

EXERCICES

Exercice 1

On réalise le protocole résumé suivant :

- Dissolution de cyclohexanone dans un peu d'éther.
- Addition rapide d'une solution de LDA dans l'éther (mole à mole)
- Ce mélange est mis dans une ampoule de coulée
- Addition goutte à goutte du mélange précédent sur du propanal dans un ballon (mole à mole)
- Addition d'eau : on observe la formation d'un précipité .

Le rendement est de 90 % en produit quasi pur.

- 1) Quel est ce produit ? Mécanisme ?
- 2) Justifier que l'on n'ait pas mélangé la cyclohexanone et le propanal en présence de LDA dans le ballon en même temps.
- 3) Quel est l'intérêt d'utiliser la LDA plutôt que la potasse alcoolique ?

Exercice 2

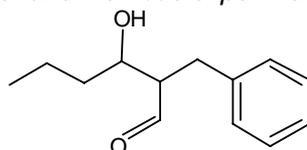
Quel est le produit largement majoritaire obtenu si on dissout du 4 oxo hexanal, très dilué, dans une solution de potasse alcoolique? Quel est l'intérêt de la dilution ?

Exercice 3

On dissout du 2-méthyl 3-oxo butanoate d'éthyle et du benzaldéhyde dans de la potasse alcoolique et on porte le tout au reflux. Le milieu se trouble légèrement. En fin de réaction on ajoute de l'eau. Le précipité obtenu alors en grande quantité est filtré . Quel est le produit a priori obtenu ? Quel est le rôle de l'eau ?

Exercice 4

On souhaite obtenir l'aldol ci-dessous : Proposer une méthode expérimentale optimale.



Exercice 5

En TIPE , un élève réalise une céto-lisation dans un soxlhet, dans le but d'obtenir la 3-méthyl , 3 hydroxy cyclopentanone, par céto-lisation intramoléculaire.

- 1) Proposer le réactif nécessaire à cette réaction et écrire le mécanisme de la réaction que souhaite réaliser cet élève. Après 4 heures de reflux, il obtient un produit qui n'est pas du tout celui attendu : en spectroscopie RMN, il présente 3 singulets d'intégration 3 dont 2 présentant presque le même déplacement chimique.
- 2) Que s'est-il passé, et pourquoi ?

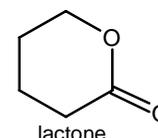
Exercice 6

Indiquer les deux dérivés carbonylés nécessaires pour synthétiser :

- La 1,3 di phényl pronénone
- la undéca 3-ène 5-one

Exercice 7

Proposer une méthode de synthèse du 2,3,3 triméthyl hexa 1,5 diène à partir de la lactone suivante , et de bromure de méthyle.



Exercice 8

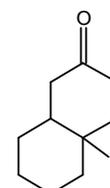
La cyclohexénone conjuguée, mise en présence de LDA, et d'iodure de méthyle tous 2 en quantités double stœchiométrique, fournit le produit dont le spectre RMN est récapitulé ci-dessous . Justifier.

$\delta(\text{ppm})$	6,7	5,8	2,4	1,8	1,1
allure	d	d	t	t	s
integration	1	1	2	2	6

Exercice 9

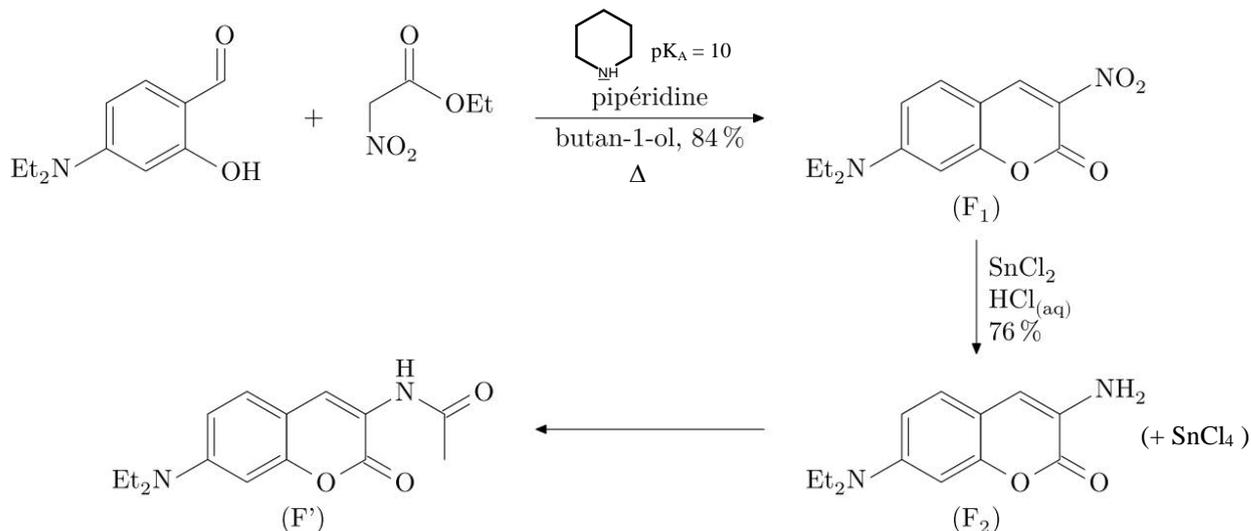
- 1) La 2 méthyl cyclohexanone est dissoute au reflux, pendant 2h, dans un mélange éther / LDA (1 équivalent). On ajoute alors à ce mélange, petit à petit de la buténone, tout en restant au reflux.
- 2) En déduire le produit cyclique **B** que l'on peut alors isoler.
- 3) Proposer une méthode pour obtenir, à partir de **B** , le produit **C** ci-contre :

