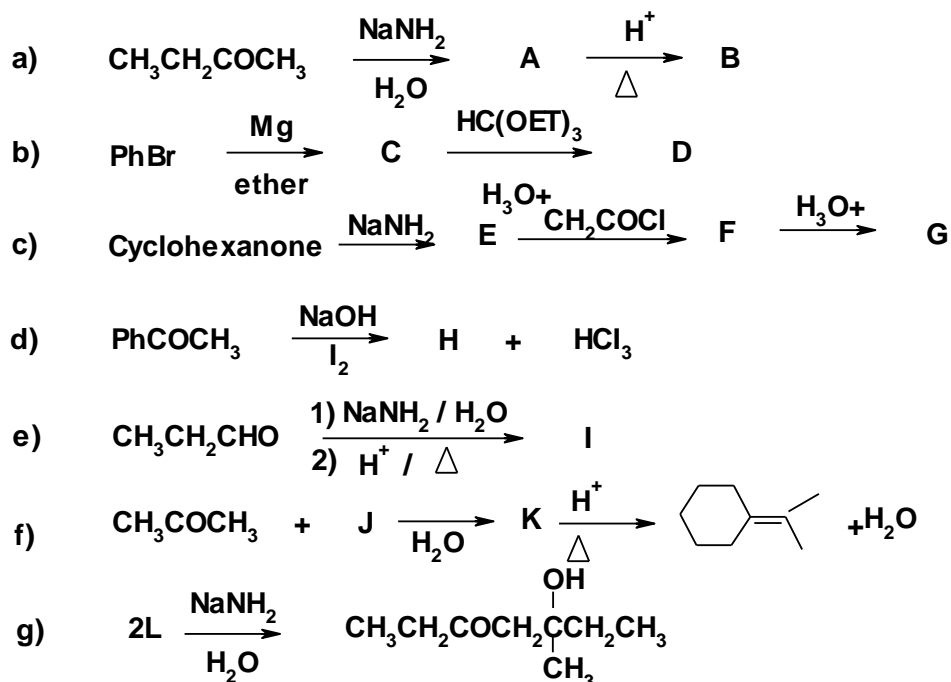


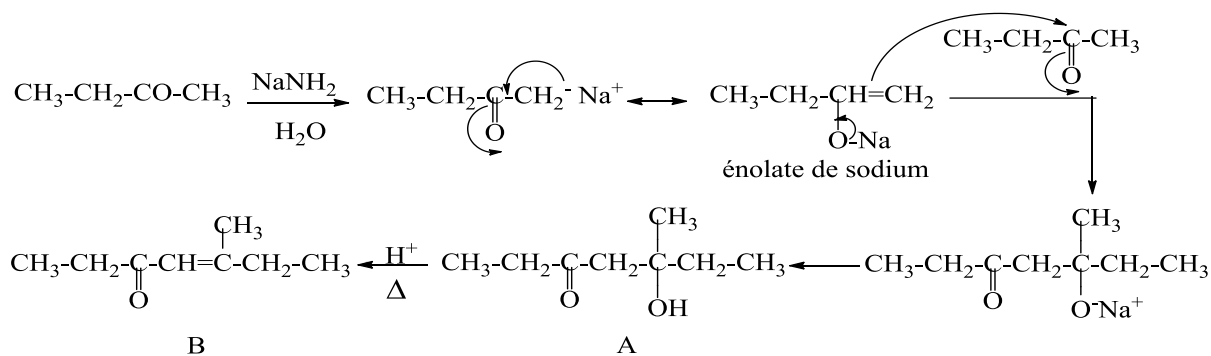
TD de Chimie Organique (suite)
Exercices corrigés
Filière Génie Biologique

Exercice 1 :

Compléter les réactions suivantes :

**Corrigé de l'exercice 1 :**

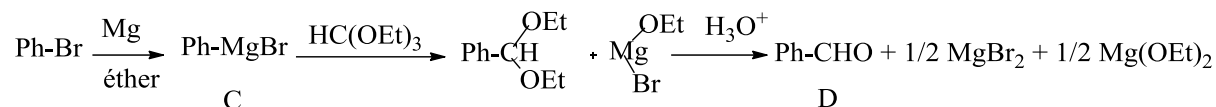
a)



La première étape est la formation de l'énolate de sodium qui présente un caractère nucléophile. L'étape suivante est une condensation de l'énolate sur une cétone : c'est une

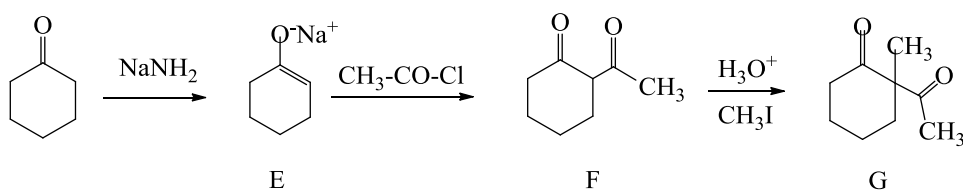
cétolisation. La dernière étape est une déshydratation qui permet d'obtenir une cétone α,β -insaturée stable par conjugaison de la double liaison avec le groupe carbonyle.

b)

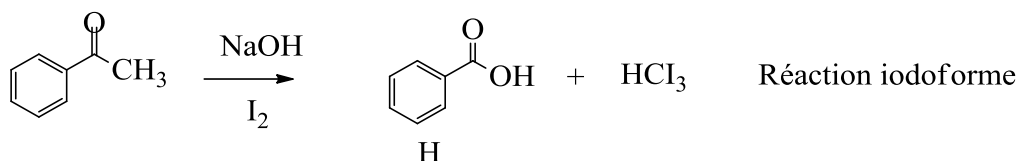


L'action de l'organomagnésien sur le triéthoxyméthane conduit à un acétal. Le traitement de ce dernier par un acide fournit le benzaldéhyde D.

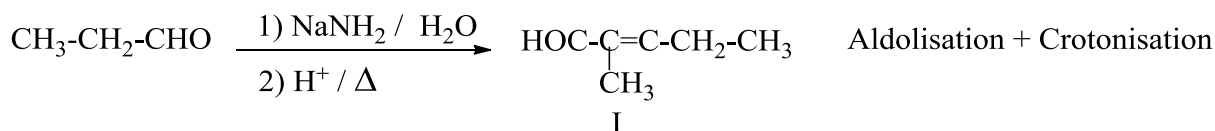
c)



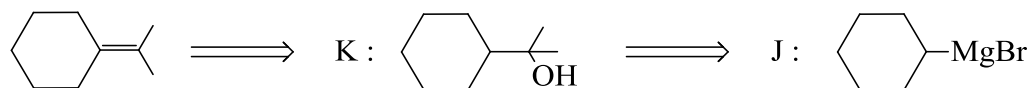
d)



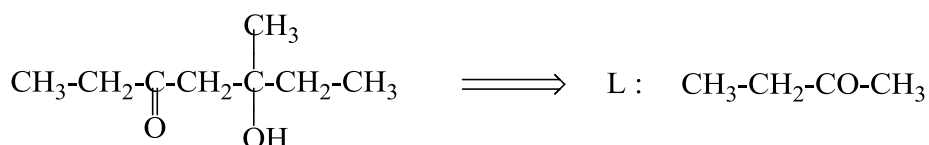
e)



f)



