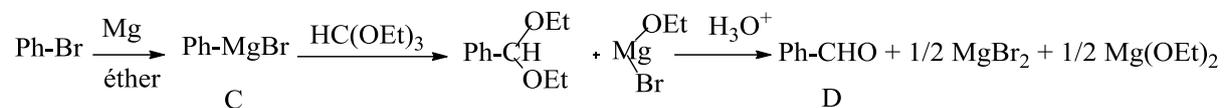




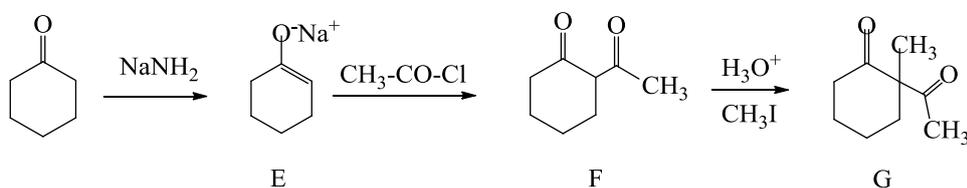
cétolisation. La dernière étape est une déshydratation qui permet d'obtenir une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée stable par conjugaison de la double liaison avec le groupe carbonyle.

b)

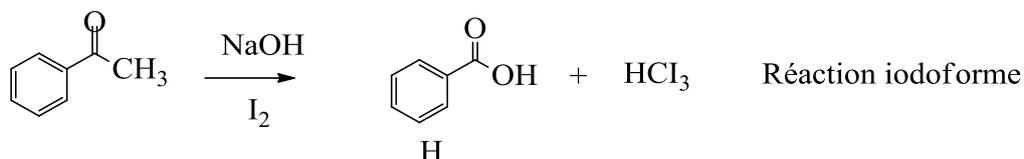


L'action de l'organomagnésien sur le triéthoxyméthane conduit à un acétal. Le traitement de ce dernier par un acide fournit le benzaldéhyde D.

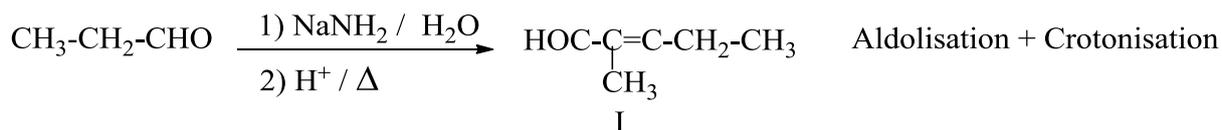
c)



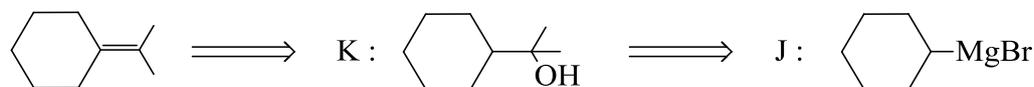
d)



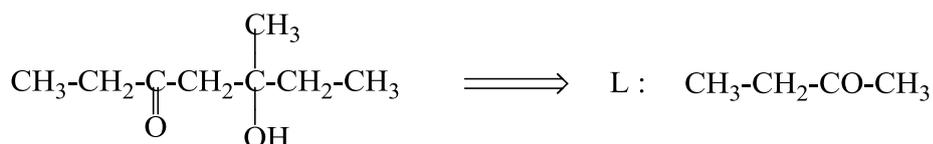
e)



f)



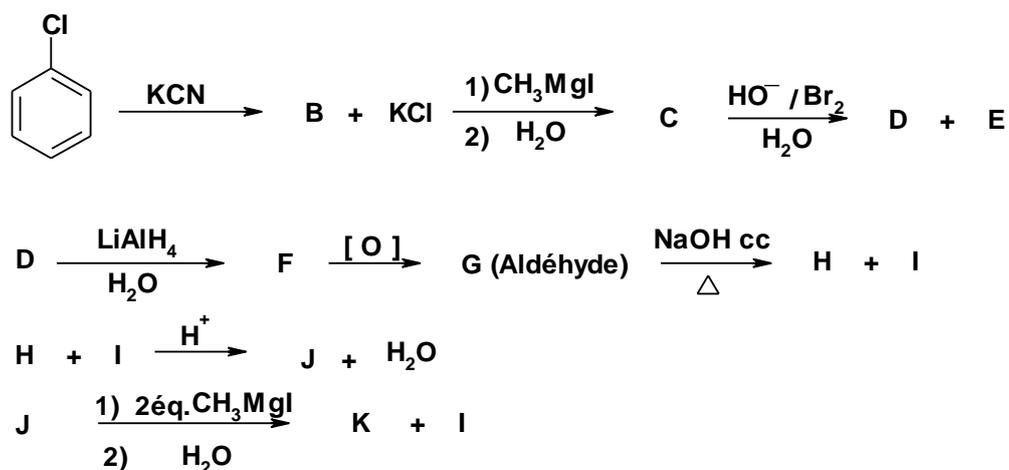
g)



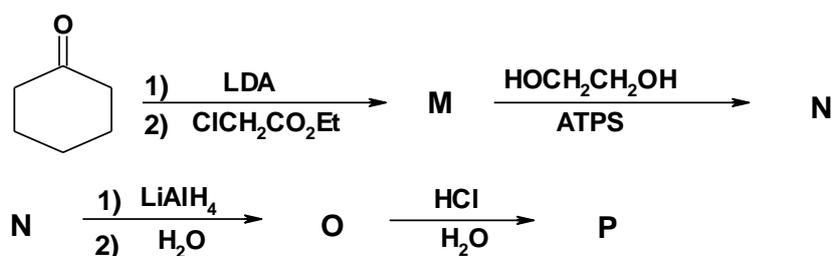
**Exercice 2 :**

Identifier les composés désignés par des lettres dans la série des réactions suivantes :

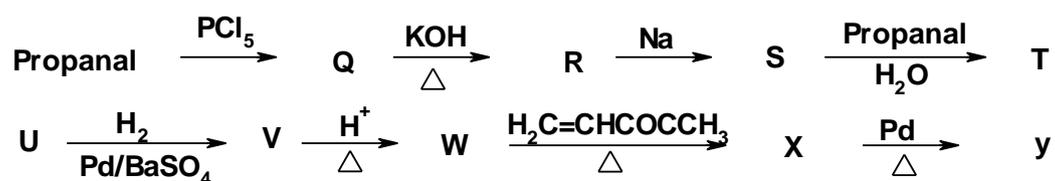
1)



2)

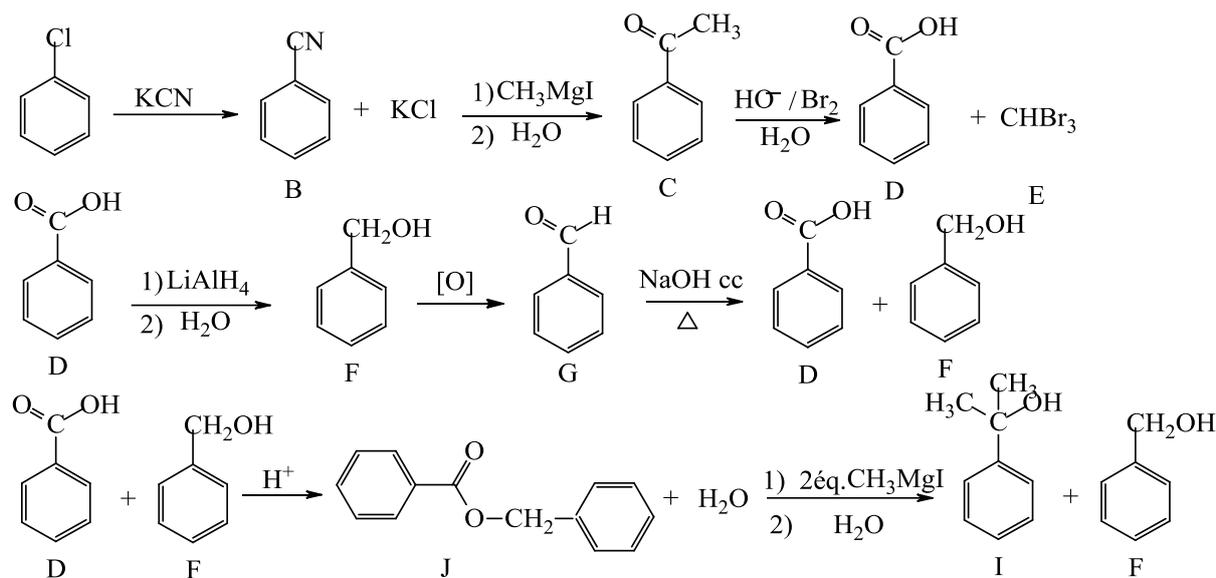


3)



