane-1,2-diol en représentation topologique.
- 6) Le butane est beaucoup plus stable en conformation anti qu'en conformation gauche, alors que c'est le contraire pour l'éthane-1,2-diol. Proposer une interprétation pour ces constatations, après avoir dessiné les conformères dont il est question en projection de Newman.

4 LA LEUCINE

La leucine est un acide aminé, dont le nom en nomenclature systématique est : acide (S)-2-amino-4-méthylpentanoïque, et dont la représentation topologique plane est :



Dans la littérature, on relève pour la leucine : $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = -10,8^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}$ et $M = 131 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1) La leucine est-elle dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse, après avoir rappelé la définition de ces termes.
- 2) Représenter la leucine en utilisant une perspective de Cram pour l'atome de carbone asymétrique.

On dispose d'une solution aqueuse de leucine, de concentration $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que l'on place dans la cuve d'un polarimètre de Laurent. La cuve a une longueur optique de $\ell = 20,0 \text{ cm}$.

- 3) Quel pouvoir rotatoire s'attend-on à mesurer ?

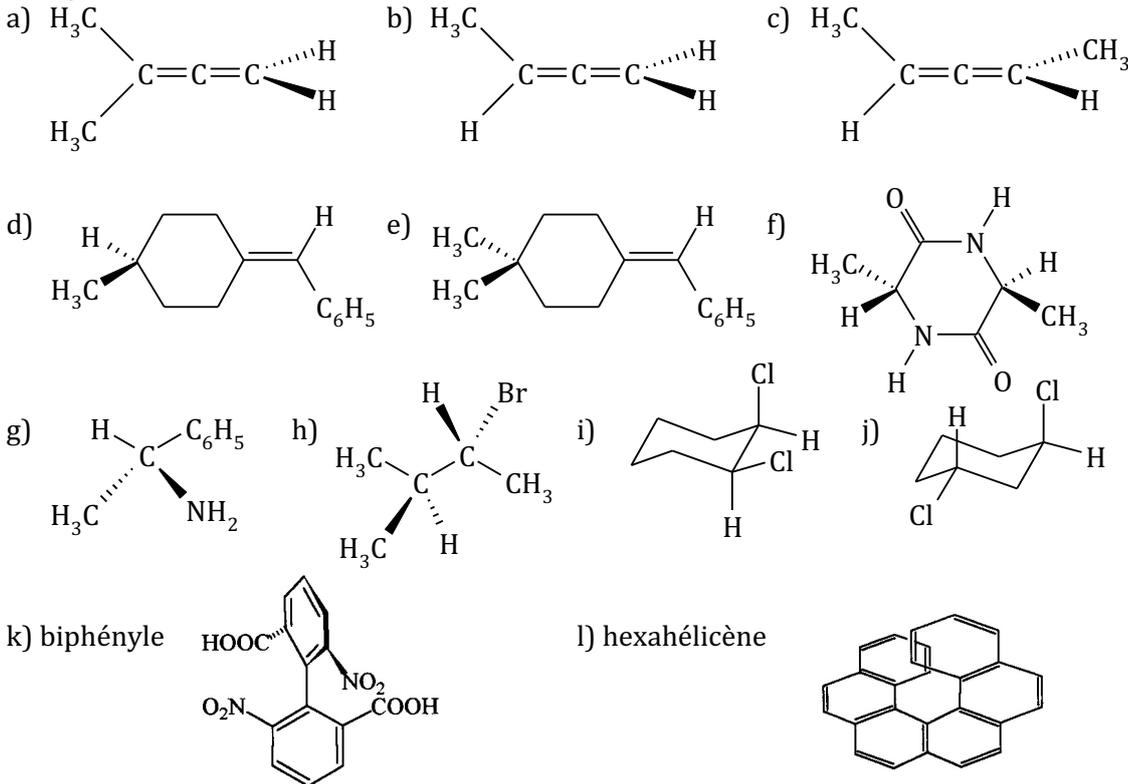
En réalité, la valeur expérimentalement mesurée est de $-1,90^\circ$. Ceci peut s'interpréter par le fait que la solution de leucine utilisée n'était en fait pas pure, mais était constituée de $x\%$ de leucine, le reste étant l'énantiomère de la leucine (la concentration totale est toujours $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

4) Déterminer la valeur de x .

5 ACTIVITÉ OPTIQUE ?

Les molécules suivantes ont-elles une activité optique ? (*autrement dit : sont-elles chirales ?*) Justifier les réponses.

Lorsque c'est possible, utilisez un critère de chiralité pour justifier la réponse, pour éviter de dessiner l'image de la molécule dans un miroir.



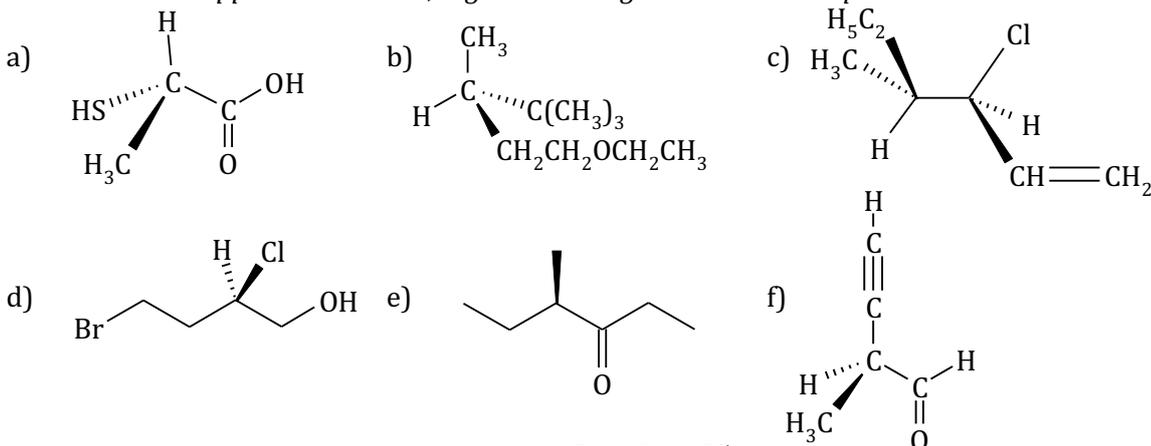
6 CONFIGURATIONS ABSOLUES

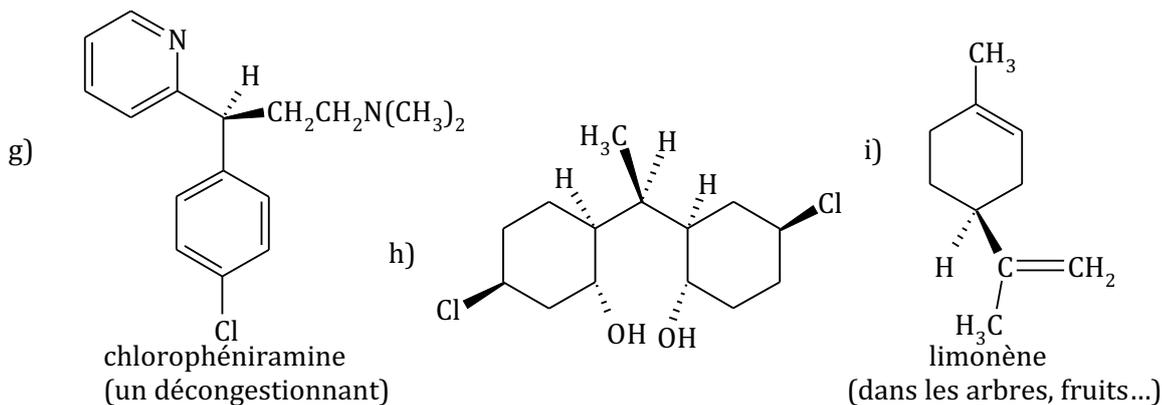
On désigne par le terme de configuration absolue une configuration spatiale ayant la propriété de s'inverser lorsqu'on prend son image par un miroir plan.

Le cas le plus fréquent où cette notion intervient est le cas des atomes asymétriques. Dans ce cas, une configuration absolue est repérée par son descripteur stéréochimique R ou S.

Attribuer le descripteur stéréochimique R ou S à chaque atome de carbone asymétrique dans les molécules ci-après.

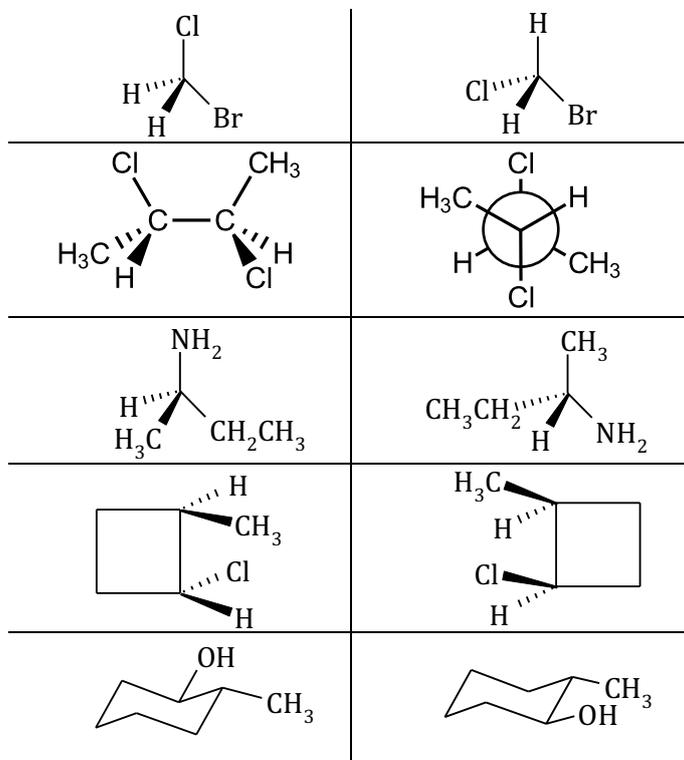
L'arbre de développement de Cahn, Ingold et Prelog n'est à dessiner que dans les cas délicats...





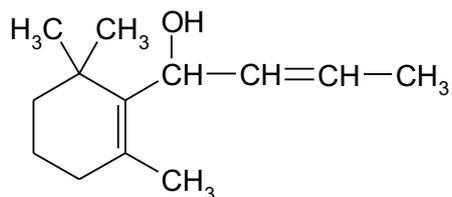
7 RELATIONS DE STÉRÉO-ISOMÉRIE

Parmi les paires suivantes, dire s'il s'agit de molécules rigoureusement identiques (superposables), de stéréo-isomères de **conformation** d'une même molécule, ou bien de stéréo-isomères de **configuration**. Dans ce dernier cas, préciser s'il s'agit d'**énantiomères** ou de **diastéréo-isomères**.

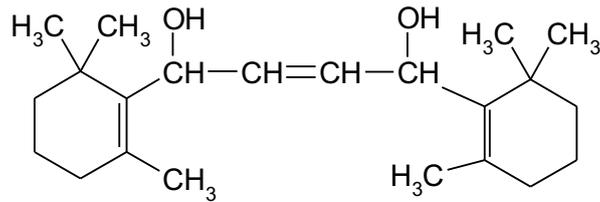


8 RECENSEMENT DE STÉRÉO-ISOMÈRES

1) Représenter tous les stéréo-isomères de configuration de la structure suivante et préciser les relations de stéréo-isomérisie entre eux.