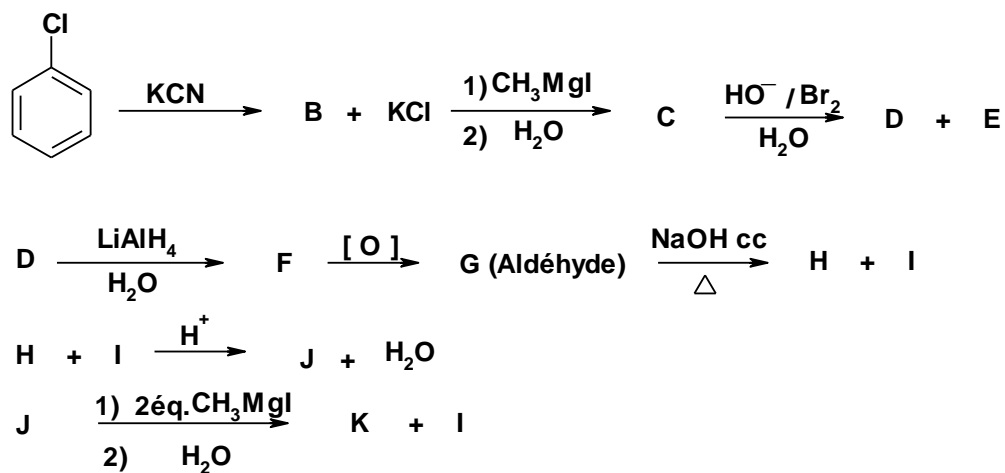
g)



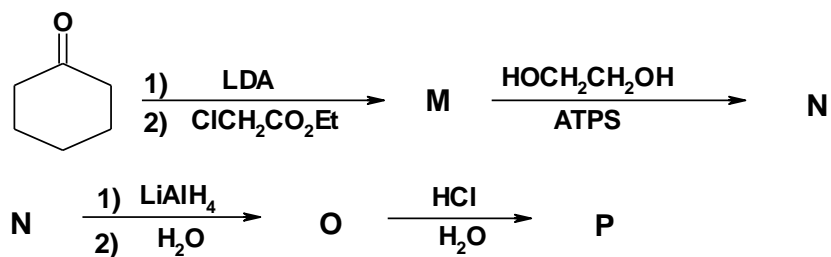
Exercice 2 :

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

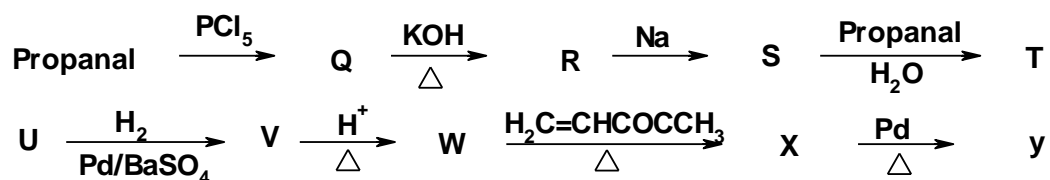
1)



2)

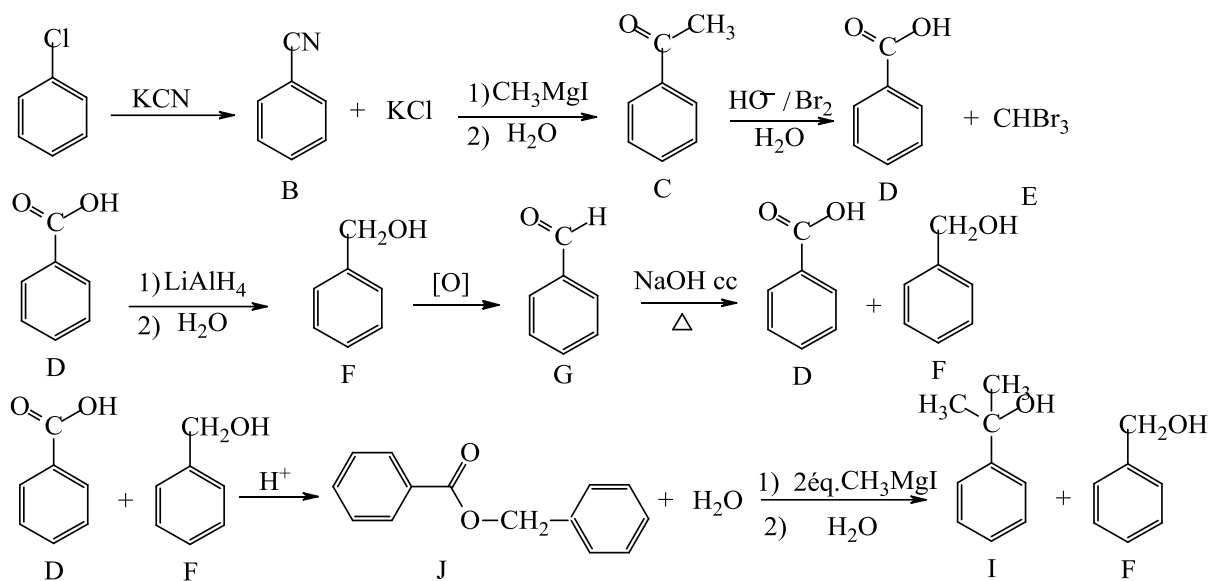


3)



Corrigé de l'exercice 2 :

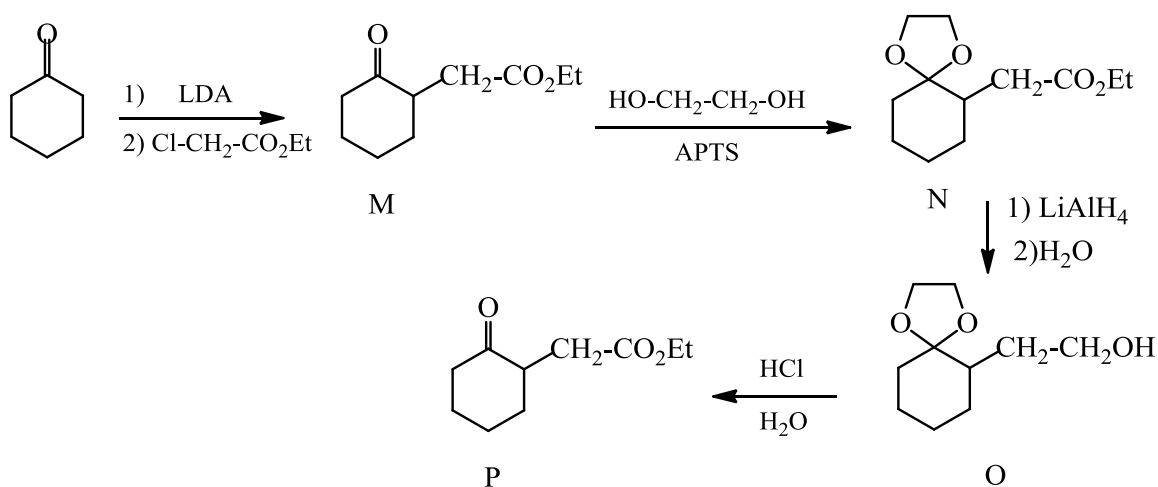
1)



