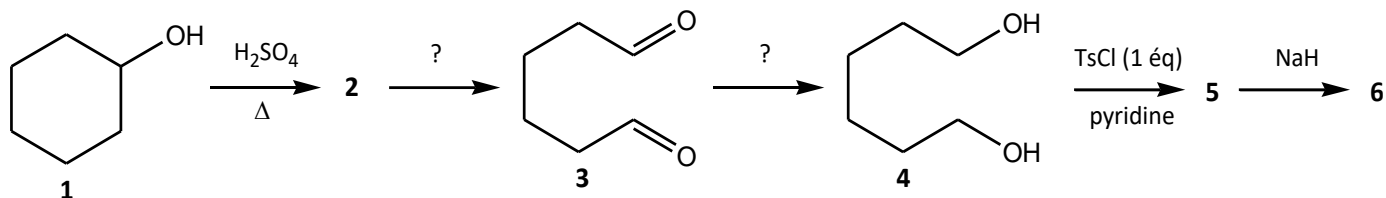


# Cahier d'exercices à travailler en autonomie

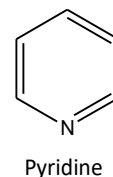
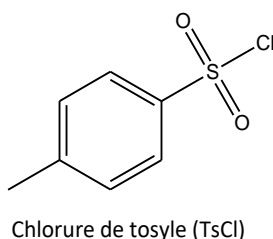
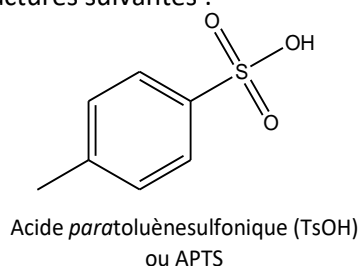
## Exercice n° 1

On s'intéresse au schéma de synthèse suivant.



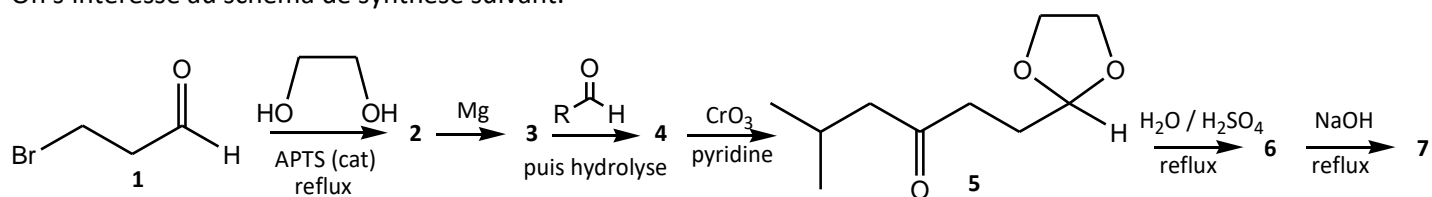
- Nommer le composé **1**.
- Indiquer la structure de **2** et le mécanisme de sa formation. De quel type de réaction s'agit-il ?
- Proposer un ou des réactifs pour transformer **2** en **3**. De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier.
- Proposer un ou des réactifs pour transformer **3** en **4**. De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier. Proposer un solvant pour réaliser cette transformation.
- Ecrire l'équation de réaction de la transformation de **4** en **5**, en précisant la formule topologique de **5**. Expliquer clairement l'intérêt de cette étape. Quel est (sont) le(s) rôle(s) de la pyridine ?
- Indiquer la structure de **6** et le mécanisme de sa formation. On rappelle la valeur  $pK_A(H_2/H^-) = 35$ .

On donne les structures suivantes :



## Exercice n° 2

On s'intéresse au schéma de synthèse suivant.