**Corrigé de l'exercice 2 :**

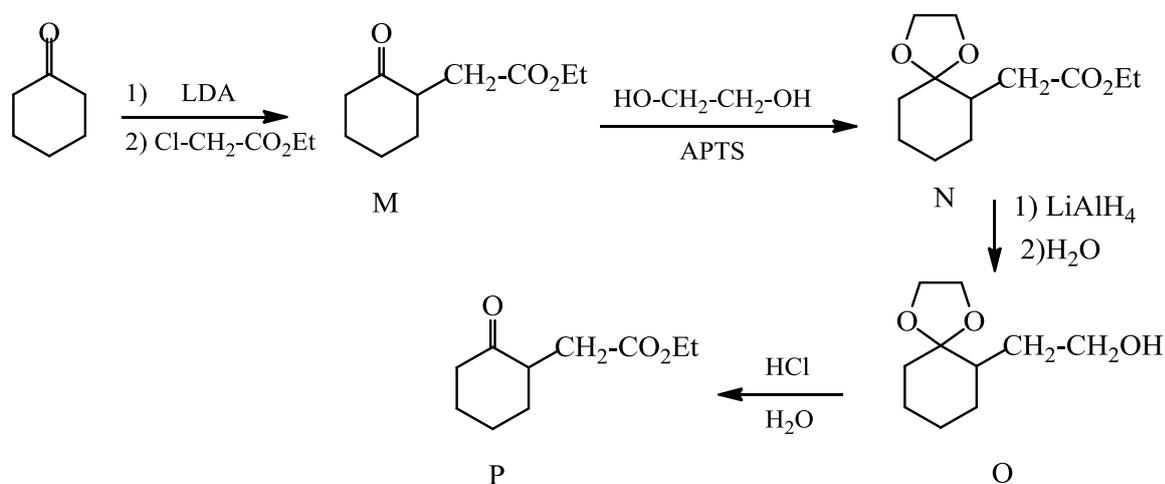
1)



Le passage de B à C consiste en une attaque de l'organomagnésien sur l'atome de carbone du groupe nitrile. La réaction conduit à un intermédiaire imine qui à son tour s'hydrolyse en cétone C.

Le traitement de C par une solution de brome en milieu basique donne le composé D par une réaction haloforme (bromoforme). La réduction de D en F suivie d'une oxydation aménagée conduit au benzaldéhyde G. la réaction de Cannizzaro sur G suivie d'une estérification de l'acide et l'alcool formés conduit à l'ester J. la condensation de deux équivalents de  $\text{CH}_3\text{MgI}$  sur l'ester J entraîne, après hydrolyse, à la formation de K et F.

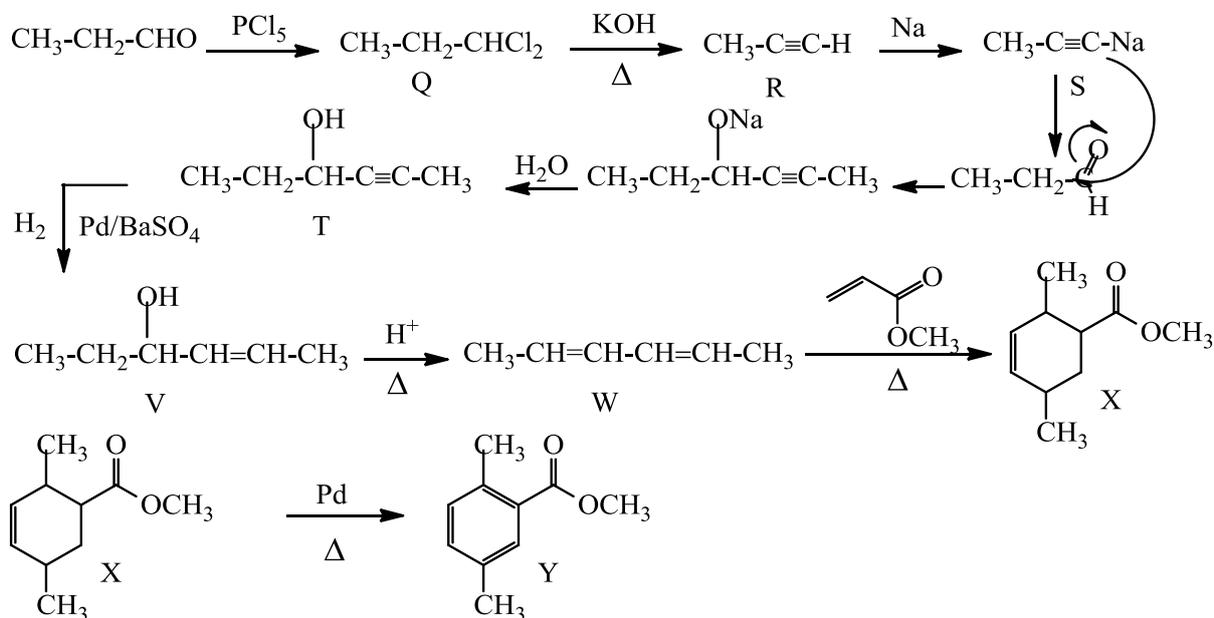
2)



Le passage de M à N est une réaction de protection de la fonction cétone, elle conduit à un acétal cyclique. L'intérêt de protéger la fonction cétone est de pouvoir réduire

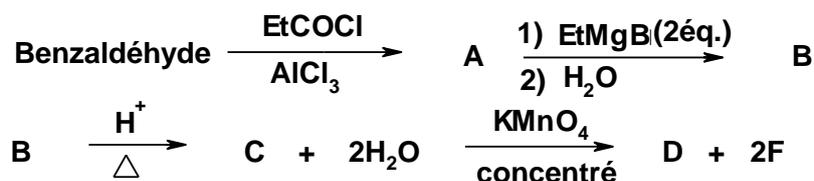
la fonction ester sans toucher à la fonction cétone. La dernière étape est la déprotection de la fonction cétone en milieu acide.

3)



Le sulfate de baryum empoisonne le catalyseur Pd et le rend moins actif, la réduction de l'alcyne permet d'obtenir l'alcène correspondant. Le passage de W à X est une cyclisation entre un diène W et un diénophile ( $\text{CH}_2=\text{CH-COOCH}_3$ ) : c'est la réaction de Diels –Alder. Le Pd fixe l'hydrogène, le chauffage de X en présence du Pd permet son aromatisation.

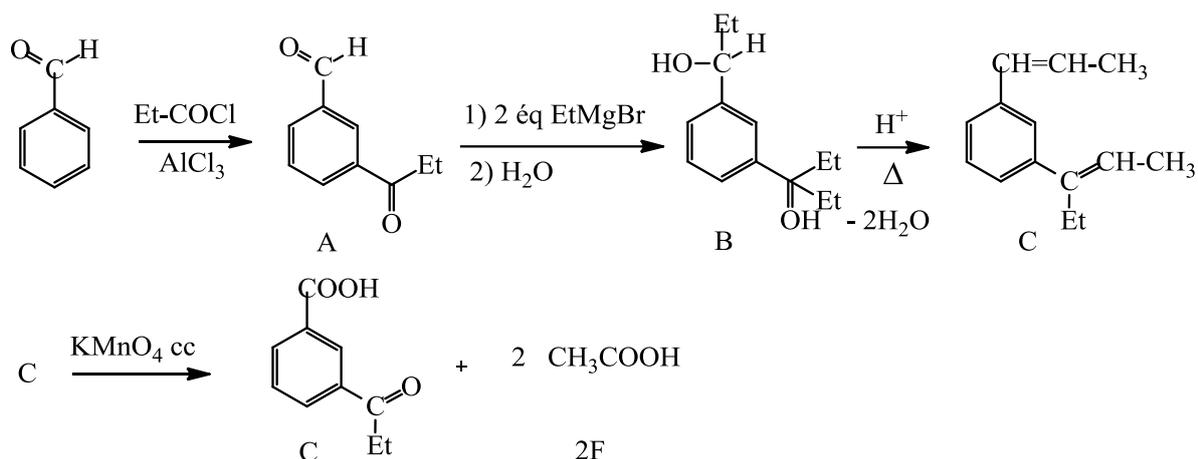
### Exercice 3:



- Déterminer la structure des composés A, B, C, D et E.
- Indiquer le type de réaction dans chaque étape.