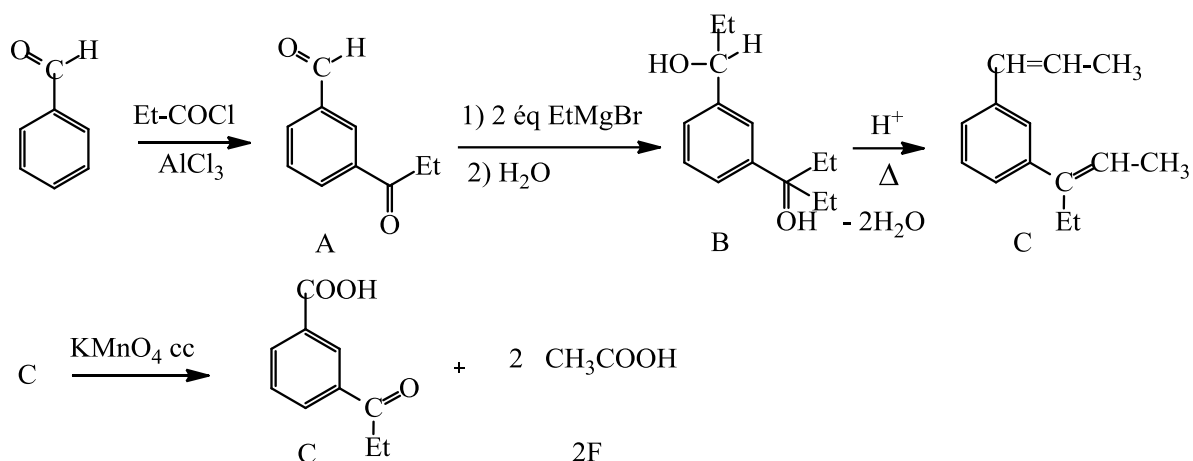
Le passage de B à C consiste en une attaque de l'organomagnésien sur l'atome de carbone du groupe nitrile. La réaction conduit à un intermédiaire imine qui à son tour s'hydrolyse en cétone C.

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 CH_3MgI 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 1^{ère} 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^{ème} substitution en position méta.

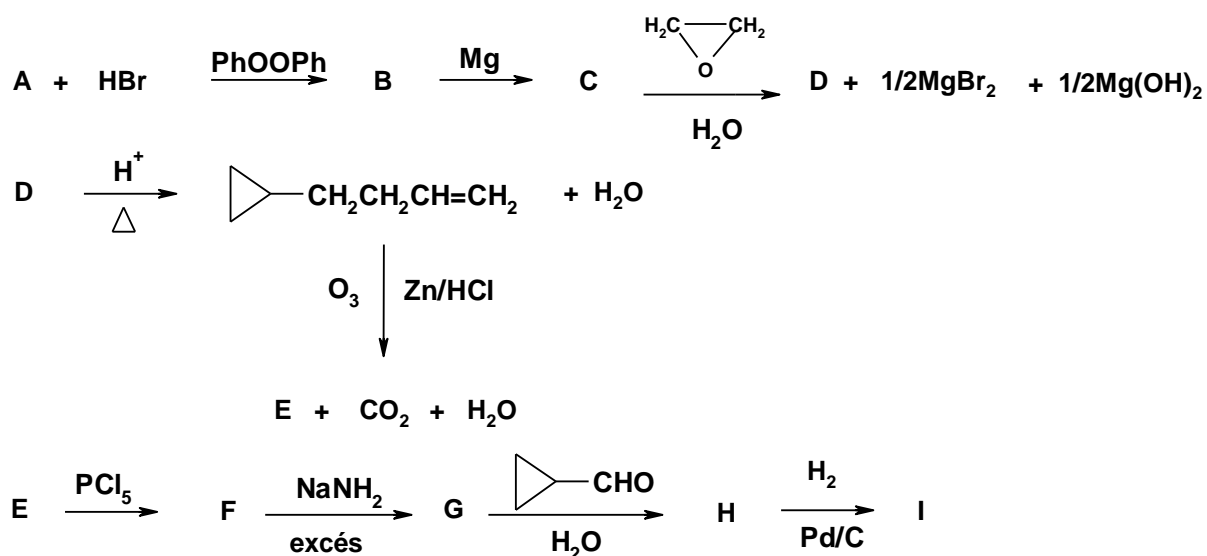
- La 2^{ème} étape : est une condensation d'un organomagnésien et un dérivé carbonyle. Notons qu'il y a deux groupements carbonyles est donc la condensation se fera sur les deux à la fois.

- La 3^{ème} étape : est une réaction de déshydratation.

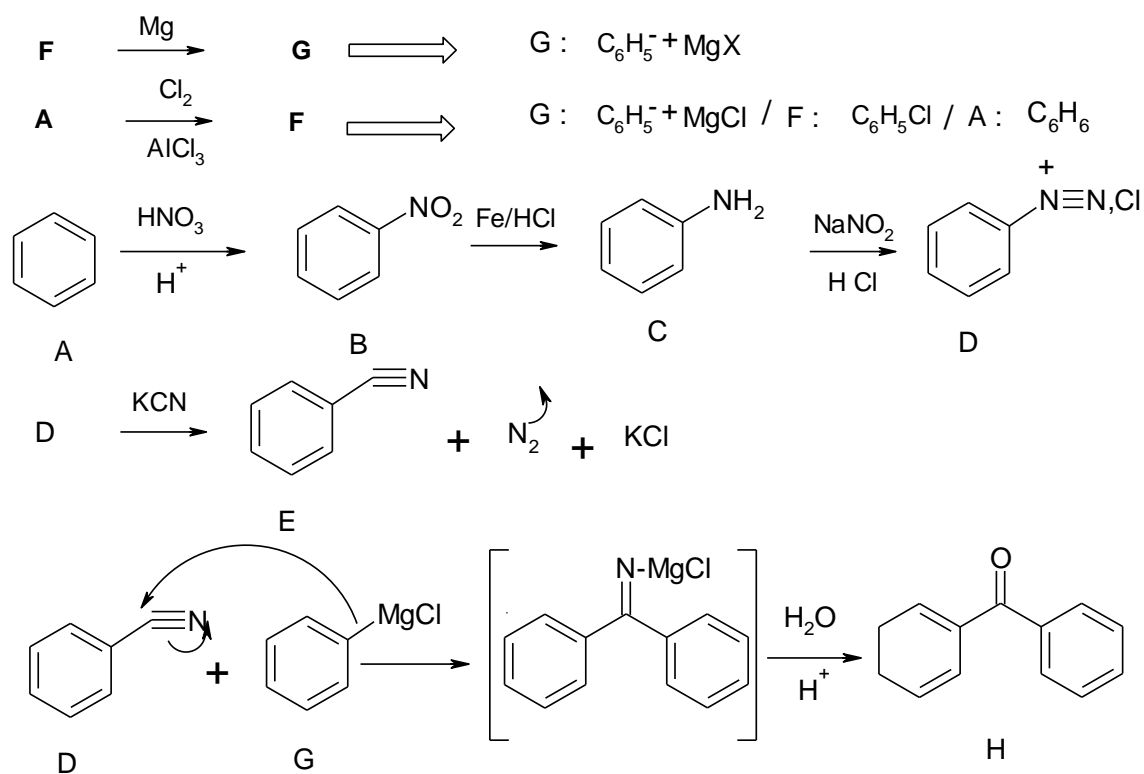
- La 4^{ème} étape : est une réaction d'oxydation sur un alcène. Rappelons que dans les conditions indiquées, les aldéhydes intermédiaires sont à leur tour oxydés en acides carboxyliques.