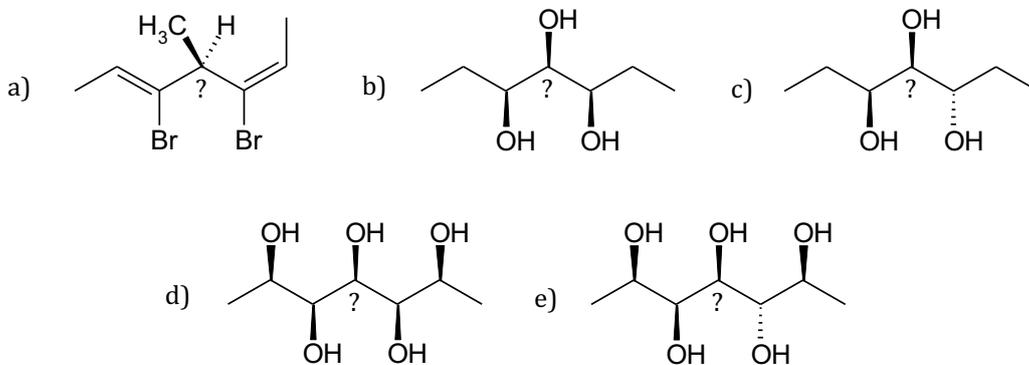
2) Même question pour la molécule :



9 ATOMES DE CARBONE ASYMÉTRIQUES ?

Cet exercice permet d'approfondir la notion d'atome asymétrique et présente quelques subtilités. Notamment, lorsque deux groupes portés par un atome apparemment asymétrique ne diffèrent que parce qu'ils sont énantiomères entre eux, alors l'atome n'est pas qualifié d'asymétrique mais de pseudo-asymétrique. Les deux configurations possibles ne sont alors pas qualifiées de configurations absolues. Essayez de trouver les raisons à cela...

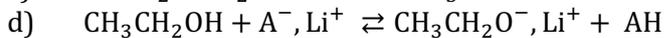
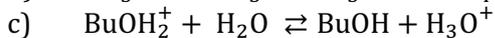
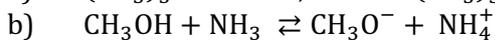
On demande de préciser si, dans les molécules suivantes, l'atome marqué « ? » est asymétrique ou non. On indiquera également si la molécule proposée est chirale ou achirale et on recensera tous ses stéréoisomères.



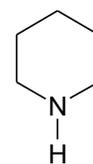
Chapitre 2

10 ACIDITÉ ET BASICITÉ

1) De quel côté de l'équation chacun des équilibres suivants est-il favorisé (vers la gauche ou vers la droite) ? Justifier en situant les différents couples sur une échelle de pK_a .

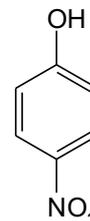
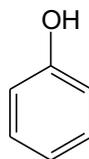
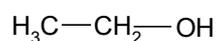


où AH désigne la pipéridine et A^- sa base conjuguée :

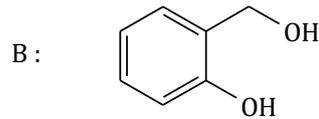


pipéridine AH

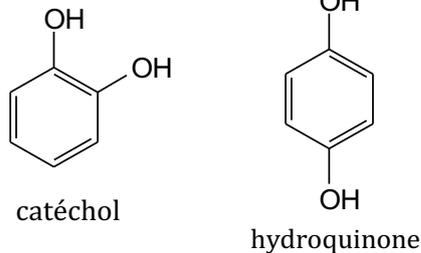
2) Attribuez les valeurs de pK_a suivantes : 7,2 ; 10,0 et 15,9 à chacun des alcools ou phénols suivants en justifiant la réponse...



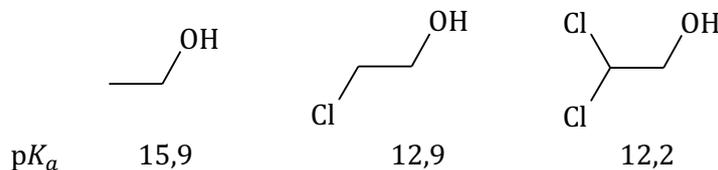
- 3) Le composé B suivant est traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude). Quel produit obtient-on ?



- 4) Le 1,2-dihydroxybenzène (ou catéchol) a un pK_a de 9,9, alors que le 1,4-dihydroxybenzène (ou hydroquinone) a un pK_a de 10,4. Interprétez cette différence.

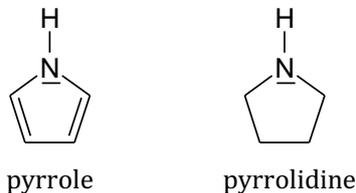


- 5) Proposer une interprétation pour l'évolution du pK_a dans la série suivante :



11 LE PYRROLE ET LA PYRROLIDINE

Le pyrrole et la pyrrolidine sont deux hétérocycles azotés, dont les représentations topologiques sont données ci-dessous :



- 1) Écrire des formules mésomères de la molécule de pyrrole faisant apparaître une séparation de charges. Combien de doublets sont-ils ainsi conjugués ? Le pyrrole est-il aromatique ? En déduire sa géométrie.
- 2) Déterminer la géométrie de la pyrrolidine au niveau de l'atome d'azote selon la méthode VSEPR.

Le pyrrole et la pyrrolidine peuvent être protonnés et le pK_a des couples correspondants est respectivement de -4 et de 11 .

- 3) Écrire les couples acide/base correspondant à ces pK_a . *Indication : le pyrrole se protonne sur un carbone adjacent à l'azote, ce qui montre la contribution non négligeable des formules mésomères écrites à la question 1.*
- 4) Tracer les diagrammes de prédominance de ces couples dans l'eau.
Rappel : en solution aqueuse, le pH est compris entre 0 et 14.
- 5) Interpréter la valeur de pK_a particulièrement basse pour le couple du pyrrole.
- 6) Pyrrole et pyrrolidine sont initialement dissoutes dans un solvant organique ; proposer une méthode de séparation par extraction acido-basique.

12 DÉDOUBLEMENT D'UN MÉLANGE RACÉMIQUE

Cet exercice s'appuie sur le document : « Dédoublément à l'aide d'un composé optiquement actif ».

- 1) L'objectif de l'expérience décrite dans le document est de séparer « l'acide tartrique gauche » de « l'acide tartrique droit » initialement présents dans une « solution d'acide racémique ». Recenser et dessiner tous les stéréo-isomères de l'acide tartrique, et identifier ceux que l'on souhaite séparer ici.
- 2) La cinchonine est-elle une molécule chirale ? Combien de stéréo-isomères possède-t-elle ?
- 3) La cinchonine est une base en raison de sa fonction amine. L'acide tartrique est un acide en raison de sa fonction acide carboxylique (on admettra pour simplifier qu'une seule fonction acide carboxylique peut être déprotonnée à la fois). Identifier les deux couples acido-basiques mis en jeu, donner une valeur approchée de leur pK_a .
- 4) Écrire la réaction qui se produit lorsqu'on introduit de la cinchonine dans une solution contenant un acide tartrique.
- 5) Expliquer le principe du dédoublément décrit dans le document. Comment et pourquoi « l'acide tartrique gauche, combiné à la base active » et « l'acide tartrique droit » sont-ils séparés ? Pourquoi cette séparation n'aurait pas été possible sans intervention de la cinchonine ?

Chapitre 3

13 RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE MAGNÉSIEENNE

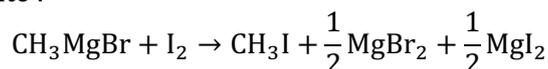
Dans un réacteur anhydre, on introduit 15 g de magnésium, puis progressivement 47,5 g de bromométhane dissous dans de l'éther anhydre, afin que le volume total final soit de 250 mL.

- 1) Écrire l'équation de la réaction.
- 2) Quel est le réactif limitant ?

Analyse d'un prélèvement

Une fois la réaction achevée on prélève 1,00 mL de la solution obtenue, et on l'ajoute à 20,0 mL d'une solution de diiode dans le toluène anhydre (40,0 g de I_2 par litre de solution de toluène), additionnée de quelques gouttes d'empois d'amidon.

La réaction est alors la suivante :



- 3) L'excès de diiode est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, de concentration $C_e = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire l'équation de la réaction de dosage, connaissant les couples mis en jeu : I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.
- 4) Comment le point équivalent est-il observé expérimentalement ?
- 5) Sachant qu'il faut $v_e = 30,5 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate à l'équivalence, en déduire le rendement de la préparation de l'organomagnésien.

Utilisation de l'organomagnésien

On reprend le réacteur dans lequel l'organomagnésien CH_3MgBr a été synthétisé (on pourra négliger l'effet du prélèvement et considérer que le volume vaut toujours 250 mL).

On ajoute progressivement dans le réacteur une quantité n_0 de cyclohexanone, dissoute dans l'éther anhydre.

À la fin de la réaction, le mélange est versé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée, à froid.

Après neutralisation, extraction et purification, on isole le produit de la réaction noté **P**.

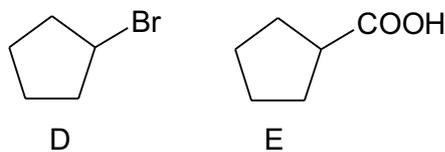
- 6) Écrire la cyclohexanone en représentation topologique.

- 7) Écrire le mécanisme de la réaction entre le magnésien et la cyclohexanone, puis le mécanisme de l'hydrolyse acide. Déterminer la nature de **P**.
- 8) Calculer la quantité n_0 de cyclohexanone à ajouter pour qu'elle soit apportée en proportions stœchiométrique avec l'organomagnésien.
- 9) Sachant que l'ensemble de la synthèse (à partir du bromométhane) a un rendement de 65% en produit **P** purifié, déterminer le rendement du passage de CH_3MgBr à **P**.

On donne les masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Iode : 126 ; Magnésium : 24 ;
 Brome : 80 ; Carbone : 12 ; Oxygène : 16 ; Hydrogène : 1

14 SYNTHÈSES MAGNÉSIENNES

- 1) La réaction du bromure d'éthylmagnésium avec A suivie d'hydrolyse acide donne le même alcool secondaire B que la réaction du chlorure d'isopropylmagnésium avec C. Donner les structures des molécules A, B et C en justifiant. Nommer A, B et C en nomenclature systématique.
- 2) Proposer une synthèse de l'acide cyclopentanecarboxylique E à partir du bromocyclopentane D et de tout réactif minéral nécessaire.



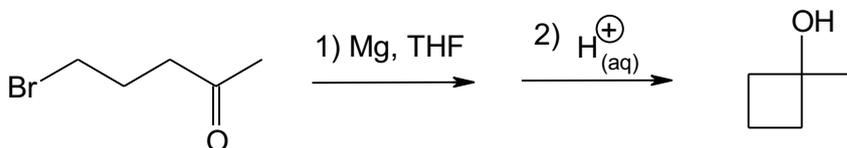
- 3) Proposer une synthèse du 1-phénylpropan-1-ol à partir du bromobenzène et de tout composé minéral ou organique nécessaire.