### Corrigé de l'exercice 3 :

a)



- La 1<sup>ère</sup> étape : c'est une substitution électrophile sur un aromatique, elle est catalysée par un acide de Lewis, c'est la réaction de Friedel-Crafts. La présence d'un groupement aldéhyde électroattracteur oriente la 2<sup>ème</sup> substitution en position méta.

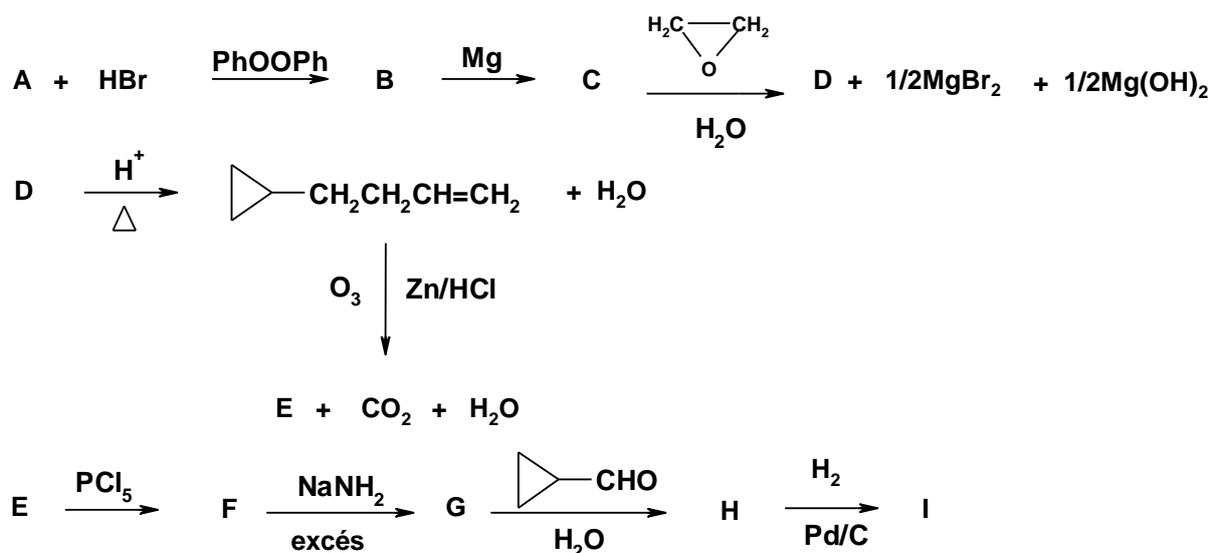
- La 2<sup>ème</sup> étape : est une condensation d'un organomagnésien et un dérivé carbonyle. Notons qu'il y a deux groupements carbonyles est donc la condensation se fera sur les deux à la fois.

- La 3<sup>ème</sup> étape : est une réaction de déshydratation.

- La 4<sup>ème</sup> étape : est une réaction d'oxydation sur un alcène. Rappelons que dans les conditions indiquées, les aldéhydes intermédiaires sont à leur tour oxydés en acides carboxyliques.

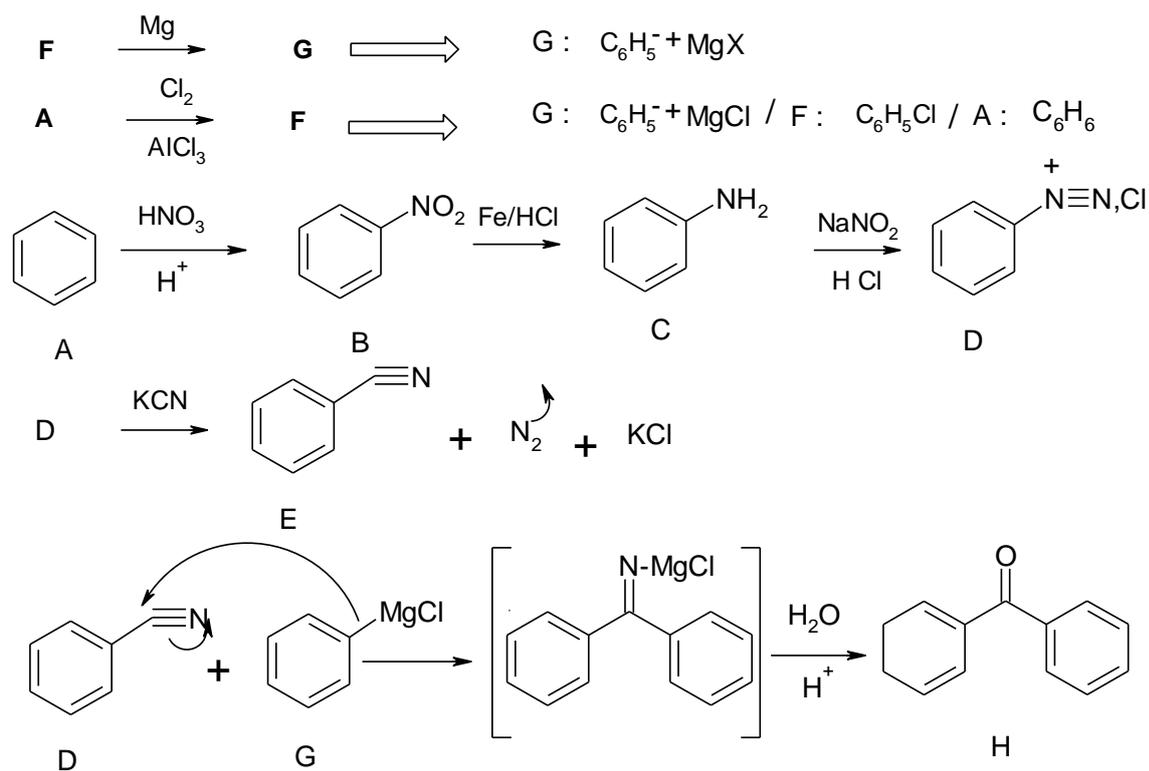
#### Exercice 4 :

Reconstituer les réactions suivantes en remplaçant les lettres par les composés organiques correspondants :