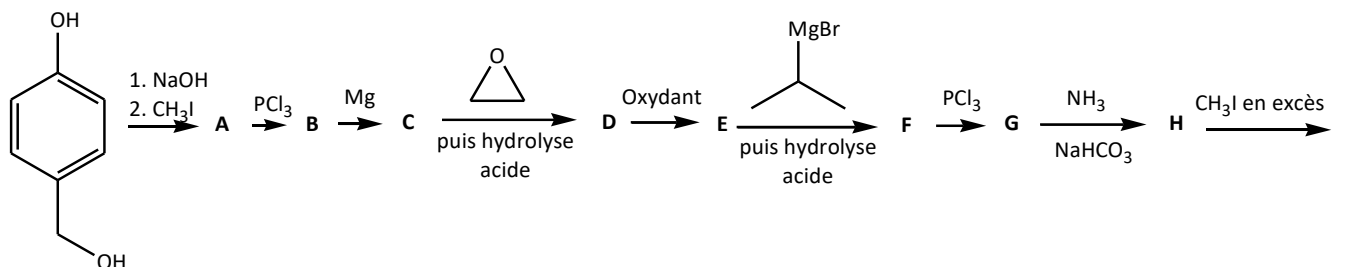
- Nommer le composé **1**.
- Ecrire l'équation de réaction de formation de **2** ainsi que le mécanisme correspondant. Nommer la fonction chimique formée.
- Indiquer la structure de **3** et proposer deux exemples de solvant que vous pouvez utiliser pour réaliser cette transformation. En quelle quantité introduiriez-vous le magnésium par rapport à **2** et pourquoi ?
- Ecrire le mécanisme de formation de **4**.
- A quel type de réaction appartient la transformation de **4** en **5** ? Justifier. Expliciter alors le groupement R.
- Indiquer la structure du composé **6** ainsi que l'équation de réaction de sa formation. Nommer le composé **6**.
- Expliquer très clairement le rôle de la première étape de cette synthèse.
- Pour les 5/2 : Indiquer la structure de **7** et le mécanisme de sa formation.

### Exercice n° 3

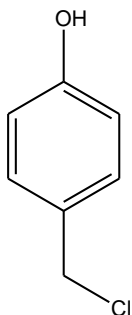
Données : valeurs des  $pK_A$

- couple alcool / alcoolate :  $pK_A \sim 17$
- couple phénol / phénolate :  $pK_A \sim 10$

On étudie la séquence réactionnelle suivante :



1. Indiquer sans justification les structures des composés **A** jusqu'à **I**. On indique que **E** est un aldéhyde et que la formule brute de **H** est  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ .
2. Donner le mécanisme de la formation de **A**.
3. Donner le mécanisme de la formation de **D** à partir de **C**.
4. Expliquer pourquoi on ne forme pas l'organomagnésien directement à partir du composé :



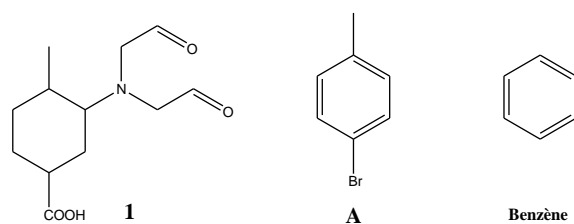
5. Quels sont les problèmes posés par la réaction **G** → **H** ? Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  ?

Le traitement du composé **I** par  $\text{AgOH}$  conduit à la formation d'un composé **J** et de triméthylamine, par une réaction d'élimination ( $\text{AgOH}$  joue le rôle de base), de régiosélectivité anti-Zaitsev.

6. Rappeler quelle est habituellement la régiosélectivité des réactions d'élimination (donner l'explication à partir du composé **G**). Rappeler la règle de Zaitsev et expliquer le terme « régiosélectivité anti-Zaitsev ».
7. Donner la structure de **J** et proposer un mécanisme, en utilisant l'ion hydroxyde comme base.
8. Le traitement de **J** par l'iodure d'hydrogène ( $\text{HI}$ ) permet de déprotéger la fonction phénol. Donner le produit final **K** alors obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation.

## Exercice n° 4 : Synthèse d'un composé azoté

On se propose de synthétiser la molécule **1** ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène **A**.