15 MÉCANISMES RÉACTIONNELS

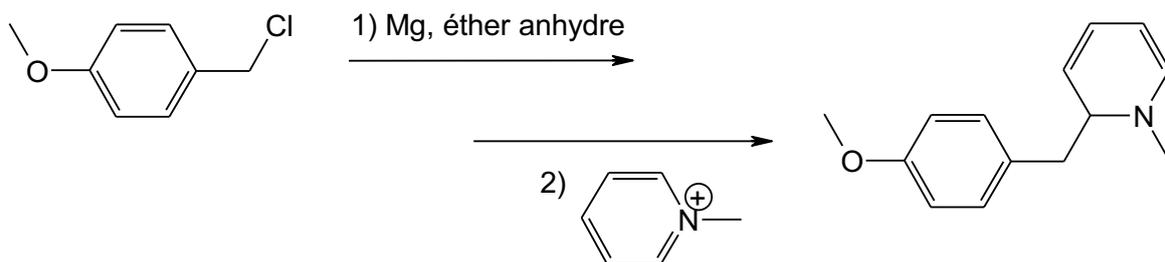
Proposer un mécanisme réactionnel pour chacune des transformations suivantes :

- 1) Un orthoester de formule $\text{HC}(\text{OR}')_3$ réagit avec un organomagnésien RMgX pour conduire après hydrolyse acide à l'aldéhyde RCHO .

2)



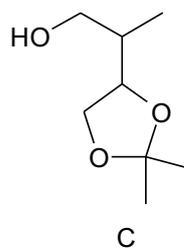
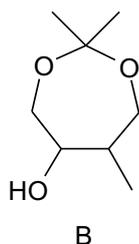
3)



16 SYNTHÈSE D'UN HYDROXYCÉTAL

- 1) Donner la formule du composé cyclique obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol en milieu acide. Le produit obtenu est noté A. Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

Le composé A est transformé en B par une synthèse non décrite. En milieu acide, le composé B subit une évolution en son isomère C :

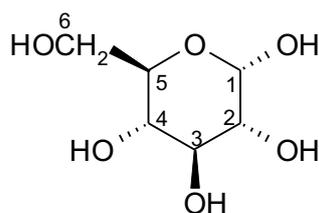


- 2) Proposer un mécanisme pour la transformation de B en C.
- 3) Quel produit, contenant un cycle à six atomes, aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de cette transformation ?

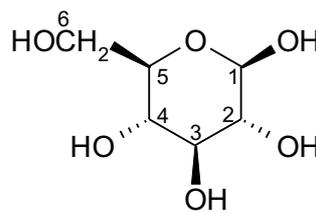
17 SUCRES ET AUTRES ÉDULCORANTS

A) Le glucose

Le (+)-glucose est un hexose (sucre à six atomes de carbone), extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal, à l'état libre ou combiné à d'autres oses, sous forme phosphorylée ou non. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal). Le (+)-glucose est souvent présenté comme une molécule linéaire, mais cette molécule a fortement tendance à se cycliser par une réaction d'hémiacétalisation. Cette cyclisation peut donner naissance à des cycles de différentes tailles, les plus stables étant des cycles comportant 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène appelés **pyranoses**. Il existe deux isomères du glucopyranose, désignés sous les termes d'isomère alpha (α) et d'isomère bêta (β) et dessinés ci-dessous :



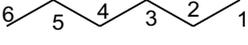
isomère alpha



isomère bêta

- 1) Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à chacun des atomes asymétriques de ces deux molécules.
- 2) Déterminer la nature de la relation d'isomérisation entre ces molécules α et β . Justifier soigneusement.

L'isomère linéaire (acyclique) du glucose est présent en quantité infime en solution aqueuse, en équilibre avec les isomères α et β .

- 3) Quelle réaction peut expliquer le passage de l'isomère α ou β à l'isomère acyclique ? Écrire l'équation modélisant cette réaction. Écrire la structure du glucose acyclique en utilisant une représentation du type  complétée, avec une perspective de Cram pour les atomes asymétriques.
- 4) On rappelle que la réaction précédente est catalysée par les acides. Écrire son mécanisme.
- 5) Expliquer pourquoi la cyclisation du glucose en glucopyranose à partir de l'isomère linéaire peut conduire à deux isomères α et β .
- 6) Pour quelle raison thermodynamique la réaction de cyclisation du glucose est-elle très favorable, alors que ce n'est habituellement pas le cas des réactions d'hémiacétalisation ?

On dissout 2,00 g de glucose (sous forme d' α -glucopyranose, c'est-à-dire de cristaux purs de l'isomère α) dans 5,00 mL d'eau acidifiée. Le mélange est porté au reflux pendant une heure, puis refroidi à 25°C. On considère alors que les équilibres chimiques entre les différents isomères du glucose sont établis. Seuls les isomères α et β sont alors en concentration notable.

On mesure le pouvoir rotatoire de la solution obtenue dans une cuve de longueur 1,00 dm, et on obtient un angle de $\alpha = +21,0^\circ$.

Données :

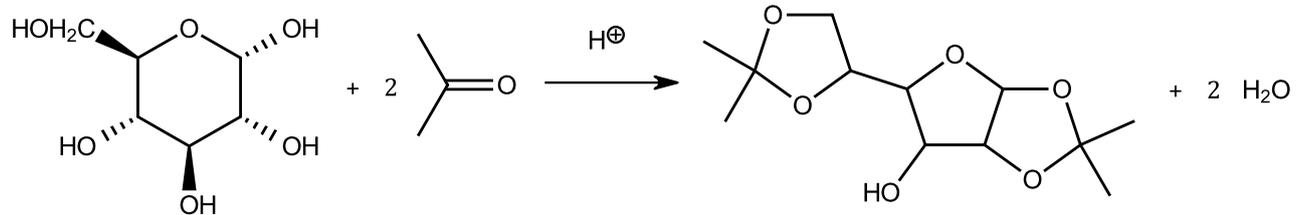
Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère alpha : $[\alpha_a]_D^{25^\circ\text{C}} = +112 \text{ }^\circ\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$

Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère bêta : $[\alpha_b]_D^{25^\circ\text{C}} = +18,7 \text{ }^\circ\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$

7) Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ? En faire un schéma de principe annoté.

8) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction $\alpha_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \beta_{(\text{aq})}$

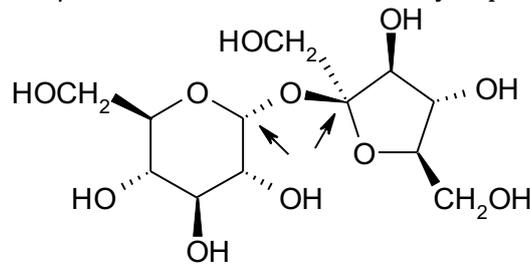
En traitant du glucose α par de l'acétone en milieu acide, on peut observer la formation d'un acétal de sucre, selon l'équation :



9) Proposer un mécanisme pour cette réaction

B) Le saccharose

Le saccharose est le sucre de table courant. Il est formé d'une entité de α -glucopyranose (étudié précédemment) et d'une entité de β -fructofuranose, une forme cyclique du fructose à 5 atomes :



le saccharose

10) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par les atomes de carbone pointés d'une flèche ?

11) Pour obtenir la décomposition du saccharose en glucose et fructose, faut-il le dissoudre dans une solution aqueuse acide, neutre ou basique ? Quelle réaction se produit alors ?

La réaction précédente peut se produire dans le corps humain sous l'action d'une enzyme, appelée invertase. Le nom « invertase » fait référence au fait que le saccharose est dextrogyre, alors que le mélange de glucose et fructose obtenu après la décomposition est lévogyre.

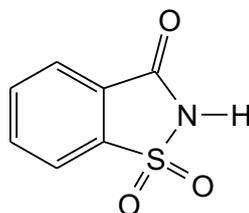
12) Que signifient les termes « dextrogyre » et « lévogyre » ?

13) Le fructose est-il lévogyre ou dextrogyre ?

14) Déterminer la structure du fructose acyclique.

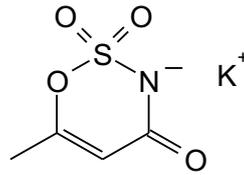
C) Autres édulcorants

Il existe de nombreux édulcorants dont la structure est très différente de celle des sucres. Le plus ancien, la saccharine, découverte en 1879, a un intense goût sucré (300 fois plus sucrée que celle du saccharose) qui lui donna son nom, bien que sa structure soit complètement différente de celle du saccharose :



la saccharine

Un autre édulcorant, découvert « par accident » en 1967 en Allemagne dans les laboratoires de l'entreprise Hoechst est l'acésulfame K. Il est environ deux fois plus sucré que le saccharose et ne renferme aucune calorie pour l'organisme. Sa structure est la suivante :



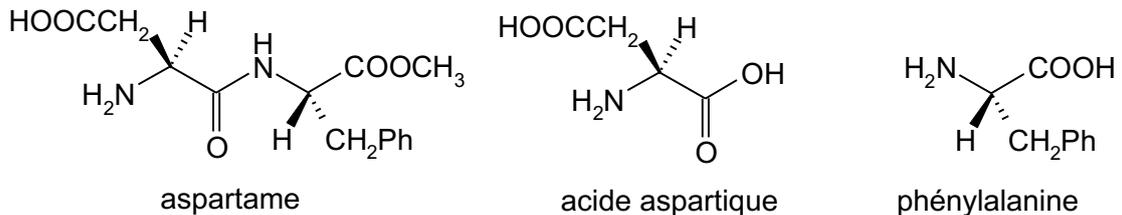
acésulfame K

- 15) Quel est le stéréodescripteur de la liaison double carbone-carbone de l'acésulfame K ?
 16) Un autre stéréo-isomère de configuration est-il envisageable pour cette molécule ?

Comme la saccharine, l'acésulfame K possède une légère amertume en arrière-goût, spécialement à hautes concentrations. Il est souvent mélangé avec de l'aspartame ou d'autres édulcorants. Ces mélanges sont réputés donner un goût ressemblant plus au goût du sucre où chaque édulcorant masque l'arrière-goût de l'autre et, par effet de synergie, le mélange est plus doux que la somme de ses composants.

L'aspartame est un ester dipeptidique de synthèse, qui présente de remarquables propriétés édulcorantes. Ce composé possède en effet un pouvoir sucrant environ 200 fois plus élevé que le saccharose. L'aspartame est notamment composé de deux acides aminés présents dans les protéines, l'acide aspartique et la phénylalanine, d'où son innocuité supposée pour l'organisme, à dose raisonnable. L'aspartame libère également du méthanol dans l'organisme, lors de l'hydrolyse de sa fonction ester, mais dans des quantités bien inférieures au seuil de toxicité.

L'aspartame, l'acide aspartique et la phénylalanine ont pour structure :



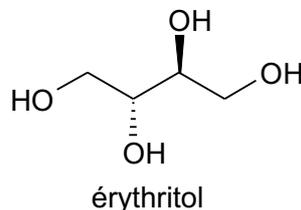
aspartame

acide aspartique

phénylalanine

- 17) Quelles fonctions chimiques désignées par COOH ou COOCH₃ trouve-t-on dans ces molécules ? Pourquoi l'aspartame libère-t-il du méthanol dans l'organisme ?
 18) Combien existe-t-il de stéréo-isomères de configuration de l'aspartame ? Ont-ils tous le même pouvoir sucrant que l'aspartame ?