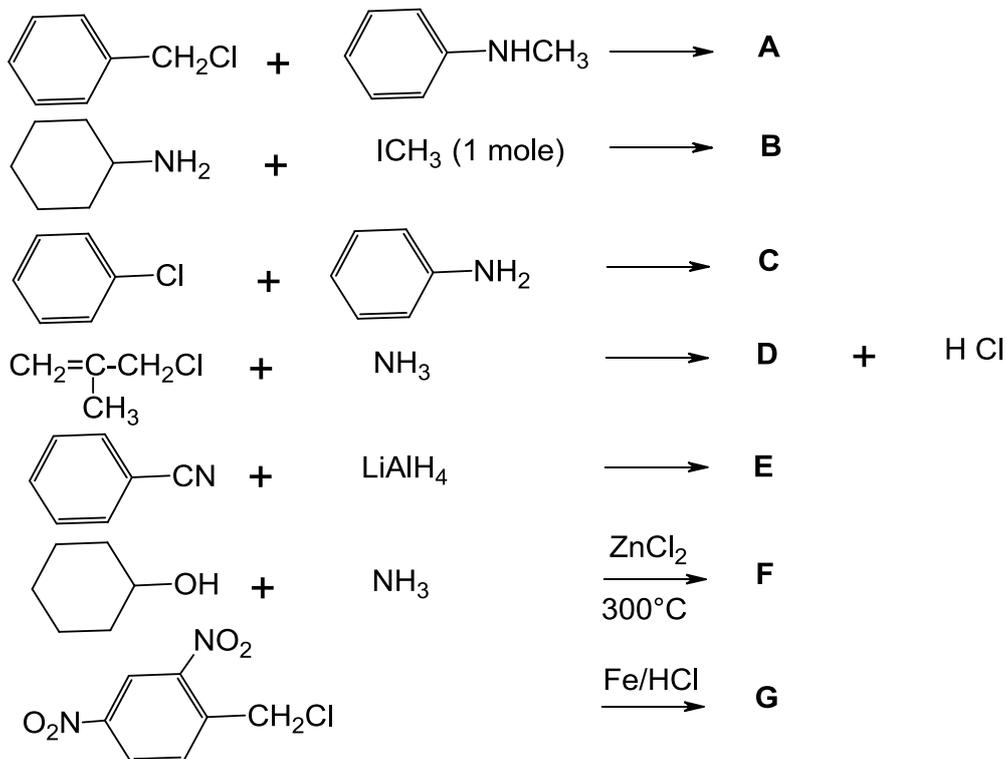


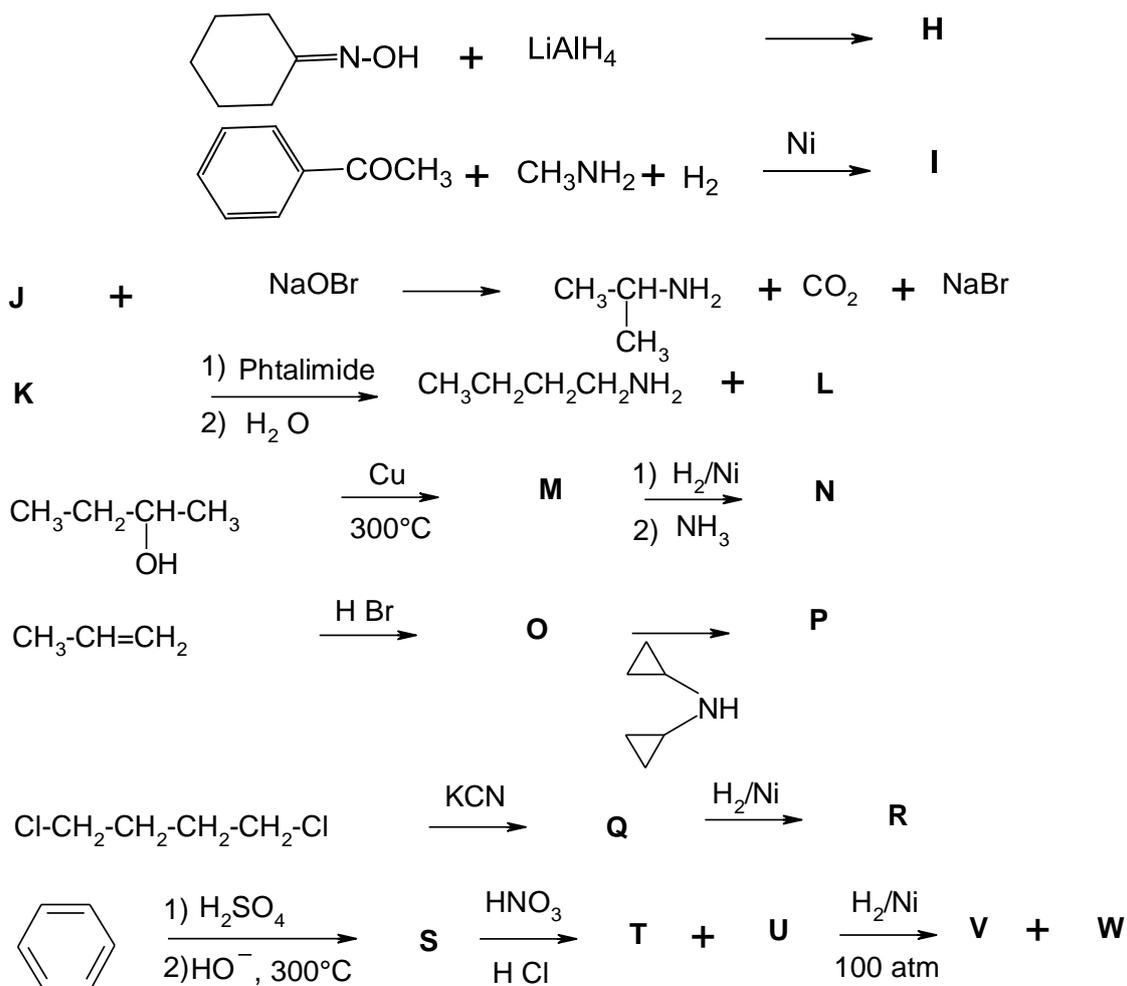
## Corrigé de l'exercice 5 :



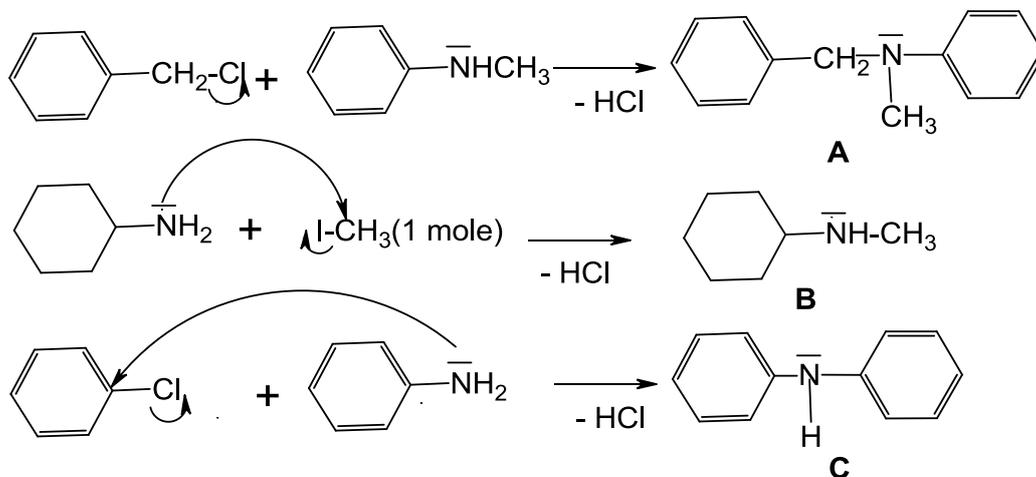
## Exercice 6 :

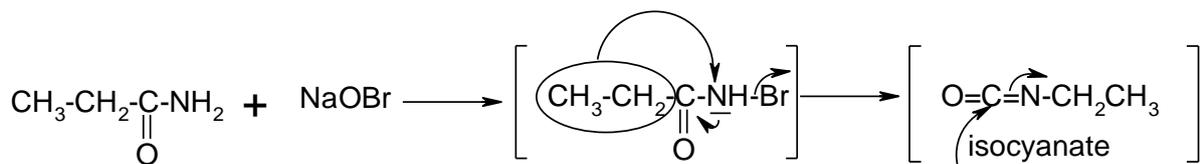
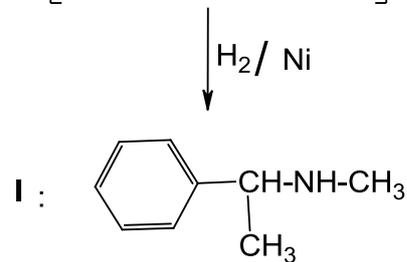
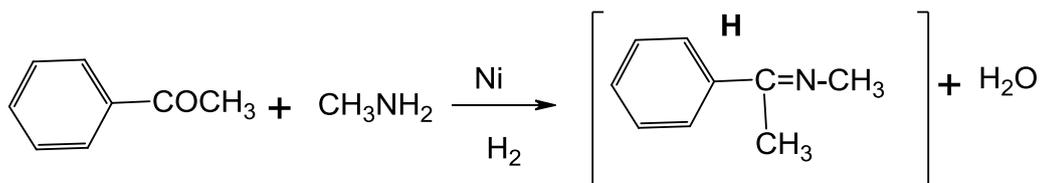
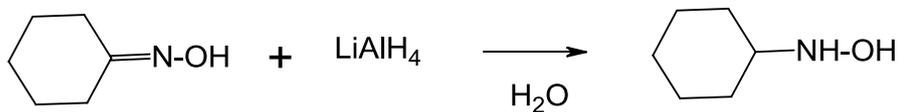
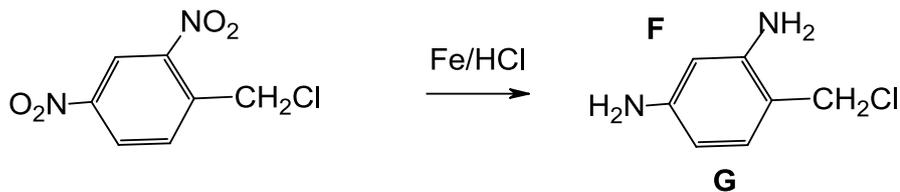
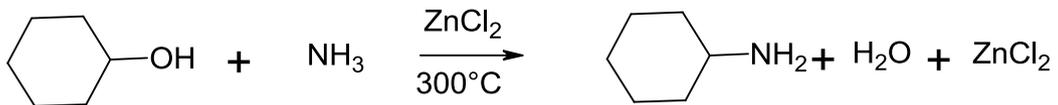
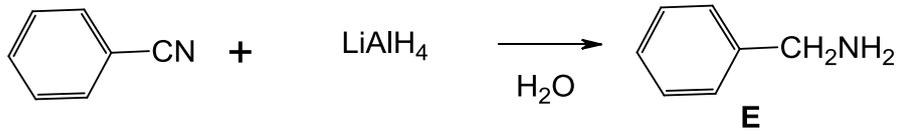
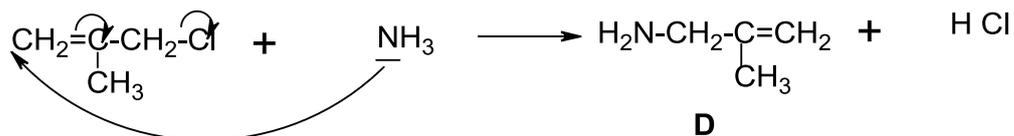
Compléter les réactions suivantes en identifiant les composés A, B, C, ....W.