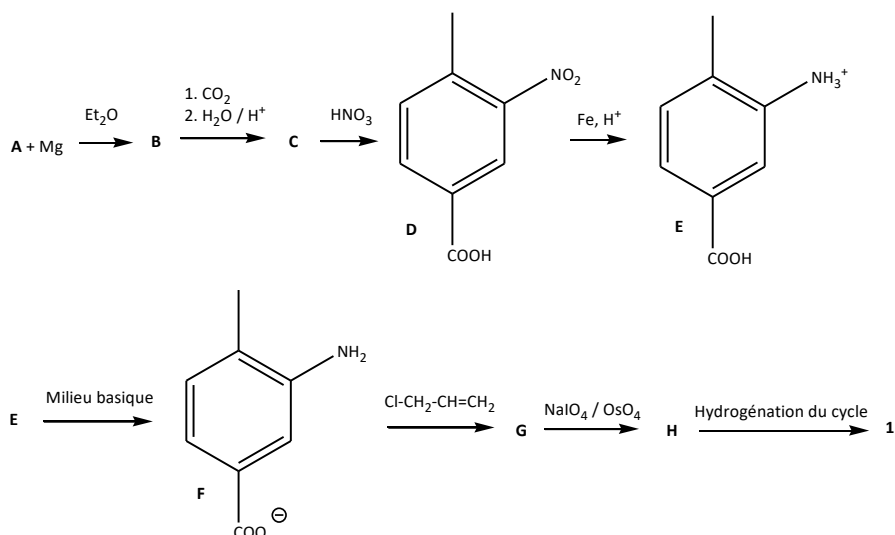


1. Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et à température élevées. On obtient le cyclohexane, écrire l'équation de la réaction.

2. Dans les mêmes conditions, on peut hydrogéner **A**. Combien de stéréoisomères de configurations possède la molécule obtenue ? Représenter chacun d'eux dans sa conformation chaise la plus stable. Justifier. Préciser leur configuration relative *cis* ou *trans*.

On indique que la préférence conformationnelle du brome est inférieure à celle du groupement méthyle, ce qui revient à dire que le brome est moins encombrant stériquement que le groupement méthyle.

Pour obtenir le composé **1**, on réalise la suite de transformations ci-dessous.



3. Ecrire les formules topologiques des composés **B** et **C**.

4. Sous quel état physique utilise-t-on le dioxyde de carbone dans le passage de **B** à **C** ? Donner un schéma mécanistique pour la réaction entre **B** et le dioxyde de carbone, ainsi que l'équation de l'hydrolyse acide. Quel est l'intérêt d'être en milieu acide au cours de l'hydrolyse ?

5. Le composé **C** étant solide, citer une méthode expérimentale permettant de l'identifier.

6. Au cours de la réaction **D** → **E**, le fer est oxydé en Fe<sup>2+</sup>. Ecrire l'équation associée à cette réaction.

7. A quel type de réaction appartient la transformation **E** → **F** ?

8. Ecrire les formules de **F** faisant intervenir le doublet non liant de l'atome d'azote. Pourquoi cet atome d'azote est-il moins nucléophile que l'atome d'azote de la méthylamine CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> ?

9. L'action de **F** sur Cl-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> en excès conduit en fait à un mélange de produits liquides. Comment peut-on séparer au laboratoire un mélange de deux produits liquides ?

10. Sachant que **G** résulte de l'action de deux molécules Cl-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> sur **F**, donner la représentation topologique de **G** ainsi que le mécanisme de sa formation (**F** pourra être noté RNH<sub>2</sub>).

