

Monohalogénoalcane Substitution nucléophile et élimination

1- Etablir une liste comparative des caractéristiques des réactions S_N1 et S_N2 : cinétique, stéréochimie, structure des états de transition et des intermédiaires, influence du solvant, du nucléophile...

2- Classer les composés de chaque ensemble dans l'ordre croissant de leur réactivité vis à vis d'une réaction de solvolysé :

- bromobutane ; 1-bromo-2,2-diméthylpropane ; 2-bromobutane ; bromure de tertiobutyle pour la solvolysé dans une solution aqueuse d'éthanol à 20% en éthanol.
- Bromométhane ; bromoéthane ; bromobenzène ; 2-bromobutane ; bromure de tertiobutyle pour la solvolysé dans une solution aqueuse d'éthanol à 20% en éthanol.

3- Classer les composés de chaque ensemble dans l'ordre croissant de leur réactivité vis à vis d'une S_N2 :

- 2-bromo-2-méthylbutane ; 1-bromopentane ; 2-bromopentane ;
- 1-bromo-3-méthylbutane ; 2-bromo-2-méthylbutane ; 3-bromo-2-méthylbutane ;
- 1-bromobutane ; 1-bromo-2,2-diméthylpropane ; 1-bromo-2-méthylbutane

4- Comparer le pouvoir nucléophile de : H_2O ; HO^- ; CH_3O^- ; CH_3COO^- . Justifier. Idem pour NH_3 et PH_3 .

5*- Pour chacune des deux réactions : $Et-Br + HO^- \rightarrow Et-OH + Br^-$ (1)



Que se passera-t-il :

- si l'on double la concentration de l'halogénure ?
- si l'on augmente la température ?
- Les réactions sont-elles sensibles à une variation de la concentration en ions hydroxyde ?
- Comment représenter l'état de transition dans l'étape déterminante de la vitesse ?

6*- Expliquer en termes mécanistiques les observations suivantes :

- le butan-1-ol peut être transformé en 1-bromobutane par action de HBr et non par celle de NaBr.
- Le 1-bromobicyclo[2.2.1]heptane est inerte vis à vis de la substitution nucléophile.
- Le bromométhoxyméthane donne plus facilement une substitution S_N1 que le bromure d'éthyle.
- Le 1-chloroéthane réagit beaucoup plus vite que le chlorure de tertiobutyle avec l'iodure de sodium dans l'acétone anhydre.

7- Pourquoi le chlorure de néopentyle $(CH_3)_3C-CH_2-Cl$, halogénoalcane primaire, ne subit-il pas de réactions S_N2 typiques ?

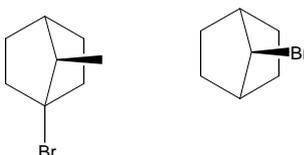
8- Pourquoi le 1-chloroprop-2-ène est-il plus rapidement solvolysé que le 2-chloro-2-méthylpropane ?

9- L'hydrolyse des halogénures d'alkyle primaires en alcool est généralement lente. Toutefois, l'addition catalytique de KI accélère la réaction. Pourquoi ?

10*- Quelles sont les vitesses relatives des réactions de substitution de l'ion éthanolate avec :

- a) CH_3Br ; b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$; c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}$; d) $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$; e) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Br}$; f) $\text{CH}_2=\text{CH-Br}$
g) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{-Br}$

11*- En présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, lequel des deux composés réagit le plus vite? Quels sont les produits obtenus ?



12** - Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25}$ du (S)-(+)-3-bromooctane optiquement pur est $+36^\circ$. Si l'on fait réagir un échantillon partiellement racémisé de rotation spécifique $+30^\circ$ avec de la soude diluée, il se forme du (R)-(-)-octan-3-ol. Le pouvoir rotatoire de la solution vaut alors $-5,6^\circ$. A l'état pur, le pouvoir rotatoire de cet alcool vaut $-10,3^\circ$.

- Représenter l'équation de la réaction en faisant appel aux projections de Cram.
- Calculer le pourcentage initial de l'énantiomère optiquement actif.
- Calculer le pourcentage d'inversion et de racémisation.
- Peut-on en tirer une conclusion concernant les réactions des halogénoalcane secondaires ?
- Quels changements dans les conditions opératoires favoriseraient une augmentation de l'inversion ?