Pour terminer, on s'intéresse à un polyalcool (ou polyol), l'érythritol, dont la structure est donnée ci-dessous :



érythritol

C'est un édulcorant que l'on trouve naturellement dans les fruits, le soja, les aliments fermentés. Il n'a que 75% du pouvoir sucrant du saccharose, mais présente deux avantages : il ne fournit que très peu de calories à l'organisme et ne cause pas de caries.

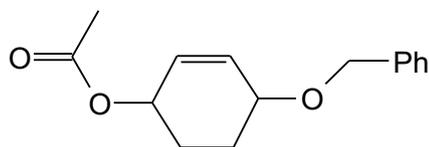
- 19) Attribuer les stéréodescripteurs des atomes asymétriques.
 20) La molécule d'érythritol est-elle chirale ?
 21) Combien de stéréo-isomères de configuration de la molécule existe-t-il au total (y compris celui présenté) ?

Chapitre 4

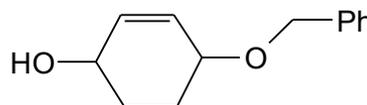
N.B. Pour les exercices de ce chapitre, se référer aux tables IR et RMN fournies dans la partie « Documents » de ce polycopié.

18 ATTRIBUTION DE SIGNAUX

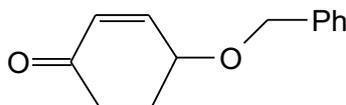
On donne les structures des molécules A, B et C suivantes :



A



B



C

- 1) A est traité par de la soude pour conduire à B. Comment différencier simplement A et B à l'aide d'une technique spectroscopique ?

Le composé B est ajouté à un mélange de trioxyde de chrome dans la pyridine. Après traitement, C est isolé.

- 2) Le spectre infrarouge du composé C comporte une bande fine et intense à 1675 cm^{-1} . À quoi correspond-elle ? Commenter cette valeur.
- 3) Le spectre RMN de C fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :

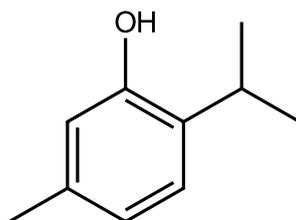
Type	a	b	c	d	e	f
δ/ppm	2,00	2,50	4,53	5,92	6,83	6,9 à 7,2
Intégration	2H	2H	1H	1H	1H	5H
Forme	multiplet	triplet	multiplet	multiplet	doublet	massif

Identifier les protons correspondant à ces six signaux dans la molécule C.

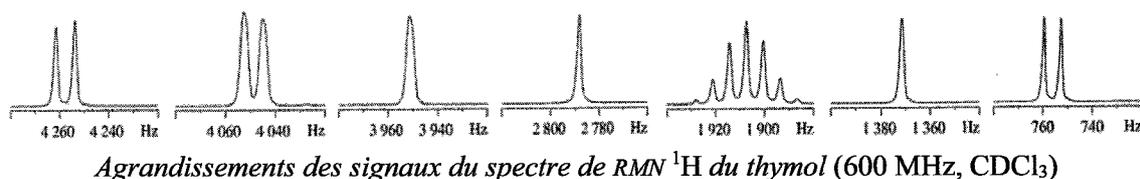
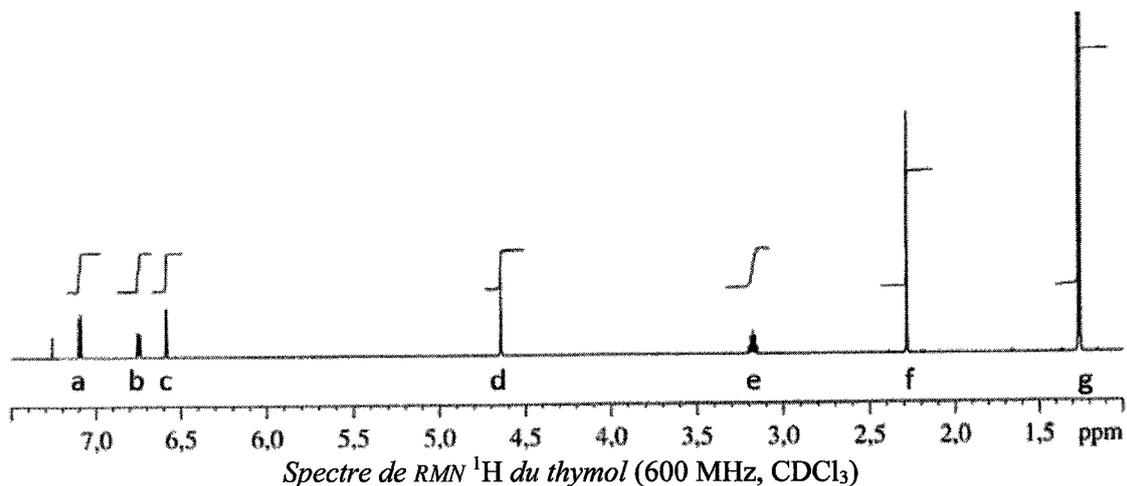
19 SPECTRE RMN DU THYMOL

Le thymol est une molécule naturelle extraite du thym, ayant des propriétés expectorantes (favorisant l'évacuation du mucus par les voies respiratoires).

La structure du thymol est la suivante :



On donne ci-dessous le spectre RMN du proton du thymol, en solution dans CDCl_3 , enregistré à 600 MHz :



- 1) En utilisant les valeurs d'abscisses en ppm ou en Hz, associer chaque signal **a** à **g** à son signal agrandi.
- 2) Attribuer le signal **e** au proton du thymol qui lui correspond en se basant sur la multiplicité du signal. Donner les intensités relatives théoriques des différentes raies de ce signal prévues par le triangle de Pascal, et vérifier que cela correspond bien à l'allure de ce multiplet.
- 3) En justifiant avec trois arguments différents (déplacement chimique ; intégration ; multiplicité du signal et valeur de la constante de couplage), retrouver quel signal du spectre correspond aux protons qui couplent avec le proton du signal **e**.
- 4) Attribuer, en justifiant, tous les autres signaux aux protons correspondants du thymol.
- 5) Expliquer en quoi le spectre du thymol différerait de celui-ci s'il était pris avec un appareil de fréquence de fonctionnement 100 MHz. En déduire l'intérêt de la fréquence 600 MHz pour l'analyse de ce spectre.

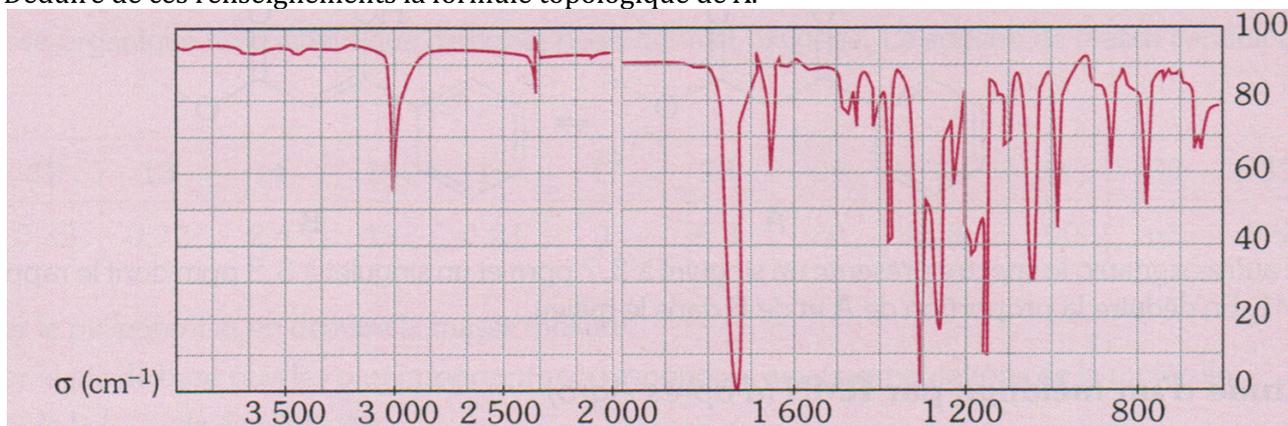
20 DÉTERMINATION DE STRUCTURE

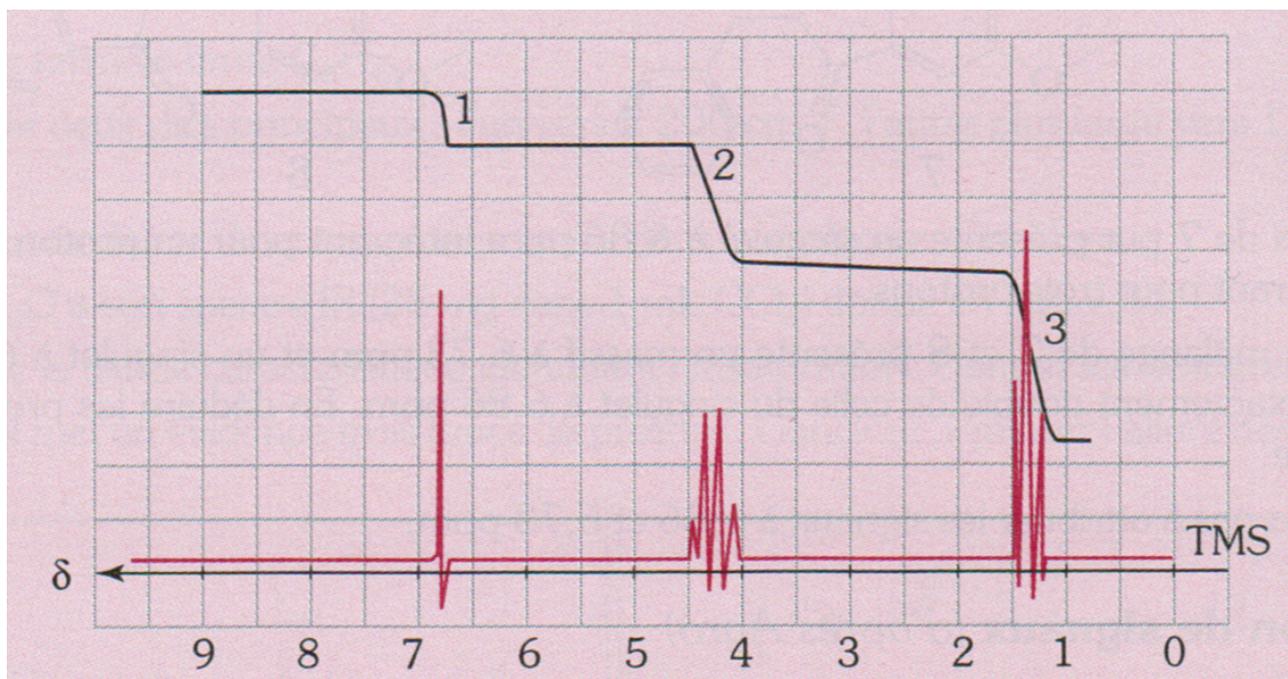
Soit un composé A de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Le spectre UV de A présente une bande d'absorption pour $\lambda_{\text{max}} = 227 \text{ nm}$.