Exercice 4 :

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

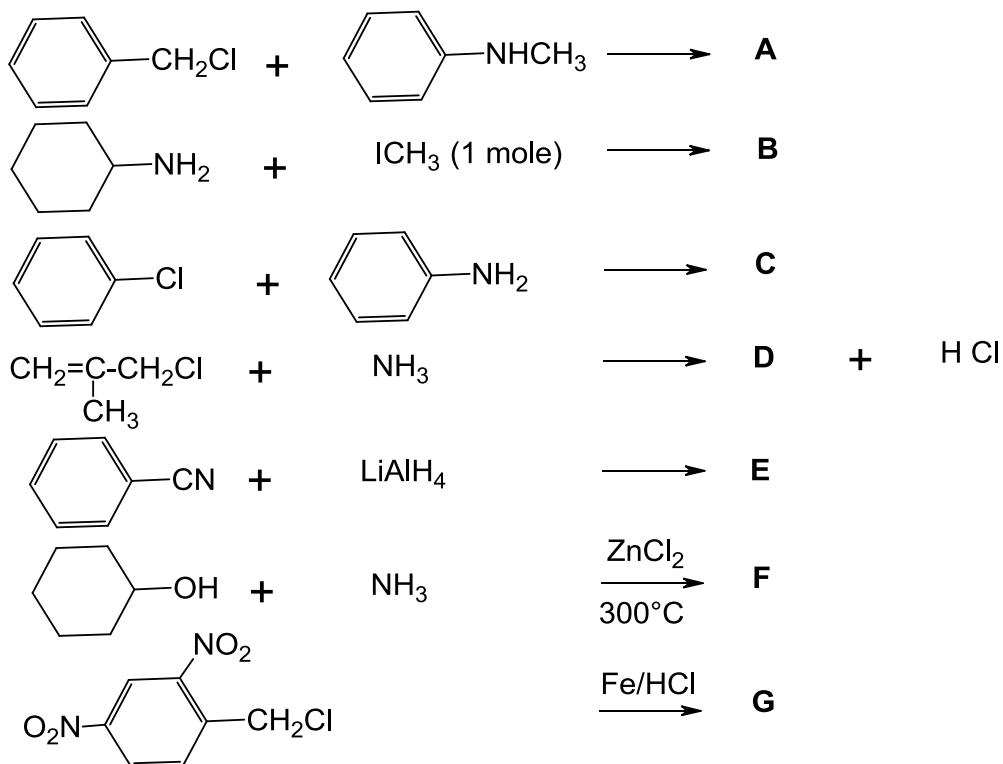


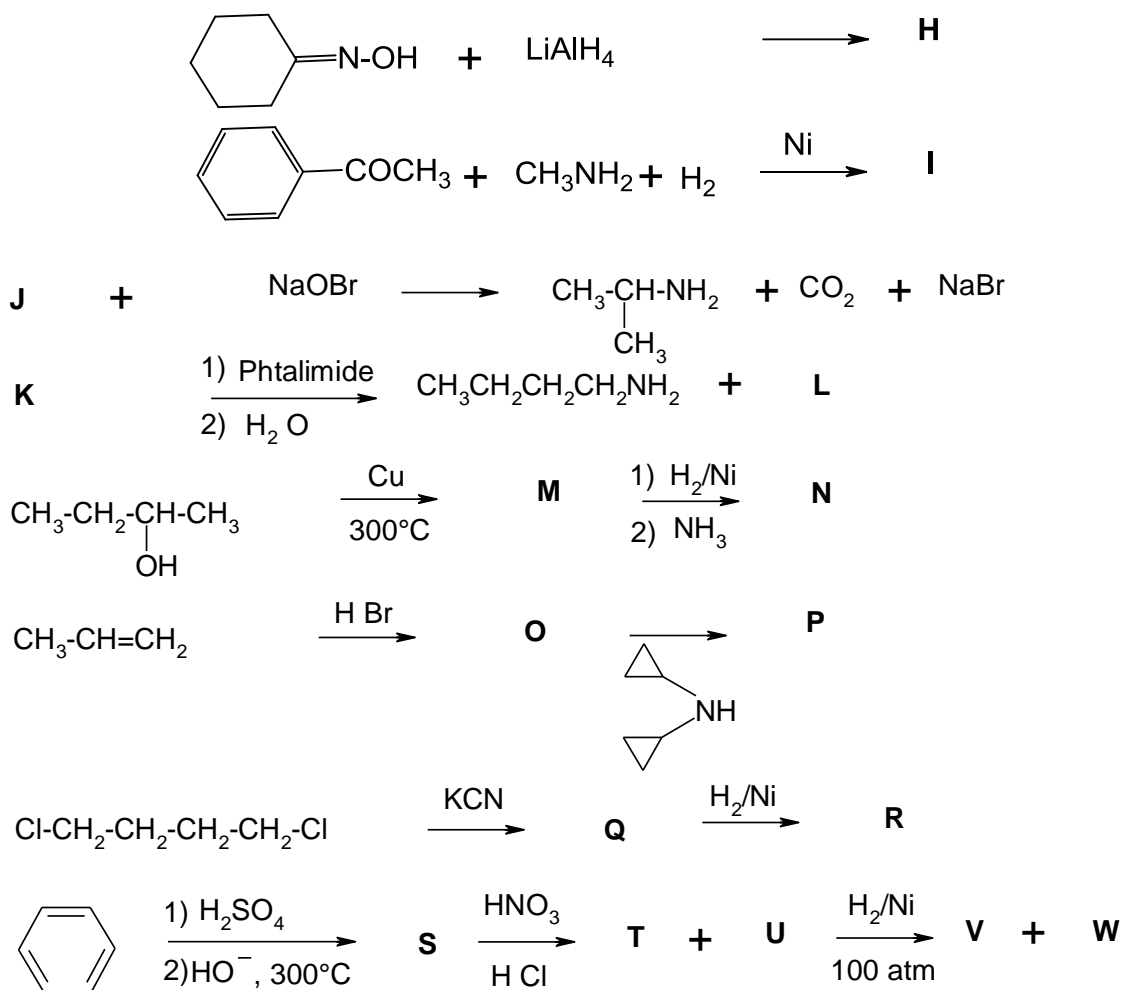
Corrigé de l'exercice 5 :