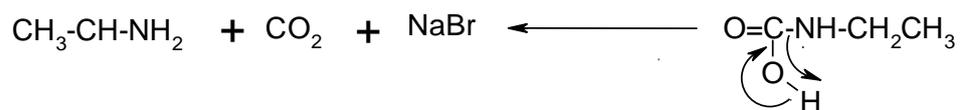


## Corrigé de l'exercice 6 :

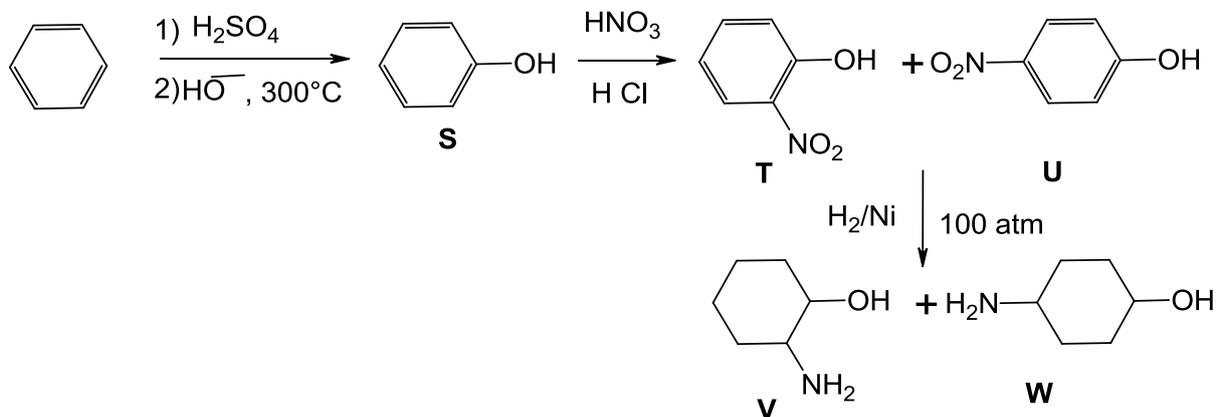
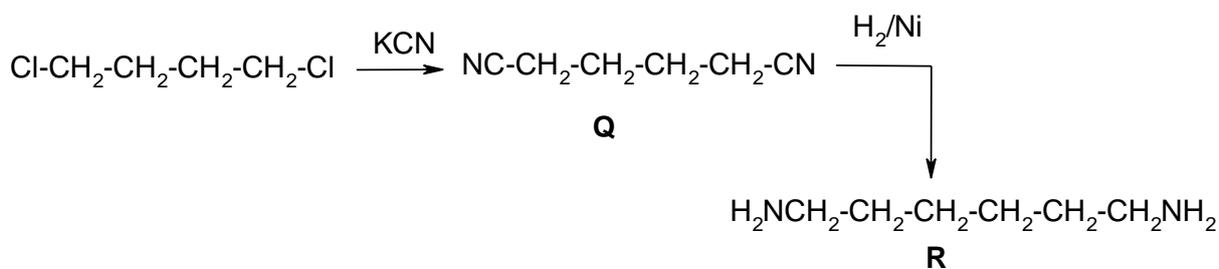
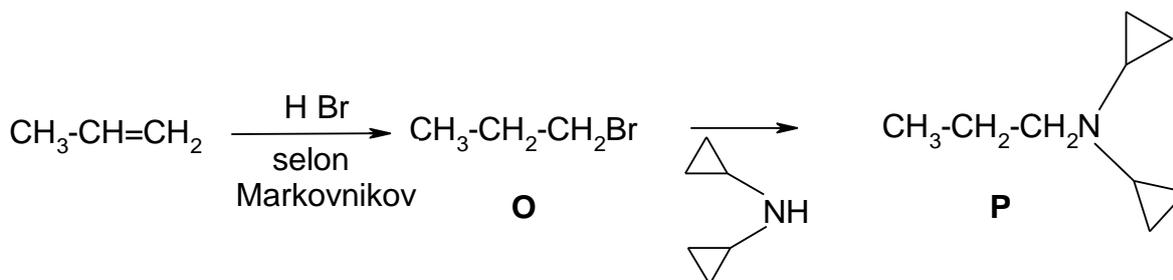
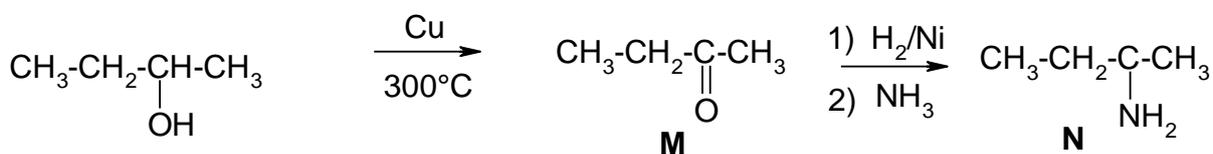
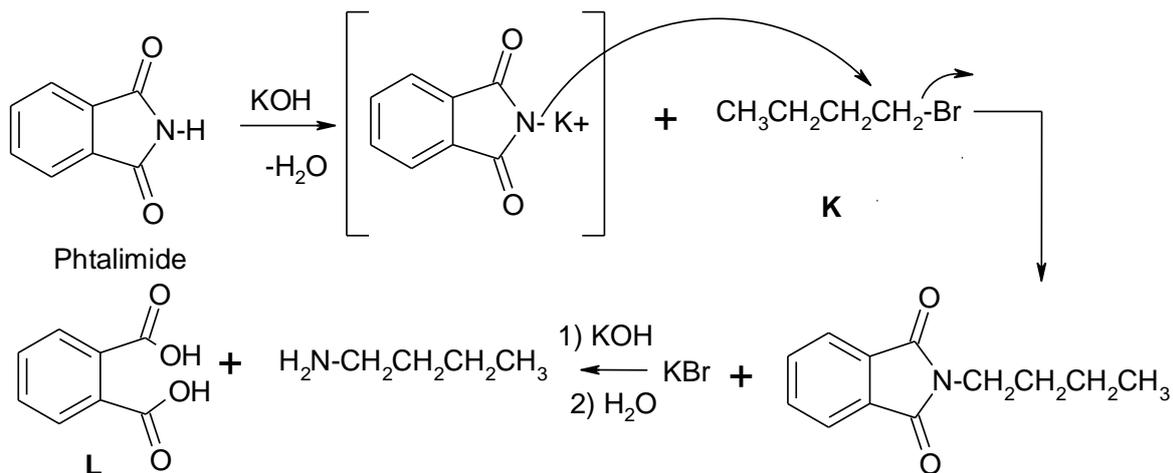