Les spectres IR et RMN sont fournis ci-après.

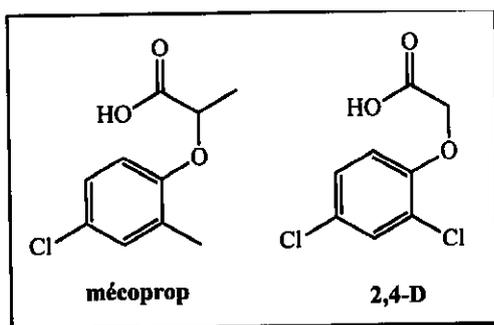
Déduire de ces renseignements la formule topologique de A.





21 COMPOSITION D'UN DÉSHÉRBANT

Le mécoprop (ou acide 2-(2-méthyl-4-chloro)-phénoxypropionique) et le 2,4-D (ou acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) sont deux composés organochlorés utilisés en combinaison dans certains désherbants. On cherche à analyser la composition d'un produit commercial contenant ces deux substances herbicides. Pour cela, le spectre de RMN ^1H de chaque composé a été réalisé.



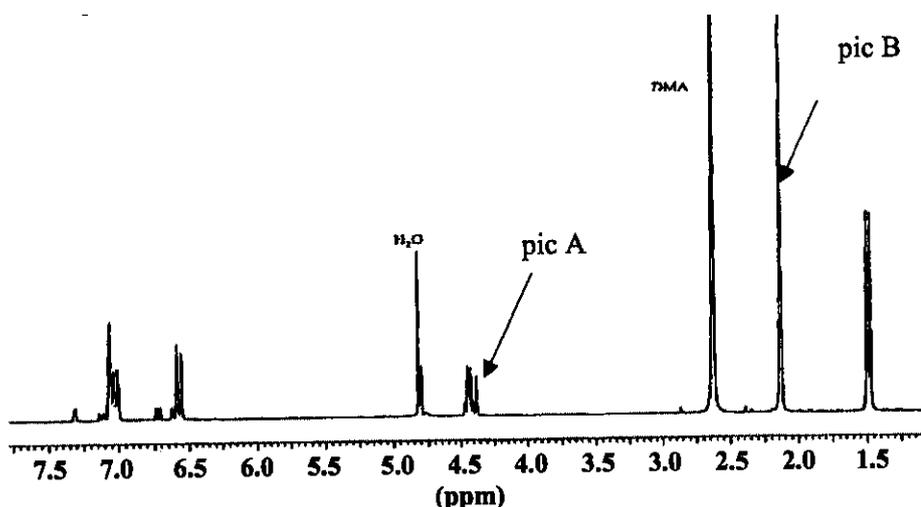
δ (ppm)	Allure du signal
1,49	doublet
2,14	singulet
4,44	quadruplet
6,57	doublet ($^3J = 8,6$ Hz)
7,02	doublet de doublets ($^3J = 8,6$ Hz et $^4J = 2,6$ Hz)
7,06	doublet ($^4J = 2,6$ Hz)

δ (ppm)	Allure du signal
4,38	singulet
6,72	doublet ($^3J = 8,8$ Hz)
7,12	doublet de doublets ($^3J = 8,8$ Hz et $^4J = 2,4$ Hz)
7,31	doublet ($^4J = 2,4$ Hz)

Une table donnant quelques valeurs usuelles de constantes de couplage entre protons aromatiques est fournie à la fin de l'énoncé de cet exercice.

- Attribuer chaque spectre au composé correspondant et attribuer les différents signaux aux noyaux correspondants, en justifiant la multiplicité observée.

Une solution aqueuse du désherbant a ensuite été analysée et a conduit au spectre suivant :



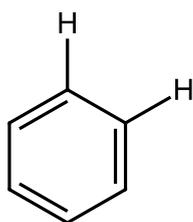
Source : *Annales de Toxicologie analytique*, vol. XV, n° 3, 2003

Les signaux H₂O et DMA correspondent à l'eau et à la diméthylamine (CH₃)₂NH présentes dans la solution de dés herbant.

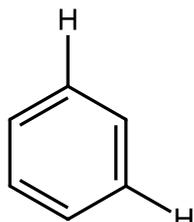
L'intégration relative du pic B est 10 fois plus grande que celle du pic A.

2) En déduire les proportions molaires du mécoprop et du 2,4-D dans le produit commercial.

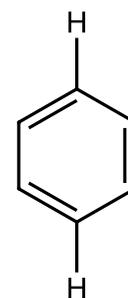
Données : constantes de couplage



$${}^3J = 8 - 10 \text{ Hz}$$



$${}^4J = 2 - 4 \text{ Hz}$$

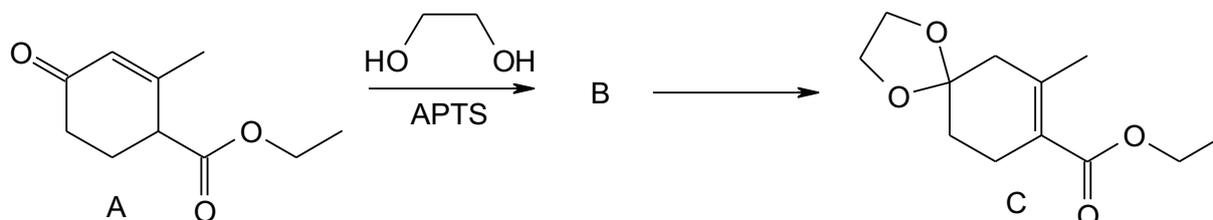


$${}^5J = 0 - 1 \text{ Hz}$$

Source : *Chimie PC SI 4^{ème} édition*, Choubert/Finot, Ellipses

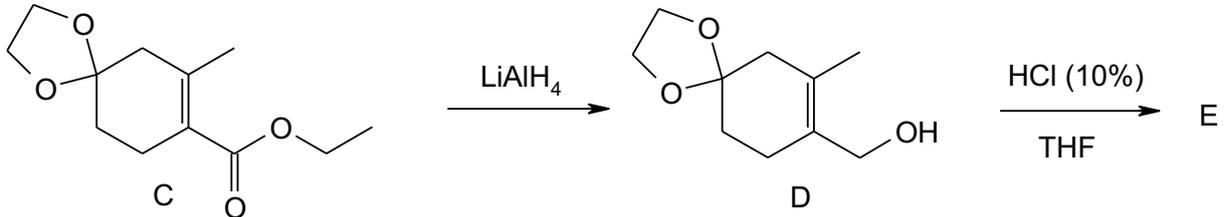
22 SÉQUENCE RÉACTIONNELLE AVEC PROTECTION D'UNE CÉTONE

1) La synthèse débute par le chauffage du cétoester A, représenté ci-dessous, avec de l'éthane-1,2-diol dans le toluène, en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique (noté APTS). Le produit B obtenu est alors transformé in situ en composé C :



- Donner la formule semi-développée de B ; préciser la nature de la réaction correspondant à la formation de B, puis détailler son mécanisme.
- Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre les produits B et C ? Indiquer de manière simple comment l'utilisation de la RMN du proton permettrait d'attribuer à C sans ambiguïté la structure ci-dessus.
- Pourquoi l'isomère C est-il plus stable que B ? Quelles différences peut-on attendre entre les spectres IR de B et de C ?

- 2) C est ensuite réduit par un excès d'aluminohydruure de lithium pour fournir l'alcool D, qui est déshydraté (élimination d'eau) en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 10% dans le tétrahydrofuranne (noté THF). Le produit E alors isolé, de formule brute $C_8H_{10}O$, présente en infrarouge une bande intense à 1680 cm^{-1} et aucune bande au-delà de 3200 cm^{-1} . En RMN du proton, on observe en particulier un pic à 5,4 ppm qui intègre pour deux protons, un pic à 5,9 ppm qui compte pour un proton, et un pic singulet à 2,1 ppm intégrant pour trois hydrogènes.



- Montrer que les données spectrales fournies sont compatibles avec la formation, après hydrolyse de la fonction acétal de D, d'une diénone conjuguée E (cétone conjuguée avec deux doubles liaisons éthyléniques) dont on précisera la formule demi-développée.
- Proposer un mécanisme de formation pour E.
- On indique qu'une fonction cétone est réduite en alcool par l'aluminohydruure de lithium. Expliquer pourquoi il est nécessaire de protéger la fonction cétone dans cette synthèse.

Chapitre 5

23 MÉCANISME S_N2

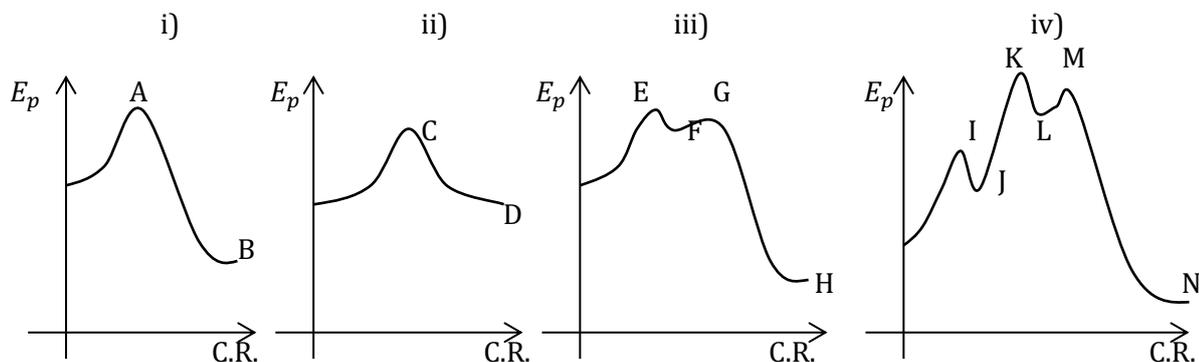
- On réalise des substitutions nucléophiles pour lesquelles la loi de vitesse est du type $v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$.
 - On traite le (*S*)-2-bromo-1-phénylpropane par du cyanure de potassium en solution aqueuse. Quelle est la configuration du produit obtenu ?
 - On traite le (*S*)-2-bromopropanenitrile $\text{Br}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{N}$ par l'ion acétylure $\text{HC}\equiv\text{C}^-$. Quelle est la configuration du produit obtenu ?
- Classer chaque groupe de molécules ci-dessous dans l'ordre de réactivité croissante lors d'un processus S_N2 :
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, CH_3Br , $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$;
 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, Cl ;
 - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$.
- Le tableau suivant présente les résultats cinétiques des réactions de l'iodométhane CH_3I avec trois nucléophiles différents dans deux solvants différents :

Nucléophile	$k_{rel, \text{CH}_3\text{OH}}$	$k_{rel, \text{DMF}}$
Cl^-	1	$1,2 \cdot 10^6$
Br^-	20	$6 \cdot 10^5$
$^- \text{SeCN}$	$4 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^5$

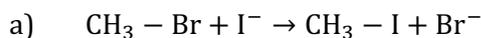
Interpréter ces résultats du point de vue de la réactivité relative des nucléophiles dans différentes conditions.