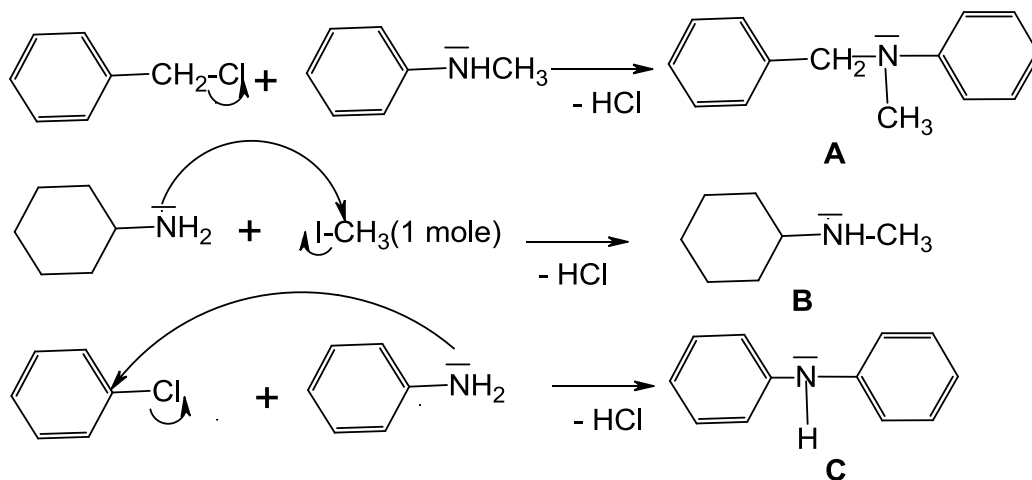
Exercice 6 :

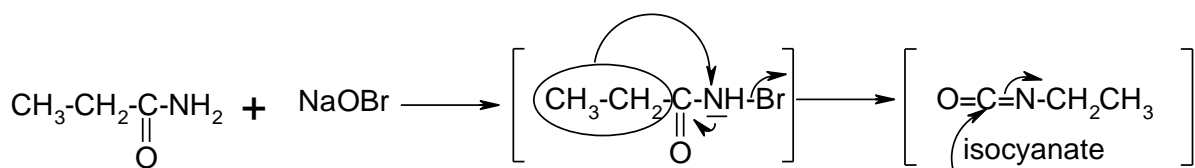
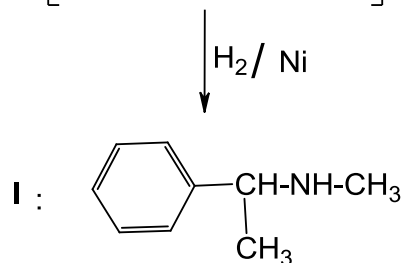
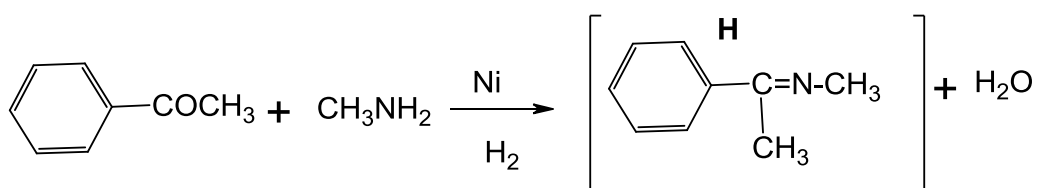
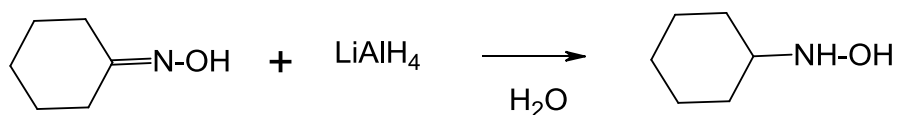
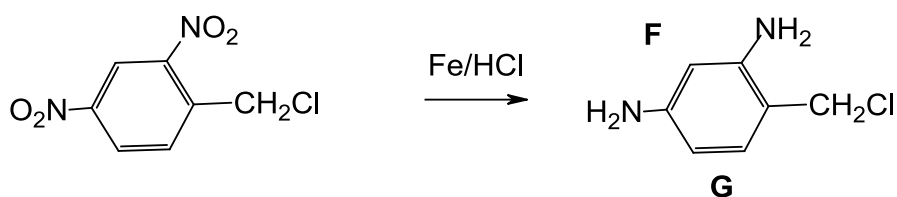
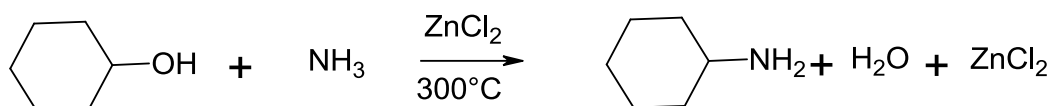
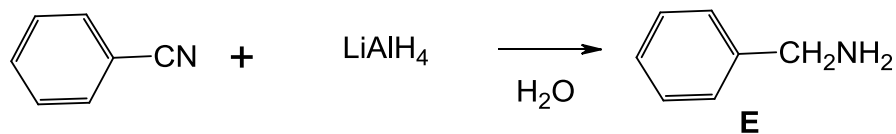
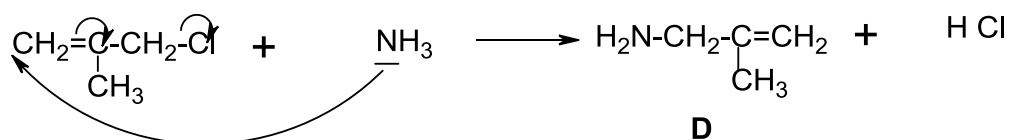
Compléter les réactions suivantes en identifiant les composés A, B, C,W.



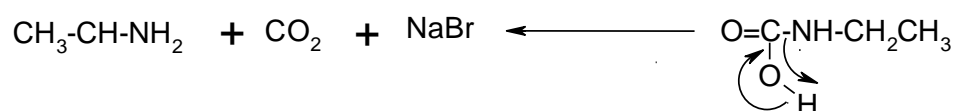


Corrigé de l'exercice 6 :