C'est la dégradation d'HOFFMANN



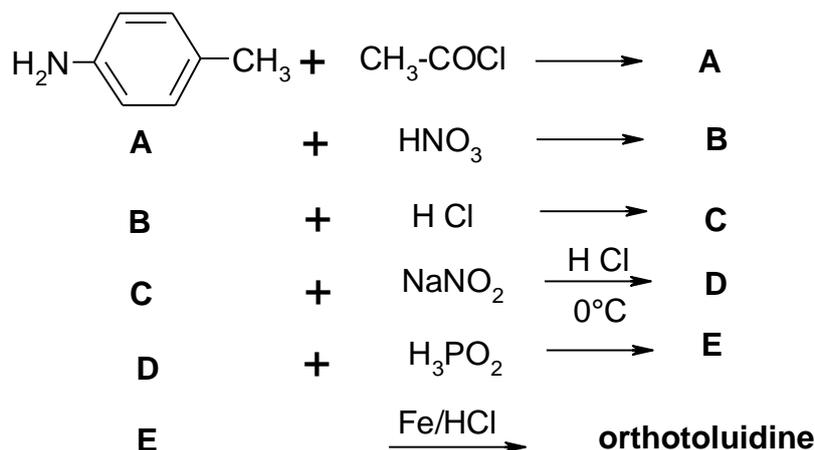
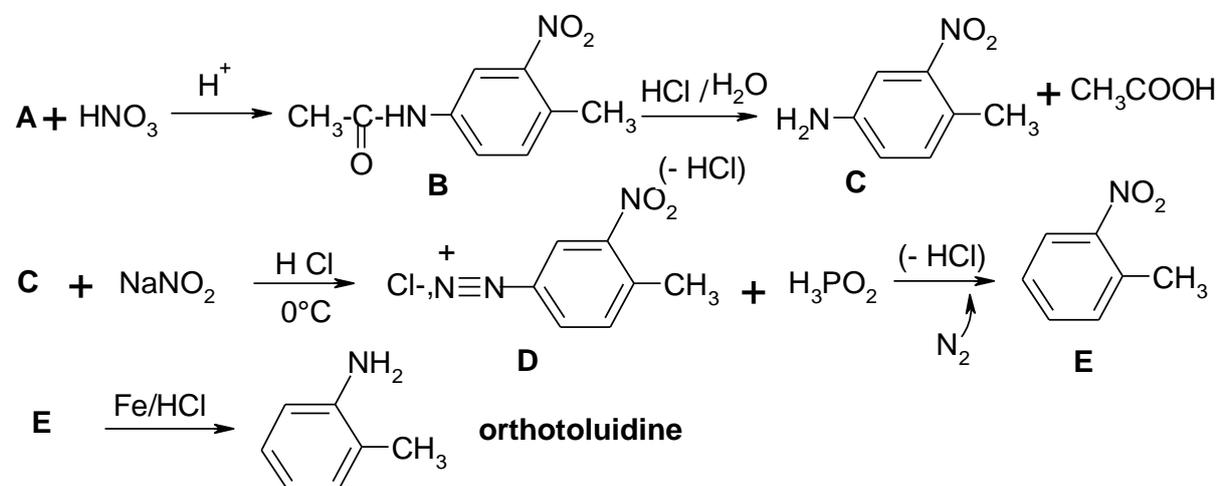
- Méthode de GABRIEL



**Exercice 7 :**

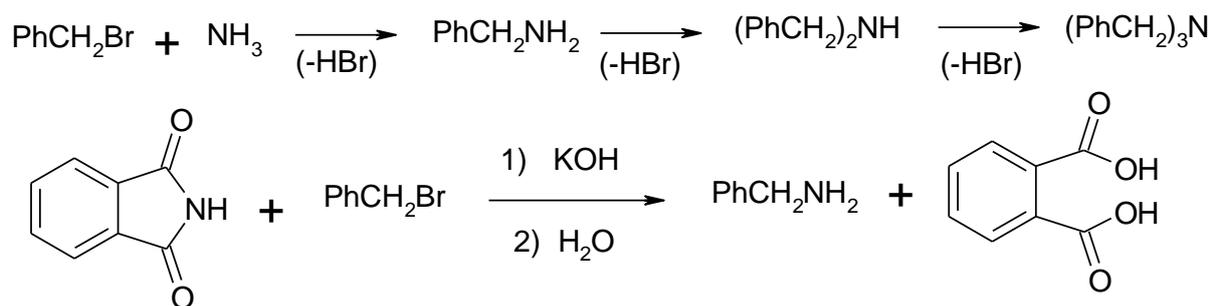
On désire préparer l'isomère ortho à partir de l'isomère para de la toluidine (ou 1-amino-4-méthylbenzène).

On sait qu'un chlorure de diazonium réagit avec l'acide hypophosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) pour donner un H benzénique. Expliciter les réactions suivantes :

**Corrigé de l'exercice 7 :****Exercice 8 :**

On souhaite préparer  $\text{Ph-CH}_2\text{-NH}_2$  à partir de  $\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$  et d'un autre réactif approprié. Les essais réalisés avec  $\text{NH}_3$  conduisent à des mélanges, par contre, l'utilisation du sel de potassium de la phthalimide donne de bons résultats.

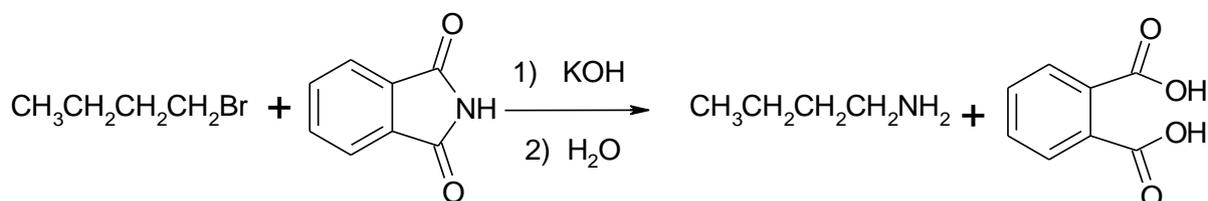
Indiquer la nature des réactions susceptibles d'intervenir avec les 2 premiers réactifs et développer le procédé utilisant la phthalimide.

**Corrigé de l'exercice 8 :****Exercice 9 :**

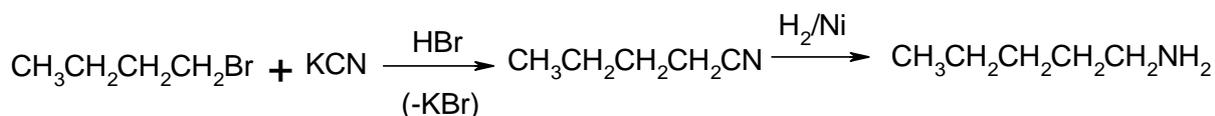
Indiquer de quelle manière, il est possible d'obtenir la butylamine et pentylamine à partir du 1-bromobutane.

**Corrigé de l'exercice 9 :**

Obtention de la butylamine à partir du 1-bromobutane :

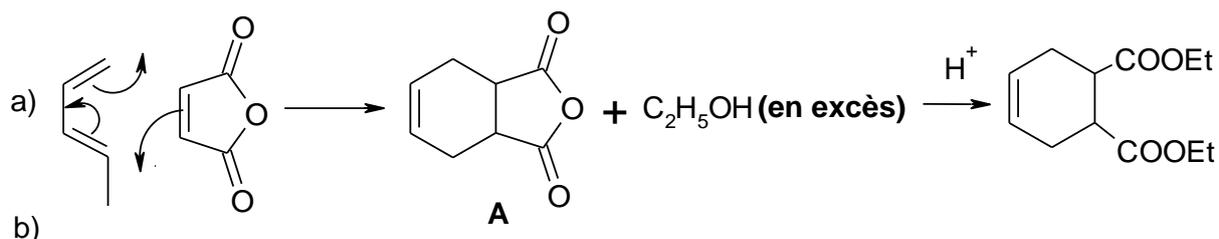


Obtention de la pentylamine à partir du 1-bromobutane :

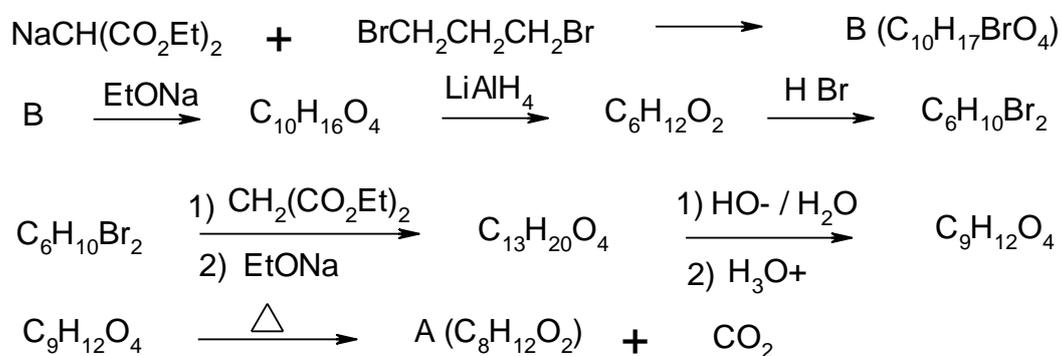
**Exercice 10 :**

Prévoir le(s) produit(s) de l'hydrolyse des esters obtenus au bout des séquences réactionnelles suivantes :