C



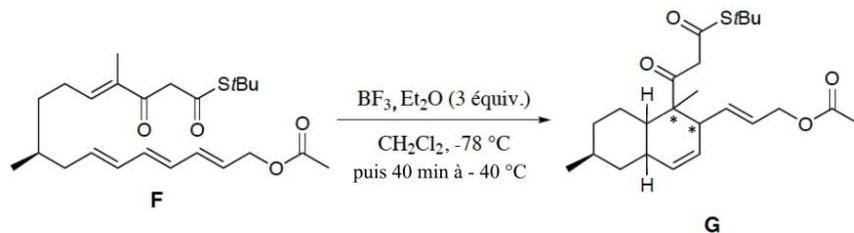
Exercice 10

La séquence réactionnelle proposée pour la synthèse de la coumarine F' est précisée en figure 18.



- Q 36.** Le nitroacétate d'éthyle $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$ est un acide faible de valeur de $\text{p}K_a$ égale à 5,8. Identifier le proton acide en justifiant.
- Q 38.** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de F_1 .
- Q 39.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de F_1 en F_2 par l'action du chlorure d'étain (II) en milieu acide (suivie d'une neutralisation). De quel type est cette transformation ?

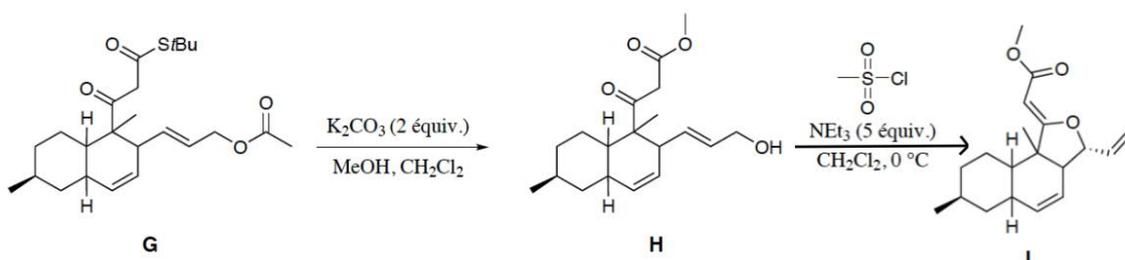
Exercice 11



E est transformé en **F** par une séquence réactionnelle non étudiée ici. Ce composé est converti, en présence de trifluoroborane, en solution dans l'éthoxyéthane, en un seul composé bicyclique **G**. Cette réaction intramoléculaire, stéréosélective, permet de créer en une seule étape quatre centres stéréogènes. Les stéréodescripteurs des centres stéréogènes marqués d'une étoile sont tous les deux (*R*).

- 8-** Compléter la structure de la molécule **G** en indiquant la position (par rapport au plan moyen de **G**) des substituants présents sur les centres stéréogènes contrôlés au cours de l'étape de cyclisation. On justifiera soigneusement le raisonnement utilisé pour expliquer les positions proposées.

Les auteurs forment alors un cycle à 5 atomes à l'aide d'une réaction de substitution allylique.



*L'ester **G** est traité par du carbonate de potassium dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane pour conduire après hydrolyse au cétoester **H**. L'analyse RMN du proton du produit **H** dans le chloroforme deutéré à température ambiante indique qu'il existe sous deux formes dans ces conditions. En plus des pics attendus pour la forme majoritaire (95 %) du cétoester **H**, on relève dans le spectre RMN obtenu deux signaux supplémentaires, un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 12,3 ppm, et un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 5,12 ppm.*

10- Comment s'appellent les deux formes dont il est question pour le cétoester **H** ? Dessiner la structure de la forme minoritaire du composé **H**, puis attribuer les protons aux pics supplémentaires observés dans le spectre RMN du proton.

*Le cétoester **H** est solubilisé dans le dichlorométhane. À la solution obtenue sont successivement ajoutés de la triéthylamine et le chlorure de l'acide méthanesulfonique. On suppose qu'il se forme transitoirement dans le mélange réactionnel un composé, noté **II**, qui réagit in situ pour conduire à l'ester tricyclique **I**.*

11- Quel composé est habituellement préparé par action du chlorure de l'acide méthanesulfonique sur un alcool, et quel est son intérêt ? Proposer alors une structure pour l'intermédiaire réactionnel **II**.

12- Proposer un mécanisme schématique pour la transformation de **II** en **I**.