24 S_N2 OU S_N1 ?

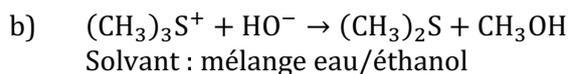
- Prédire et comparer les résultats stéréochimiques des réactions de substitution qui se produisent lorsque le (*S*)-2-bromobutane :
 - est dissous dans l'acide méthanoïque ;
 - est soumis à l'action du méthanoate de sodium dans le DMSO.
- Prévoir, dans les couples de réactifs suivants, lequel des composés est le plus rapidement hydrolysé lorsqu'on le dissout dans un mélange d'eau et d'acétone.
 - 1-chlorobut-2-ène ou 2-chlorobut-1-ène ;
 - (CH₃)₃CCl ou Ph₃CCl ;
 - CH₃ – O – CH₂ – CH₂ – Cl ou CH₃ – CHCl – O – CH₃.
- Restituer à chaque réaction ci-dessous le profil réactionnel qui lui correspond et écrire les structures de chaque espèce annotée sur les courbes d'énergie sous forme d'une lettre majuscule.
 - (CH₃)₃CCl + (C₆H₅)₃P →
 - (CH₃)₂CHI + KBr →
 - (CH₃)₃COH + HBr →
 - CH₃CH₂Br + NaOCH₂CH₃ →



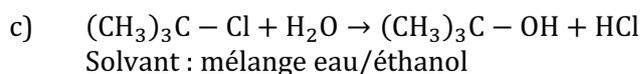
- Pour chacune des quatre réactions de substitution nucléophile suivantes, on demande
 - d'identifier et d'écrire le mécanisme réactionnel ;
 - d'écrire la loi de vitesse de la réaction ;
 - d'interpréter la variation de la constante de vitesse avec le solvant (les valeurs fournies sont relatives à la valeur la plus faible de la série).



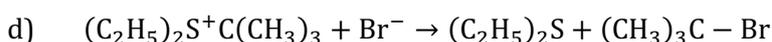
Solvant	Acide acétique	Acétone	Éthanol	Éthane-1,2-diol	Eau
ε	6,6	20,7	24,2	37,7	78,5
k _{rel}	26900	13000	65	21	1



% d'eau	0	20	40	60	100
k _{rel}	19600	480	40	15	1



% d'eau	20	40	60
k _{rel}	1	74	850



Solvant	2-Méthylpropan-2-ol	Propan-2-ol	Éthanol	Méthanol	Eau
ϵ	12,2	18,3	24,2	32,6	78,5
k_{rel}	26900	13000	65	21	1

25 MÉCANISMES SIMULTANÉS

Le (*S*)-2-bromopentadécane a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25^\circ} = +36,0^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$; celui du (*R*)-pentadécane-2-ol est de $-10,3^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

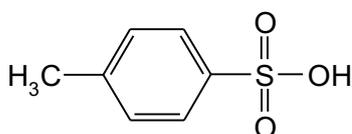
Soit un mélange des deux énantiomères du 2-bromopentadécane, possédant un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_i = +30,0^\circ$. Ce mélange est mis à réagir avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. On obtient, au bout d'une durée assez longue pour que la réaction soit considérée comme totale, les ions hydroxyde étant en quantité suffisante pour transformer tout le réactif, un mélange des deux énantiomères du pentadécane-2-ol. Ce mélange final a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_f = -5,95^\circ$.

Durant toute l'expérience, la température est maintenue suffisamment basse pour que la quantité d'alcène formé soit négligeable.

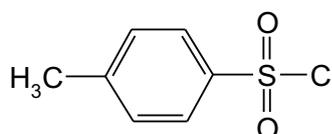
- 1) Préciser la réaction effectuée en la symbolisant par une équation.
Dans cette première question, on ne demande pas le mécanisme de la réaction.
- 2) Calculer les pourcentages des deux énantiomères contenus dans le mélange réactionnel initial. Même question pour le mélange final.
- 3) Quels sont les deux mécanismes limites possibles envisageables pour la réaction écrite au 1) ? Les écrire très soigneusement. Montrer que l'intervention d'un seul de ces mécanismes ne peut pas rendre compte des résultats expérimentaux.
- 4) On admet que les deux mécanismes interviennent simultanément : déterminer le taux de mécanisme S_N1 (noté p) et le taux de mécanisme S_N2 (noté $(1 - p)$).
Remarque : $100p$ est appelé « pourcentage de racémisation » et $100(1 - p)$ « pourcentage d'inversion ».
- 5) Quelles conditions expérimentales faut-il choisir (concentration d'hydroxyde de sodium, nature du solvant) pour favoriser l'inversion ? Justifier la réponse de manière approfondie.

26 MÉTHODE AU TOSYLATE

On rappelle que le chlorure de tosyle **A** est le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique :

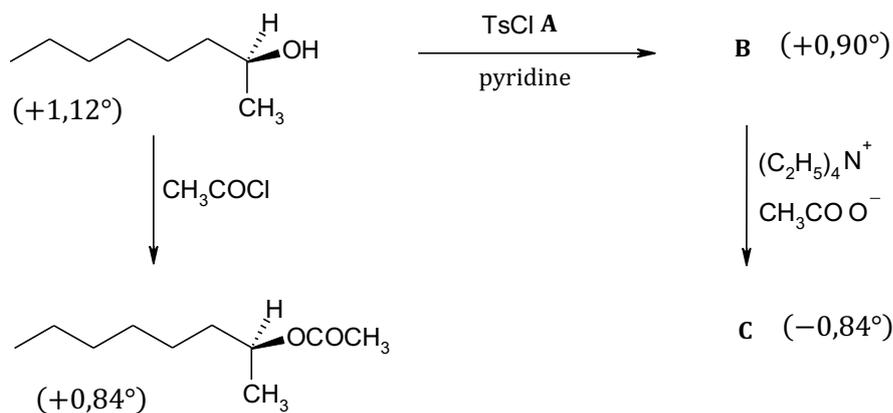


acide paratoluènesulfonique (APTS), symbolisé TsOH

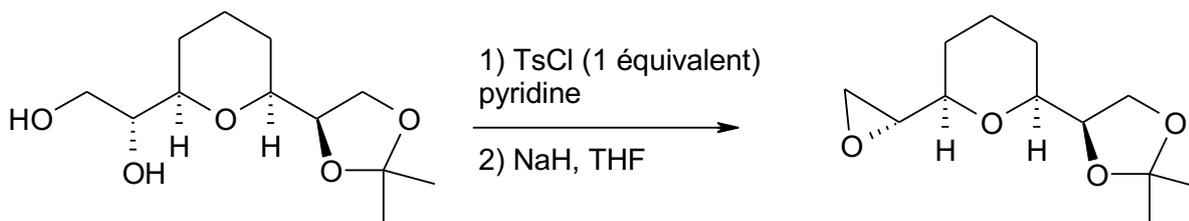


chlorure de tosyle **A** symbolisé TsCl

- 1) Justifier l'acidité particulière de l'APTS. Quel est l'intérêt de ce réactif en synthèse organique ?
- 2) Identifier la nature des composés **B** et **C** dans le schéma réactionnel suivant (les nombres entre parenthèses désignent le pouvoir rotatoire mesuré pour chaque solution lors de la synthèse). Pourquoi utilise-t-on l'acétate de tétraéthylammonium pour le passage de **B** à **C** ? Quel est l'intérêt du passage par le tosylate **B** ?



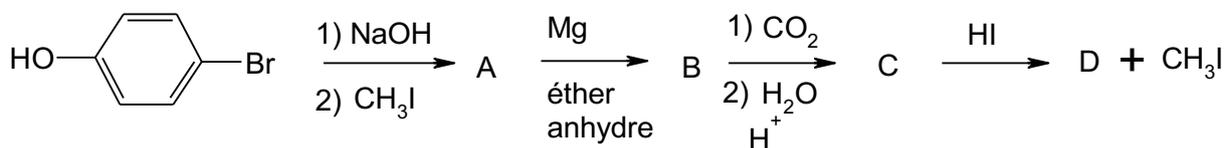
- 3) Au cours de la synthèse d'un antitumoral, la (+)-muconine, on rencontre la transformation suivante :



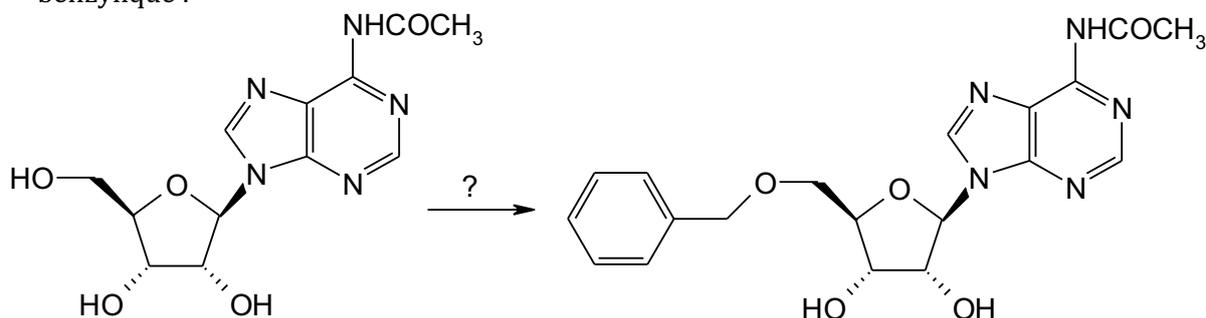
Écrire le produit de la première étape et interpréter la régiosélectivité. Quel est le rôle de NaH dans la deuxième étape ? Expliquer.

27 PROTECTION DE GROUPES HYDROXYLE

- 1) Préparation de l'acide 4-hydroxybenzoïque
Identifier les produits A, B, C et D de la suite de réactions ci-dessous. Expliquer l'utilité de la première étape.

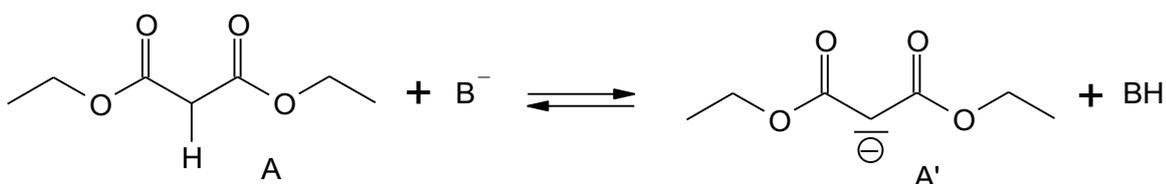


- 2) Proposer un enchaînement réactionnel pour transformer la N-acétyladénosine en son éther benzylique :



28 NUCLÉOPHILIE DE L'ANION DU MALONATE DE DIÉTHYLE

Le malonate de diéthyle A (ou propanedioate de diéthyle) réagit en milieu basique (un équivalent de base B⁻) pour engendrer l'anion A', qui possède des propriétés basiques et nucléophiles :



- 1) La base B^- couramment utilisée pour cette réaction est l'ion éthanolate, sous forme d'une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. La constante d'équilibre de la réaction précédente est alors de l'ordre de $K^\circ \approx 10^3$.
En déduire une valeur approchée de pK_a du couple A/A' . Visualiser la réaction sur une échelle de pK_a .
- 2) L'écriture de A' ci-dessus présente A' comme un carbanion. La valeur de pK_a obtenue à la question précédente est-elle usuelle pour un couple alcane/carbanion ? Sinon, comment peut-on l'interpréter ?