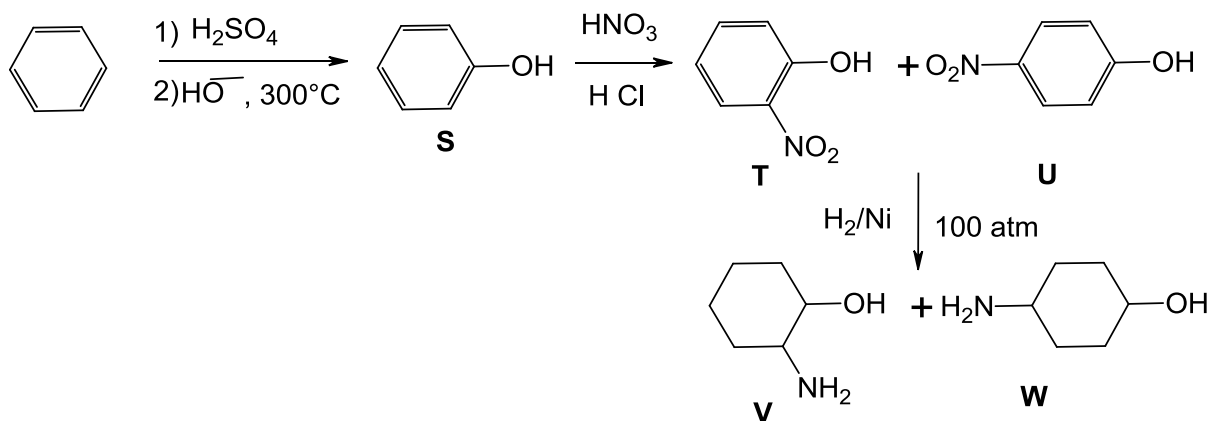
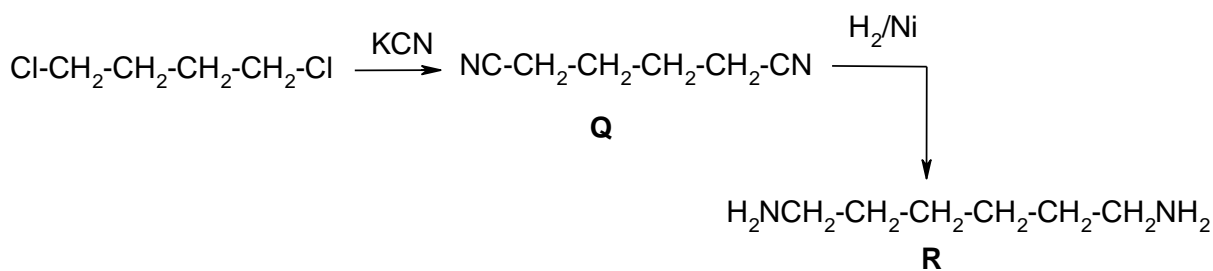
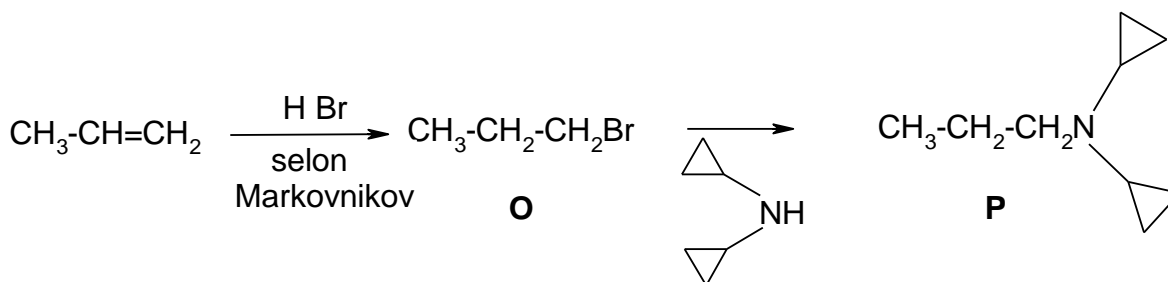
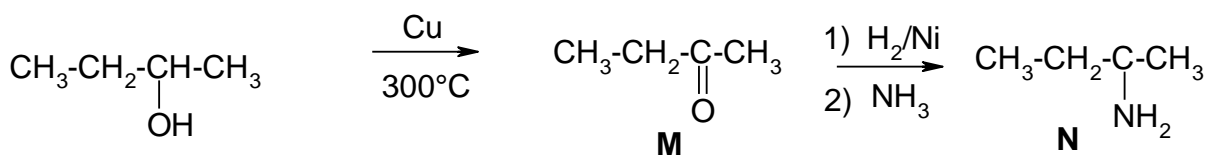
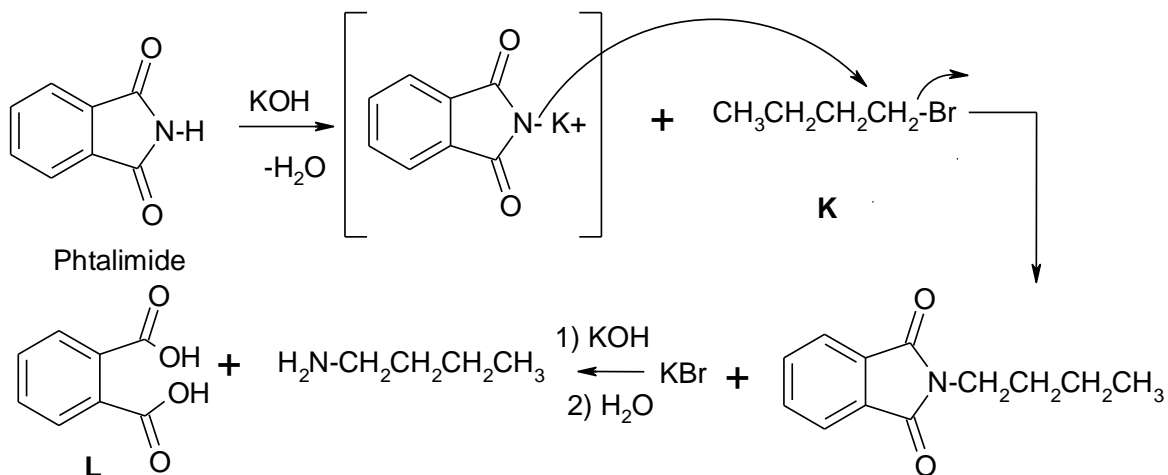




C'est la dégradation d'HOFFMANN



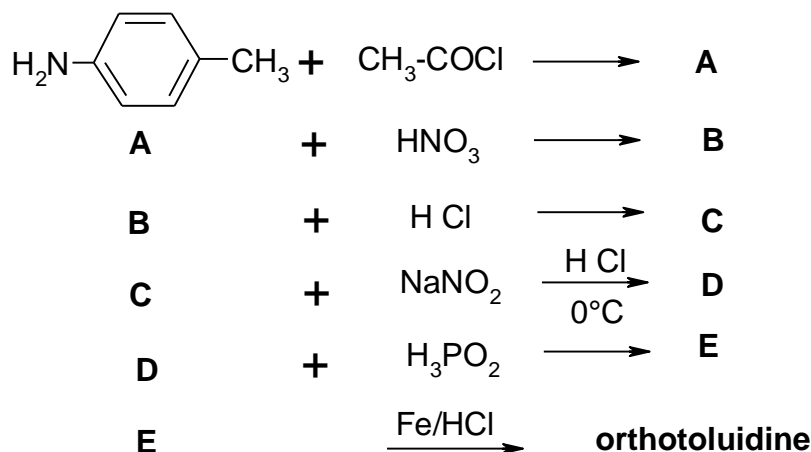
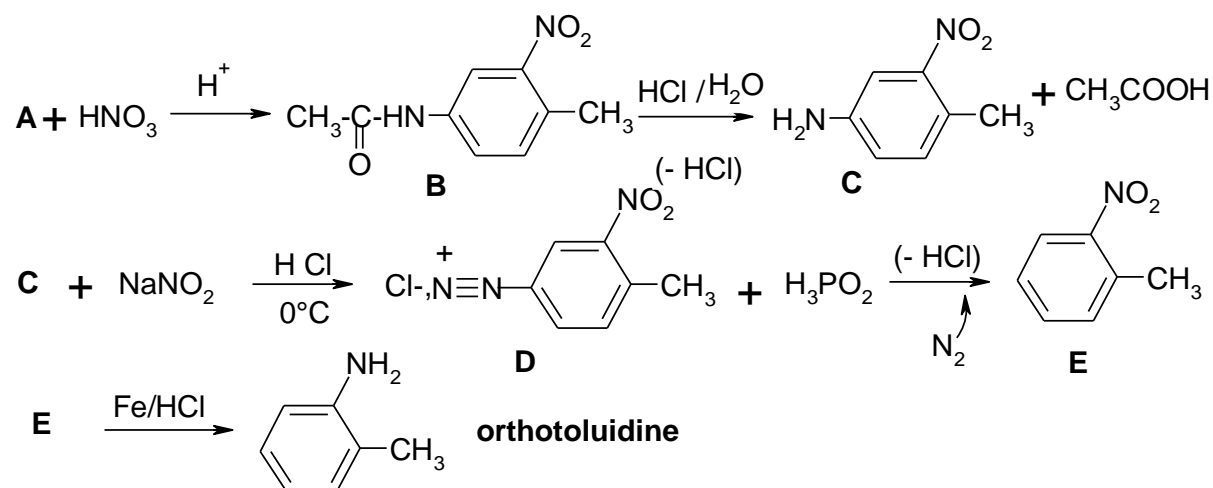
- Méthode de GABRIEL