- a) penta-1,3-diène + anhydride maléique  $\longrightarrow$  A  
 A + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en excès  $\xrightarrow{H^+}$  Ester 1
- b) propanoate de sodium + chlorure d'éthanoyle  $\longrightarrow$  B  
 B + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en excès  $\xrightarrow{H^+}$  Ester 2 + Ester 3

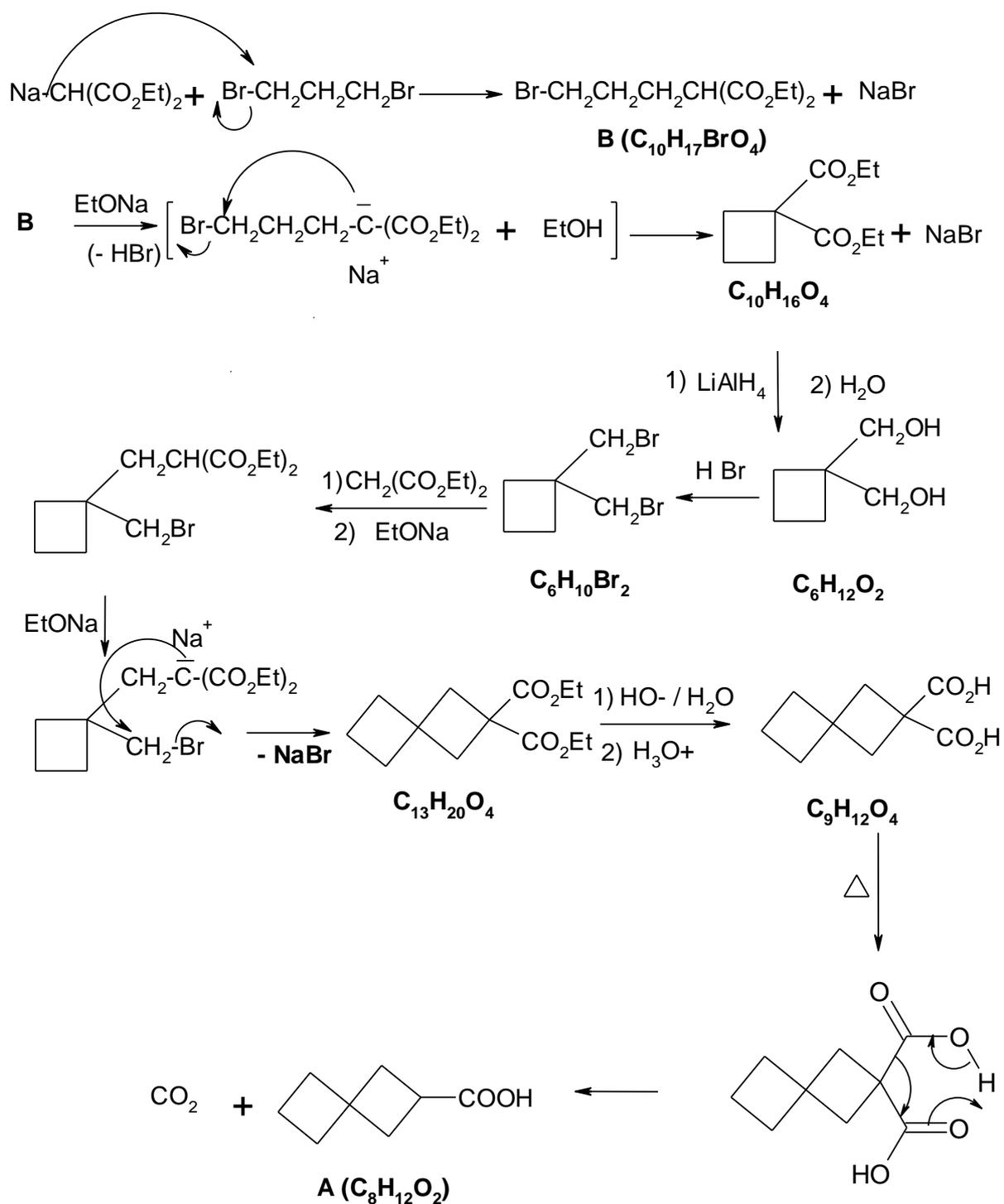
**Corrigé de l'exercice 10 :****Exercice 11 :**

Le composé A comporte 2 cycles à 4 chaînons a été préparé grâce à la suite des réactions suivantes :



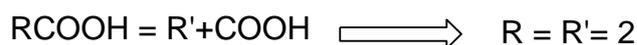
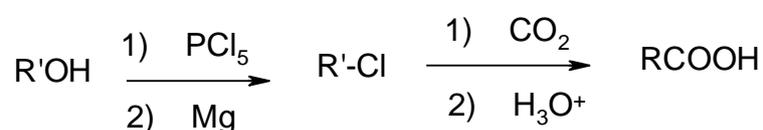
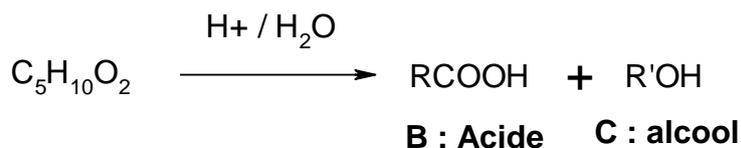
Préciser les structures des différents composés rencontrés dans cette synthèse.

## Corrigé de l'exercice 11 :

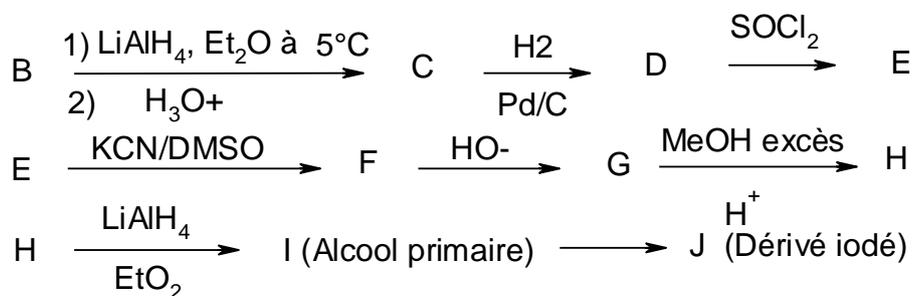
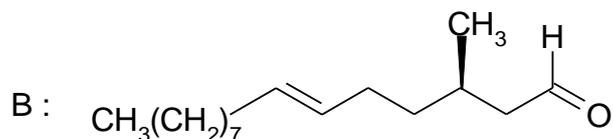


## Exercice 12 :

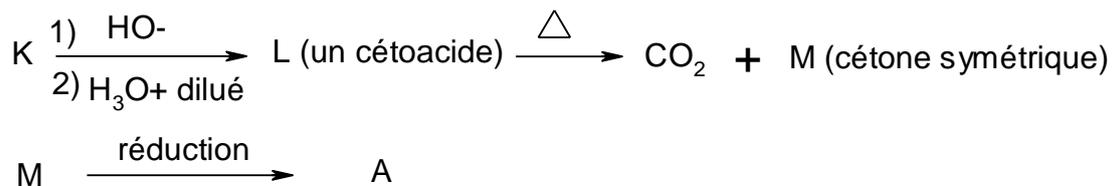
L'hydrolyse d'un composé A : C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, effectuée en milieu acide, donne naissance à un acide B et un alcool C :

**Corrigé de l'exercice 12 :****Exercice 13 :**

Synthèse de la phéromone sexuelle A de mouche tsé-tsé : A est un alcane en C35 : 13,23-diméthylpentatriacontane. On prend comme produit de départ l'aldéhyde B :