L'anion A' est mis à réagir avec du 1,2-dibromoéthane. On isole un produit C , de formule brute $C_9H_{15}O_4Br$.

- 3) Proposer la structure du produit C , en écrivant le mécanisme de la réaction.

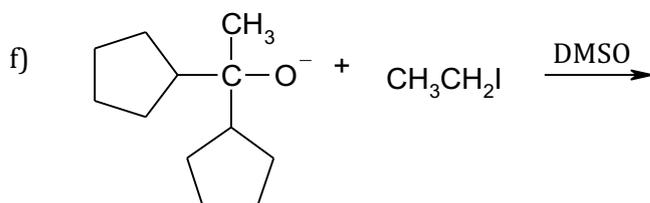
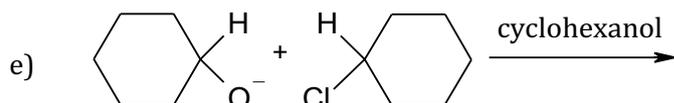
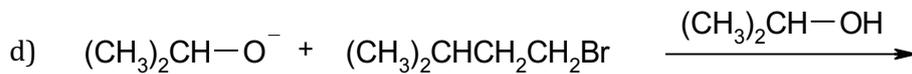
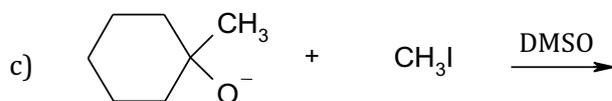
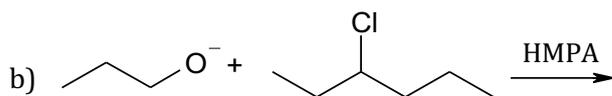
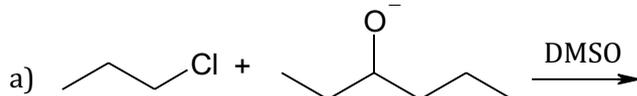
C est traité de nouveau par de l'éthanolate de sodium, en solution diluée afin d'éviter les réactions intermoléculaires. Le produit D , de formule $C_9H_{14}O_4$ est obtenu. La réalisation d'un spectre infrarouge montre que D ne possède pas de fonction alcène.

- 4) Proposer une structure pour le composé D , ainsi que le mécanisme de la réaction. Quelle réaction peut contribuer à une diminution du rendement en produit D ?

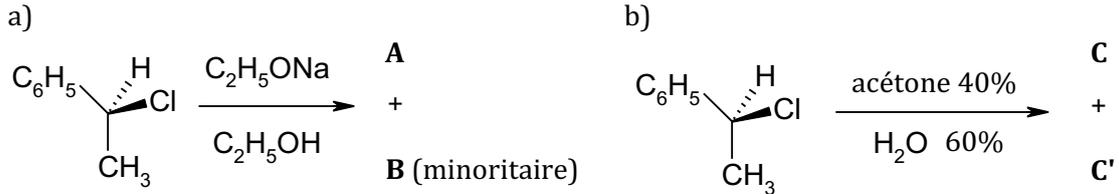
Chapitre 6

29 COMPÉTITIONS ENTRE MÉCANISMES

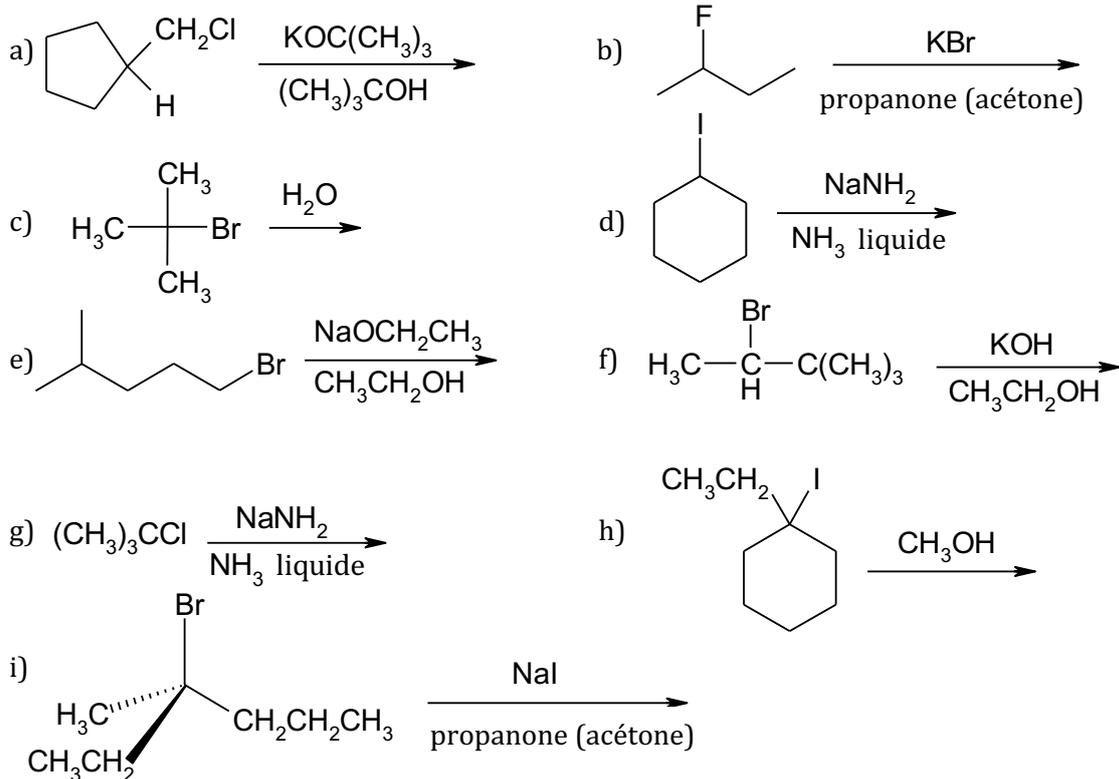
- 1) Écrire la formule du (des) produit(s) majoritaire(s) attendu(s) lors de chacune des tentatives de synthèse des éthers qui suivent.



2) Quels sont les produits formés, dont on précisera la stéréochimie s'il y a lieu, dans les réactions suivantes ?



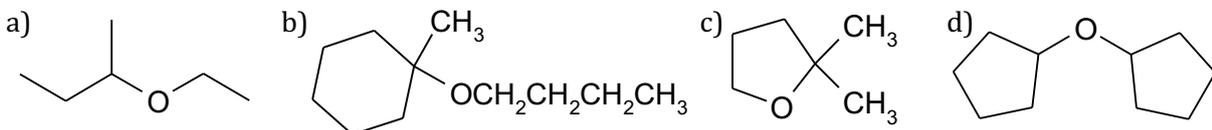
3) Donner la formule du ou des produits majoritaires apparaissant lors des réactions suivantes. Indiquer si la réaction se déroule selon un mécanisme S_N1 , S_N2 , E1 ou E2. Si aucune réaction ne se produit, écrire : « pas de réaction ».



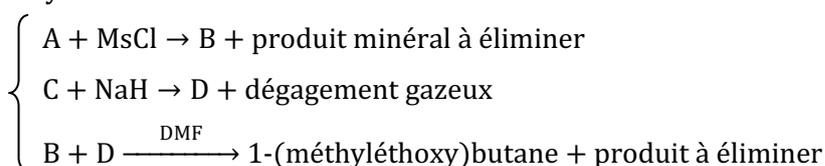
30 SYNTHÈSES D'ÉTHERS

La méthode de Williamson est la méthode la plus employée pour synthétiser des éthers, mais elle n'est pas toujours utilisable...

1) Proposer des synthèses efficaces de chacun des éthers suivants, en employant des halogénoalcanes ou des alcools comme substrats de départ.



2) Identifier les composés organiques A, B, C et D, et trouver les autres produits apparaissant dans la synthèse suivante :

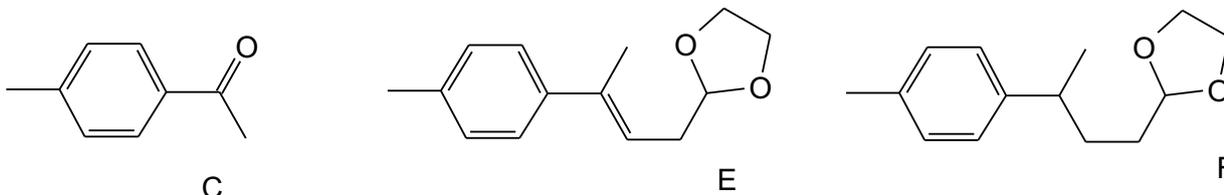


31 SYNTHÈSE D'UN TERPÈNE

La synthèse débute avec le 3-bromopropanal, composé noté A. L'action de l'éthane-1,2-diol en milieu acide sur A conduit au dioxolane B de formule brute $C_5H_9BrO_2$.

- 1) Donner la structure de B. La réaction de passage de A à B est-elle renversable ? Discuter les conditions opératoires.

On prépare l'organomagnésien dérivé de B, puis on ajoute la 4-méthylacétophénone C. Après réaction et hydrolyse prudente, on obtient D de formule brute $C_{14}H_{20}O_3$.



4-méthylacétophénone

- 2) Indiquer la structure de D et le mécanisme de formation à partir de B et C. Commenter la notion d'hydrolyse « prudente ».
- 3) On souhaite obtenir la molécule E de structure proposée ci-dessus. Proposer le(s) réactif(s) nécessaire(s) et les conditions opératoires requises.

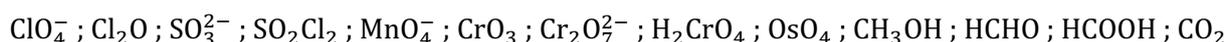
Une hydrogénation catalytique permet le passage de E à F. L'hydrolyse acido-catalysée de F conduit à G, de formule $C_{12}H_{16}O$.

- 4) Donner la structure de G. Pourquoi a-t-on formé le dioxolane ?

Chapitre 7

32 NOMBRES D'OXYDATION

- Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les entités moléculaires suivantes :



- Déterminer quels atomes sont à leur nombre d'oxydation extrême.

- Identifier des couples d'oxydoréduction entre les espèces précédentes. Pour chaque couple identifié, écrire sa demi-équation électronique en solution aqueuse, en équilibrant avec $H^+_{(aq)}$ si nécessaire.

33 ÉQUATIONS DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes se déroulant en milieu acide aqueux.

Quelle(s) réaction(s) peut-on qualifier de dismutation ? de médiamutation ?

- 1) $HBrO + Br^- = Br_2$
- 2) $C_2H_5OH + MnO_4^- = CH_3COOH + Mn^{2+}$
- 3) $Cr_2O_7^{2-} + I^- = Cr^{3+} + I_3^-$
- 4) $IO_4^- + H_2O_2 = I_3^- + O_2$
- 5) $HNO_2 + I^- = NO + I_3^-$
- 6) $HgS + NO_3^- + Cl^- = HgCl_2 + NO + S$

34 ÉQUATIONS DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE BASIQUE

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes se déroulant en milieu basique aqueux.