Exercice 7 :

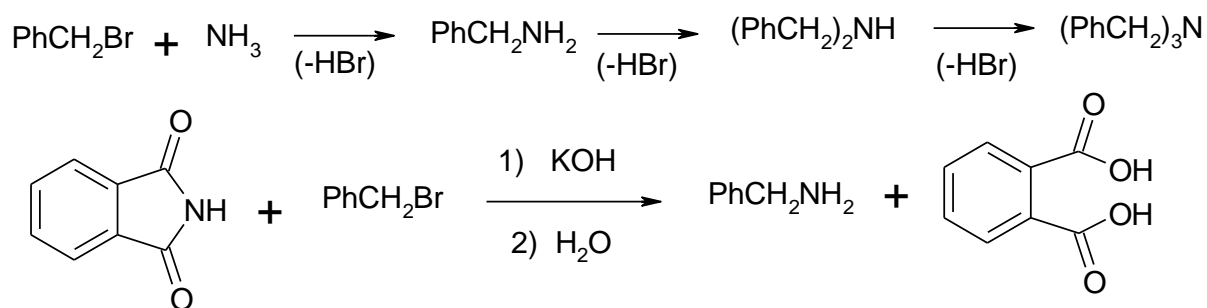
On désire préparer l'isomère ortho à partir de l'isomère para de la toluidine (ou 1-amino-4-méthylbenzène).

On sait qu'un chlorure de diazonium réagit avec l'acide hypophosphoreux (H_3PO_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 NH_3 conduisent à des mélanges, par contre, l'utilisation du sel de potassium de la phthalimide donne de bons résultats.

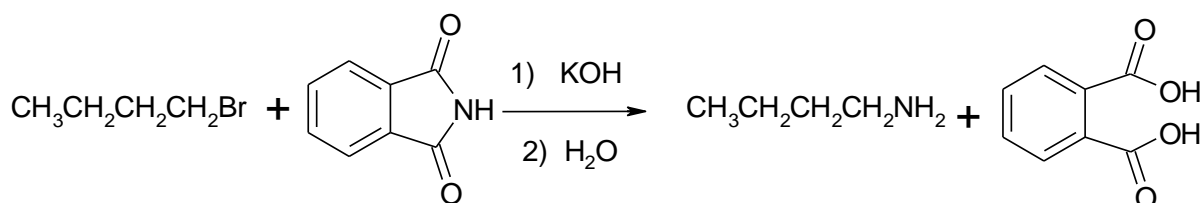
Indiquer la nature des réactions susceptibles d'intervenir avec les 2 premiers réactifs et développer le procédé utilisant la phthalimide.

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

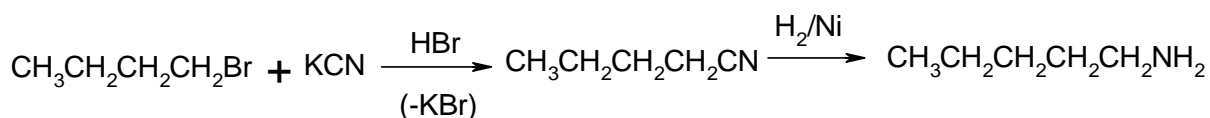
Indiquer de quelle manière, il est possible d'obtenir la butylamine et pentylamine à partir du 1-bromobutane.

Corrigé de l'exercice 9 :

Obtention de la butylamine à partir du 1-bromobutane :

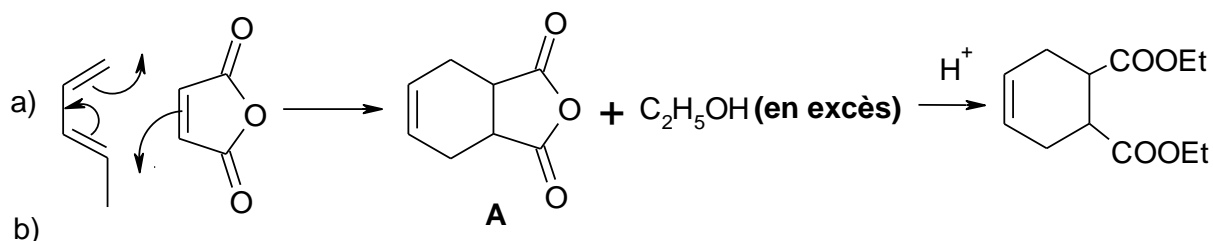


Obtention de la pentylamine à partir du 1-bromobutane :