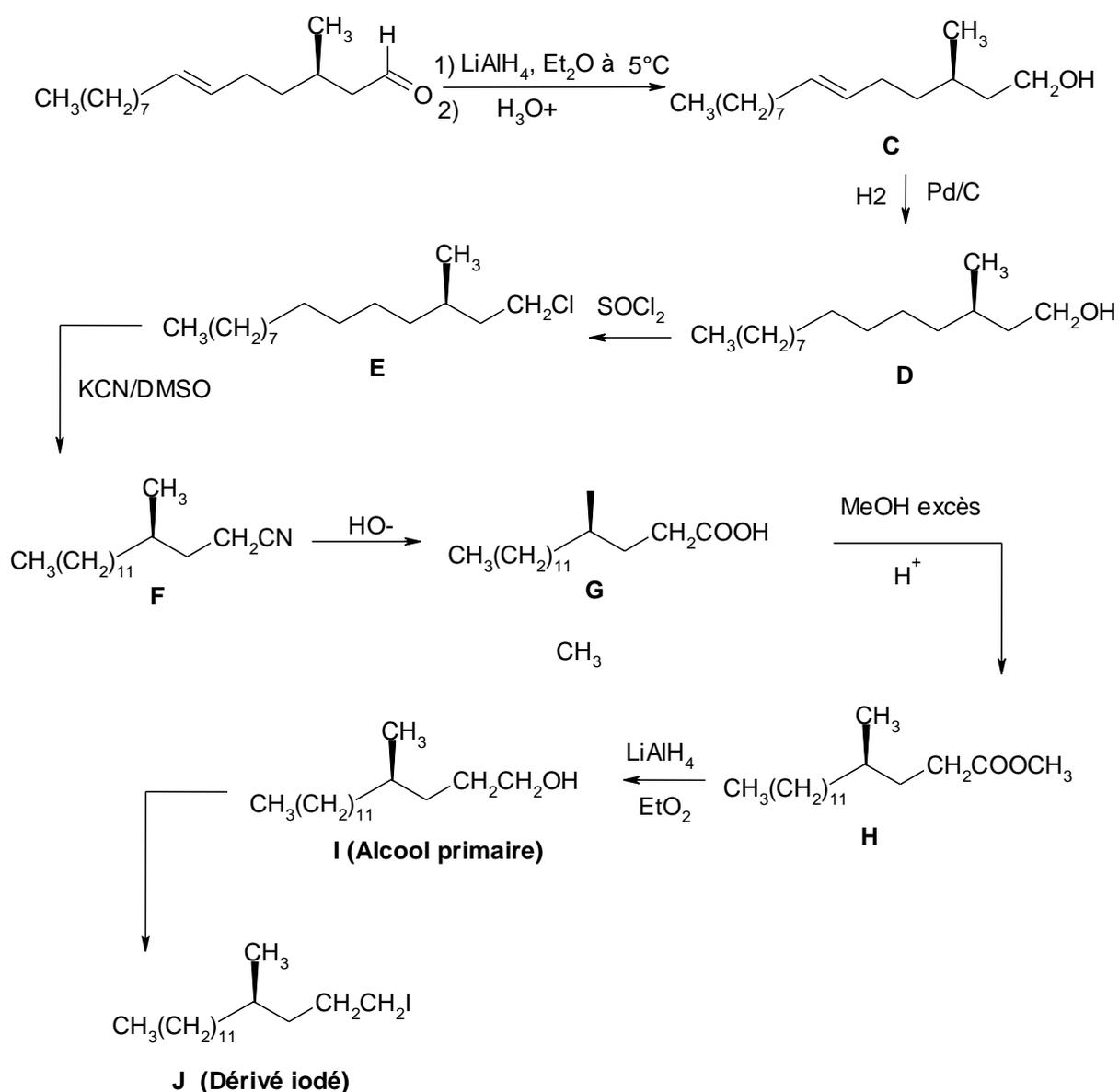


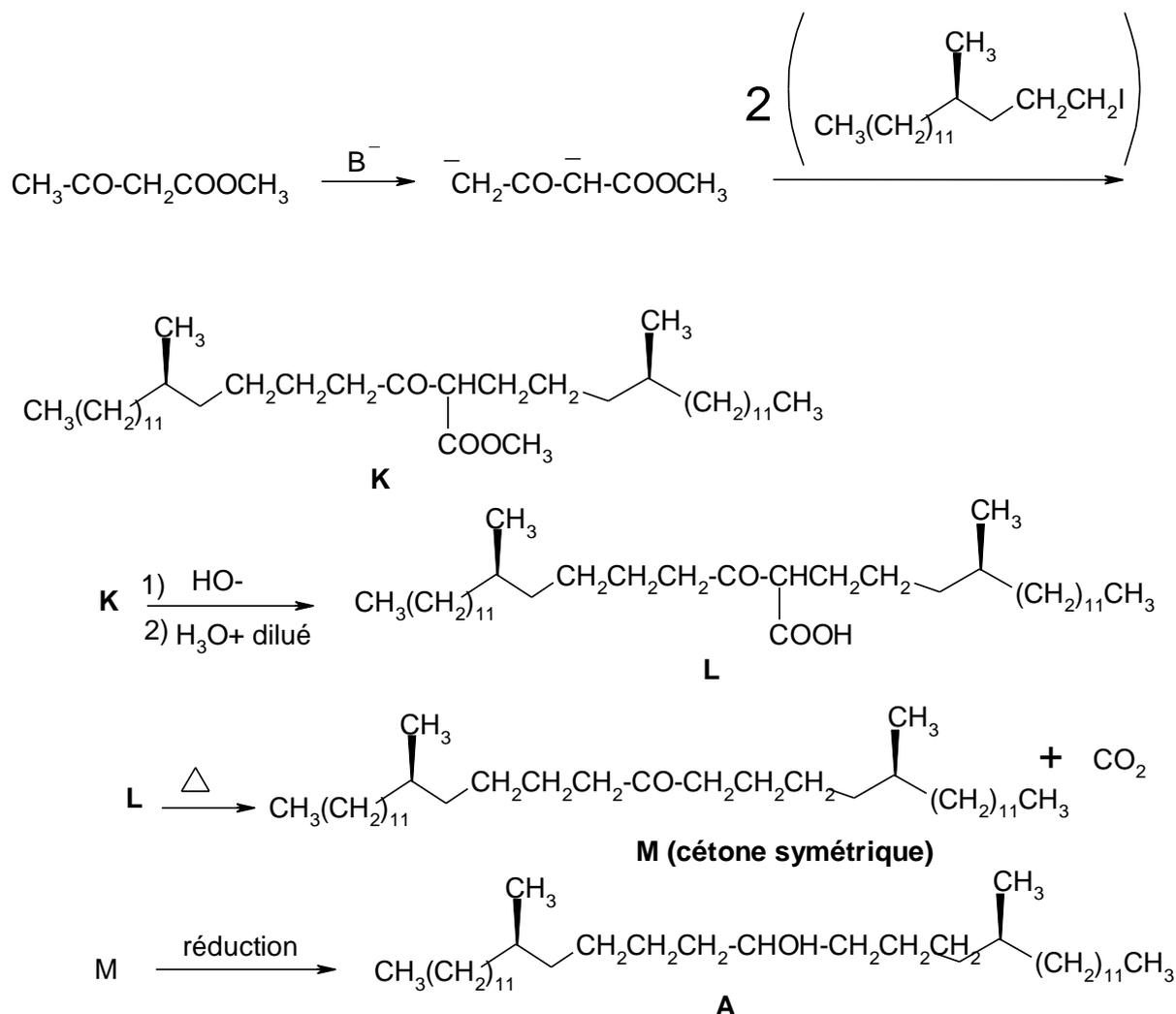
En milieu basique le 3-oxobutanoate de méthyle donne un dianion (un sur C2 et un sur C4) qui réagit avec deux molécules de J pour donner K, après neutralisation.



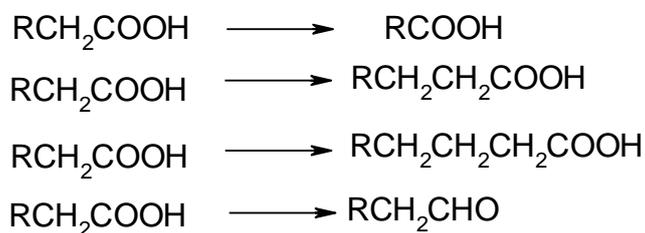
Donner les structures des composés représentés par des lettres.

**Corrigé de l'exercice 13 :**



**Exercice 14 :**

Donner dans chaque cas une voie de synthèse pour réaliser les transformations demandées :

**Corrigé de l'exercice 14 :**