Quelle(s) réaction(s) peut-on qualifier de dismutation ? de médiamutation ?

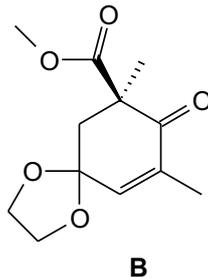
- 1) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Pb}^{2+} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Pb}$
- 2) $[\text{CuT}_2]^{2-} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{T}^{2-} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, où T^{2-} représente l'ion tartrate
- 3) $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 = \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$
- 4) $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^{2-}$
- 5) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{AsO}_3^- = \text{I}^- + \text{HAsO}_4^{2-}$
- 6) $\text{ClO}_2 + \text{C} + \text{Ca}^{2+} = \text{ClO}_2^- + \text{CaCO}_3$

35 OXYDATION PAR LE DIOXYDE DE MANGANÈSE

L'oxydation du 3-méthylbut-2-én-1-ol par le dioxyde de manganèse MnO_2 conduit à un unique produit **A**, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ et dont le spectre IR présente deux bandes caractéristiques à 1683 et 1623 cm^{-1} . Le spectre RMN ^1H de **A** comporte trois signaux : un doublet intégrant pour 1H à 9,96 ppm ; un doublet intégrant pour 1H à 5,88 ppm et un singulet intégrant pour 6H à 2,1 ppm.

- 1) Quelles sont les fonctions du 3-méthylbut-2-én-1-ol susceptibles de s'oxyder ?
- 2) À partir des données spectroscopiques, identifier **A**. Commenter spécifiquement les valeurs des bandes d'absorption IR.
- 3) Déterminer les nombres d'oxydation du carbone fonctionnel du 3-méthylbut-2-én-1-ol et de **A**.
- 4) Écrire l'équation équilibrée symbolisant l'oxydation de **A**, sachant qu'enfin de réaction, le manganèse est récupéré sous la forme d'ions Mn^{2+} .
- 5) Proposer un autre réactif qui pourrait ici remplacer MnO_2 . Sachant que le 3-méthylbutan-1-ol ne réagit pas dans des conditions similaires, quelle est la chiosélectivité de MnO_2 ?

Une des étapes de la synthèse du phaséate de méthyle (métabolite de l'acide abscissique, qui est une hormone favorisant les dormances des graines l'hiver) utilise l'intermédiaire **B** ci-dessous.

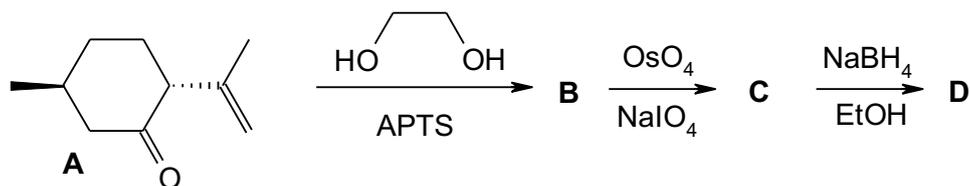


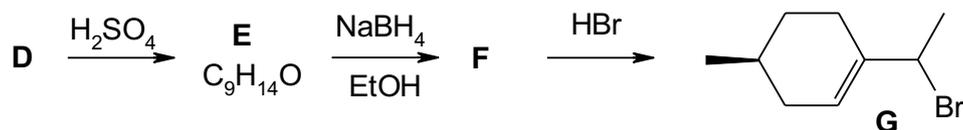
Le traitement de **B** par le tétrahydruroaluminate de lithium LiAlH_4 , suivi d'hydrolyse prudente, conduit à **C**, de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, possédant une bande IR à 3400 cm^{-1} et pas de bande autour de 1700 cm^{-1} . **C** réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse MnO_2 pour conduire à **D**, de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, dont le spectre IR comporte, entre autres, une bande large vers 3400 cm^{-1} et une bande fine et intense à 1678 cm^{-1} . Le spectre RMN de **D** indique l'absence de H aldéhydrique.

- 6) Donner la formule de **C**. Quelle est la nature de la transformation de **B** en **C** ?
- 7) Peut-on remplacer LiAlH_4 par NaBH_4 ?
- 8) Identifier **D**.
- 9) Pourquoi l'hydrolyse doit-elle être « prudente » lors de l'obtention de **C** ?

36 INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

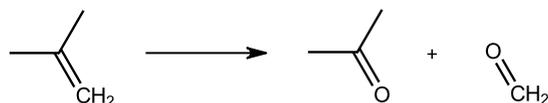
La préparation d'un intermédiaire de synthèse de la vitamine E est décrite dans l'enchaînement réactionnel :





- 1) Donner la structure du composé **B**. Rappeler le montage à réaliser pour réussir la transformation de **A** en **B**.

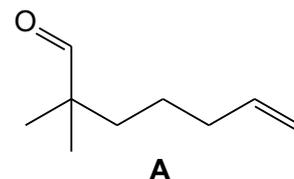
L'action du réactif OsO_4 en présence d'un excès de $NaIO_4$ est une réaction dite de « Lemieux Johnson », qui provoque la scission de la liaison double des alcènes selon le schéma suivant :



- 2) En appliquant le schéma ci-dessus, en déduire la structure du produit **C** (la réaction produit aussi du méthanal, que l'on élimine). Montrer que la transformation de **B** en **C** est une réaction d'oxydation.
- 3) Donner la structure de **D** et écrire le mécanisme réactionnel du passage de **C** à **D**.
- 4) Le passage de **D** à **E** est réalisé en solution aqueuse. Donner la nature de **E**. Comparer à l'étape **A** → **B**. Quelle est l'intérêt de cette séquence ?
- 5) Donner la structure de **F**.
- 6) Expliquer le passage de **F** à **G** par un mécanisme réactionnel.

37 QUELQUES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE DU MOÉNOCINOL

Le traitement de **A** par le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ dans l'éthanol conduit à la formation de **B**. **B** est alors mis en présence d'hydrure de sodium NaH ; on observe un dégagement de dihydrogène gazeux. L'ajout de bromure de benzyle $PhCH_2Br$ fournit **C**, de formule brute $C_{16}H_{24}O$.

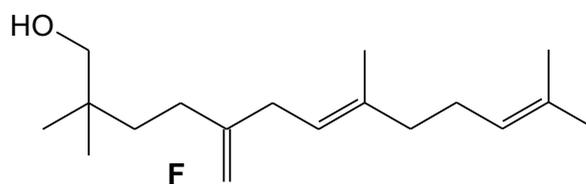
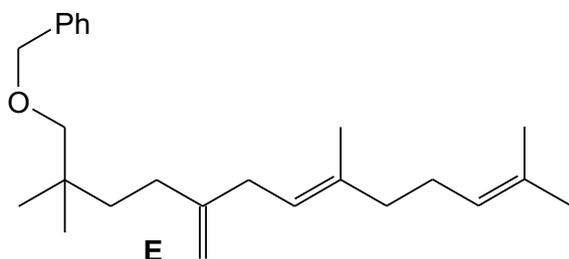


- 1) Proposer la structure de **B**. Quelle est la stœchiométrie de la réaction entre **A** et $NaBH_4$?
- 2) Quelle est la nature de la réaction entre **B** et NaH ?
- 3) Quel mécanisme réactionnel peut-on envisager pour l'obtention de **C** ? Justifier.

Une oxydation de Lemieux-Johnson est menée sur **C**. On obtient **D** et du méthanal.

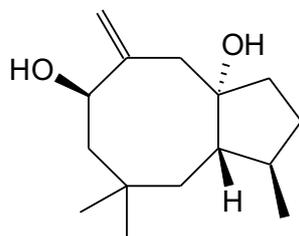
Une série de réactions permet de transformer **D** en **E** (ci-dessous). Le traitement de **E** par HI permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de $PhCH_2I$ et de **F**.

- 4) Proposer le mécanisme d'obtention de **F** à partir de **E**. Quel intérêt présente a priori ici l'utilisation du bromure de benzyle ?



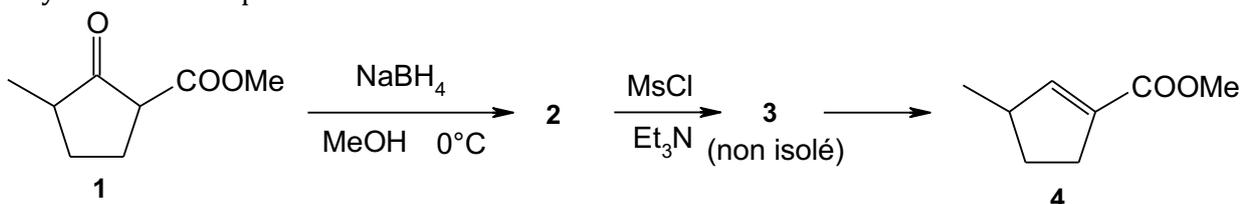
38 SYNTHÈSE DU POITEDIOL

Cet exercice porte sur le début d'une synthèse du poitediol, rapportée dans un article de R.C. Gadwood et de son équipe, publié en 1984 :



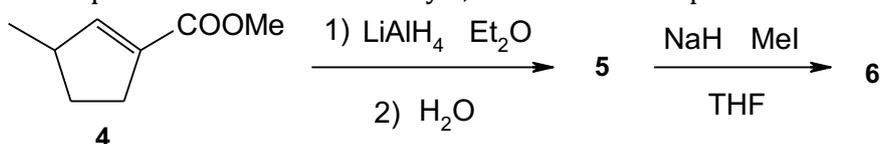
le poitediol

La synthèse débute par la conversion du céto-ester **1** en ester **4** selon le schéma suivant :



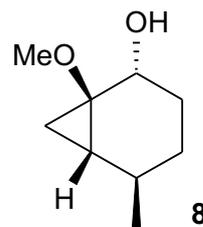
- 1) Donner la structure du produit **2**, de formule brute $C_8H_{14}O_3$. Pourquoi n'aurait-on pas pu utiliser $LiAlH_4$, qui est un réducteur puissant ? Proposer un mécanisme d'obtention de **2**.
- 2) Donner la structure du produit **3**. Préciser la nature de la transformation **3** → **4** et justifier sa régiosélectivité.

Le produit **4**, traité par $LiAlH_4$, donne un alcool primaire **5** après hydrolyse. L'alcool **5**, traité par l'hydruure de sodium en présence d'iodure de méthyle, donne ensuite le produit **6**.



- 3) Donner la structure des produits **5** et **6**.

Le produit **6**, est oxydé dans les conditions de la réaction de Lemieux-Johnson, ce qui fournit un intermédiaire **7**, ce dernier étant ensuite converti en plusieurs étapes en **8**. Le produit **8**, traité par le réactif de Sarett (CrO_3 dans la pyridine), donne le composé **9**. Ce dernier, traité par le bromure de vinylmagnésium (ou bromure d'éthénylmagnésium) dans l'éther anhydre fournit l'alcool **10** après hydrolyse.



- 4) Donner la formule du produit **9** et écrire l'équation équilibrée de la réaction (le chrome est obtenu sous la forme H_2CrO_3). Pourquoi évite-t-on ici une oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide ?
- 5) Indiquer la structure de l'alcool **10** et écrire le mécanisme de la transformation **9** → **10**.