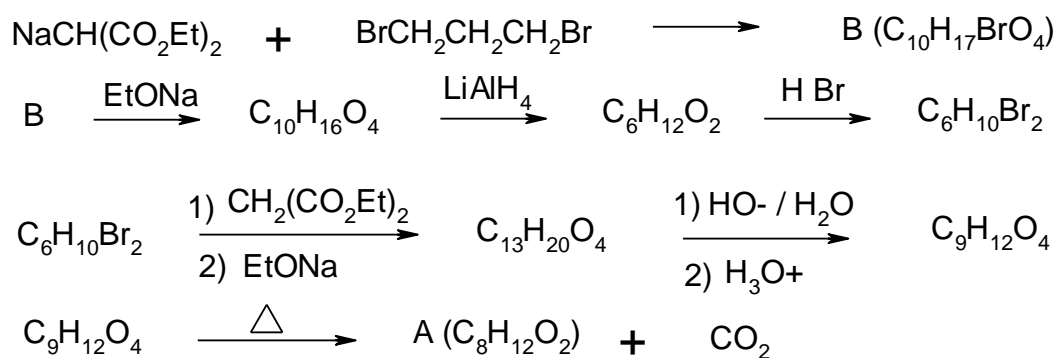
**Exercice 10 :**

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

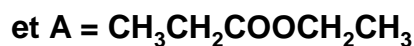
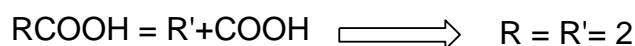
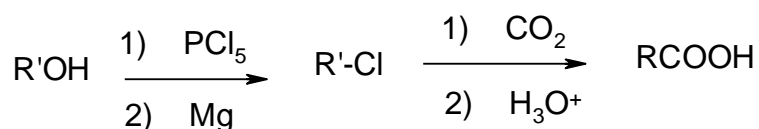
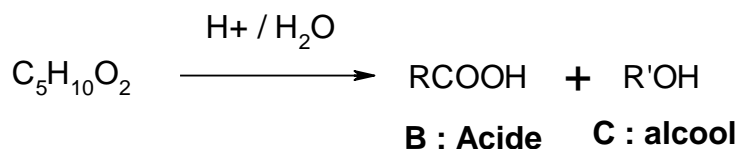
- a) penta-1,3-diène + anhydride maléique \longrightarrow A
 A + C₂H₅OH en excès $\xrightarrow{H^+}$ Ester 1
- b) propanoate de sodium + chlorure d'éthanoyle \longrightarrow B
 B + C₂H₅OH en excès $\xrightarrow{H^+}$ Ester 2 + Ester 3

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

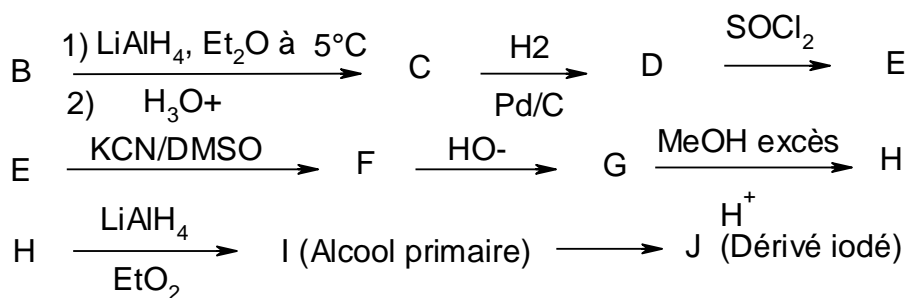
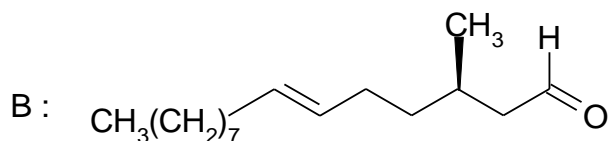
Le composé A comporte 2 cycles à 4 chaînons a été préparé grâce à la suite des réactions suivantes :



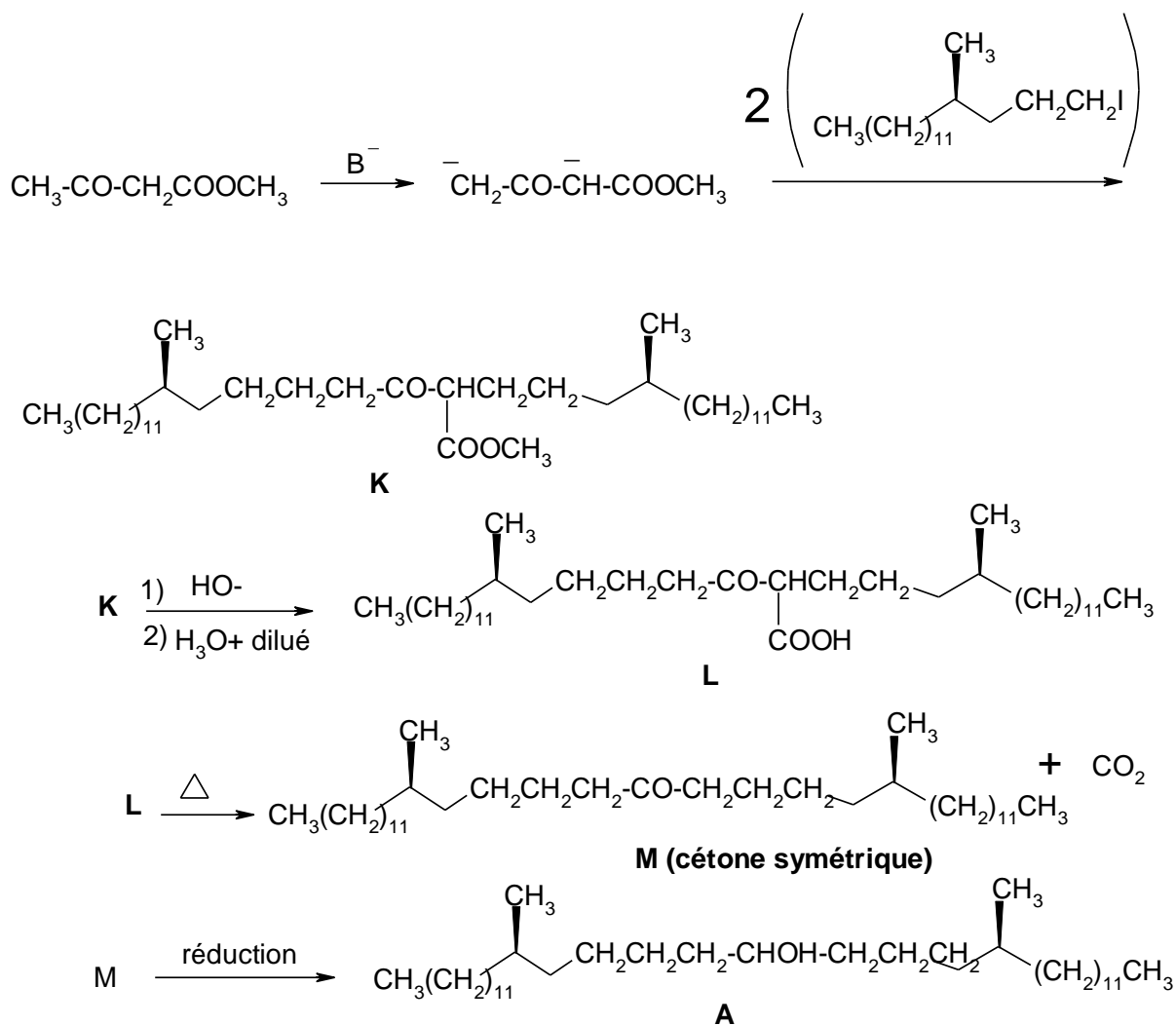
Préciser les structures des différents composés rencontrés dans cette synthèse.

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

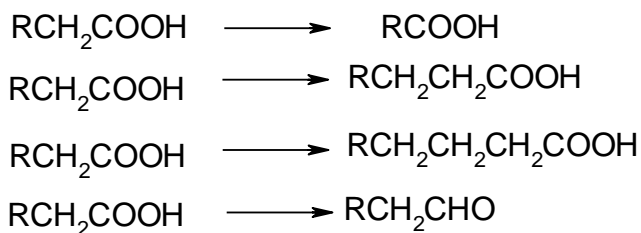
Synthèse de la phéromone sexuelle A de mouche tsé-tsé : A est un alcane en C35 : 13,23-diméthylpentatriacontane. On prend comme produit de départ l'aldéhyde B :



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.

**Exercice 14 :**

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

**Corrigé de l'exercice 14 :**