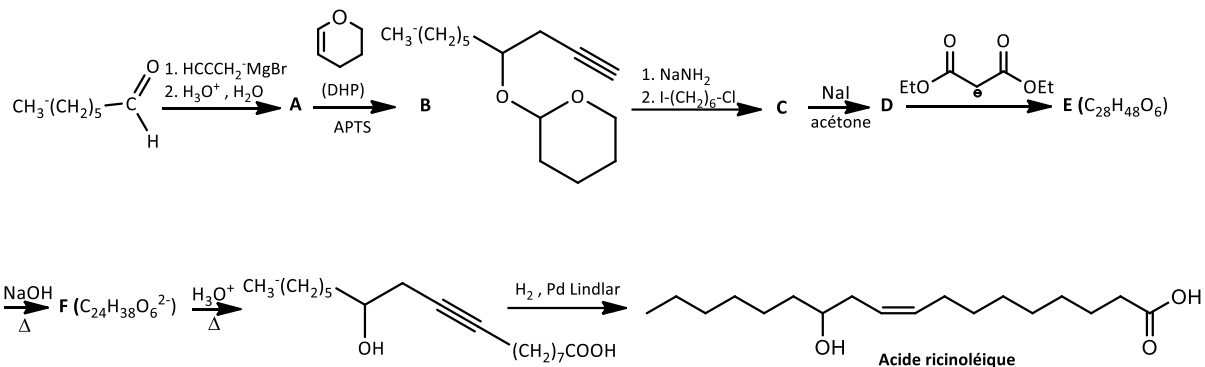
11. Quelle est la nature de la transformation **G** → **H** ? Donner la représentation topologique de **H**. Quel autre composé carbonyle est formé ?

12. Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé **1** ? Justifier. On représentera le stéréoisomère dont tous les stéréodescripteurs sont rectus.

## Exercice n° 5 : Synthèse de l'acide ricinoléique

L'acide ricinoléique (acide 12-hydroxy-9-cis-octadécénoïque) est un acide gras oméga-9 hydroxylé. Environ 90 % du contenu en acides gras de l'huile de ricin est constitué de ricinoléine qui est le triglycéride de l'acide ricinoléique. Le groupement hydroxyle lui confère des propriétés purgatives intenses et irritantes : il altère la muqueuse intestinale et provoque des pertes importantes en eau et en électrolytes.

Il peut être obtenu industriellement par saponification de l'huile de ricin.



1. Donner la formule topologique du composé **A**. Indiquer le schéma mécanistique.
2. Sachant qu'en milieu très acide, un alcène peut se protoner, proposer un mécanisme pour la formation de **B**. Quel rôle joue le milieu acide ?
3. Nommer les groupements fonctionnels présents dans le composé **B**.
4. Considérons la réaction de formation du composé **C**. On donne :  
 $pK_A(\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-) \approx 35$  ;  $pK_A(\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} / \text{R} - \text{C} \equiv \text{C}^-) \approx 25$  ;  $pK_A(\text{ROH} / \text{RO}^-) \approx 17$   
 Quelle réaction se produit à l'issue de l'addition d'amidure de sodium ? En écrire le mécanisme.
5. Justifier alors la nécessité de la réaction **A** → **B** avant l'ajout d'ions amidure.
6. Préciser la formule de **C** et proposer un mécanisme pour sa formation.
7. Justifier la sélectivité de la réaction par rapport aux deux sites électrophiles du réactif dihalogéné.
8. Préciser la formule du composé **D** et donner le mécanisme de sa formation.
9. Considérons la réaction de formation du composé **E**. Le réactif est un bon nucléophile. Préciser la formule de **E** et préciser le mécanisme en le justifiant.
10. Pourquoi a-t-on préalablement réalisé la réaction **C** → **D** au lieu de faire directement la réaction sur le composé **C** ?
11. Le composé **F** possède deux groupements carboxylate ( $\text{RCOO}^-$ ). Indiquer la structure de **F** et donner le nom de la réaction **E** → **F** (les 5/2 peuvent écrire le mécanisme s'ils le souhaitent).
12. Quelle est la nature de la dernière réaction ? Est-elle stéréosélective ? Justifier.

## Exercice n° 6 : Obtention d'un composé « inattendu »

Ecrire le mécanisme réactionnel afin d'expliquer la formation du produit de la réaction ci-dessous.