13- Dans le cas du bromométhane, la vitesse de réaction est multipliée par 5000 lorsqu'on remplace le réactif nucléophile H_2O par HO^- . Par contre, le changement de réactif ne modifie pas la vitesse dans le cas du bromure de tertiobutyle, expliquer pourquoi.

14*- A volume constant et à 20°C , on étudie l'action d'une solution alcoolique de soude sur le 1-chloro-2-phénylbutane. On obtient les résultats suivants :

t / min	0	9	27	54	72	135
$[\text{R-Cl}]$	0,107	0,096	0,077	0,054	0,043	0,019

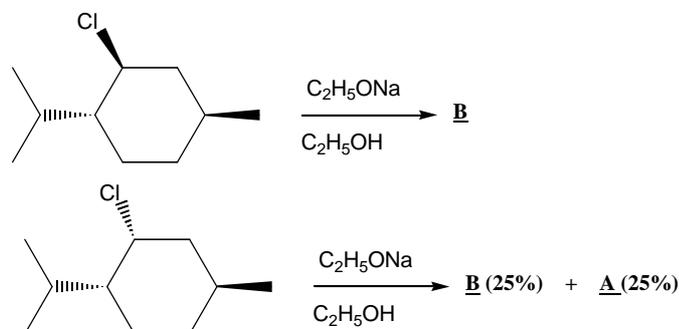
- Quelle est la classe du chloroalcane ?
- Vérifier que l'ordre partiel est 1 par rapport au chloroalcane. En déduire la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.
- En réalité, la réaction conduit à un mélange de deux isomères **A** et **B** dont l'un **A** est un alcool tertiaire. Expliquer ce résultat.
- Le chloroalcane initial de configuration absolue R,R est traité à l'ébullition par une solution molaire de soude. Quels sont les produits obtenus ? Justifier leurs abondances.

15** - Quand on traite du 2-iodooctane optiquement actif par $\text{Na } ^{131}\text{I}$ en grand excès (iode radioactif), il perd son activité optique et l'atome d'iode non radioactif est remplacé par de l'iode radioactif. La vitesse des deux phénomènes dépend de la concentration de l'halogénure et de celle des ions iodure. La racémisation est exactement deux fois plus rapide que la réaction d'échange.

Expliquer ce dernier résultat.

16- Etablir une liste comparative des caractéristiques des réactions **E1** et **E2** : cinétique, stéréochimie, structure des états de transition et des intermédiaires, influence du solvant du groupe partant...

17*- Compléter et expliquer de manière mécanistique les réactions suivantes sachant que les produits **A** et **B** ont pour formule brute $C_{10}H_{18}$.



18- Par action de l'éthanolate de sodium sur le 2-bromo-3-méthylbutane, on a isolé trois composés : deux hydrocarbures **A** et **B** de formules brutes C_5H_{10} et un composé **C** ($C_7H_{16}O$). Donner la formule de **A**, **B** et **C** sachant que l'on a obtenu quatre fois plus de **A** que de **B**.

19*- Traité par une solution aqueuse diluée de soude à température ambiante, le (S)-1-chloro-1-phényléthane **A** donne un produit **B** sans activité optique.

a) Représenter le composé **A** et le produit **B** dans l'espace.

b) Donner le mécanisme et préciser la stéréochimie de la réaction.

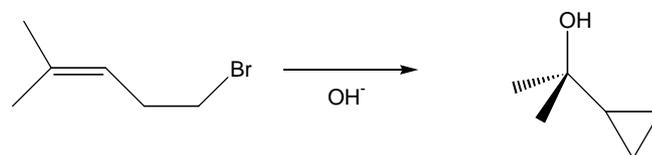
Dans certaines conditions, le (S)-1-chloro-1-phényléthane, traité par le méthanolate de sodium en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77% d'un isomère "S" et 23% d'un isomère "R".

c) Que peut-on en déduire du point de vue du mécanisme de la réaction ? Chiffrer l'importance relative des processus réactionnels impliqués dans cette réaction.

Traité par une solution de potasse dans l'éthanol portée à l'ébullition, le (S)-1-chloro-1-phényléthane donne naissance à un composé **C** de formule brute C_8H_8 .

d) Préciser le mécanisme de la réaction précédente. Quelle est la formule semi-développée du composé **C** ? Connaissez-vous une utilisation industrielle de cette molécule ?

20- Expliquer le chemin réactionnel de la réaction suivante :



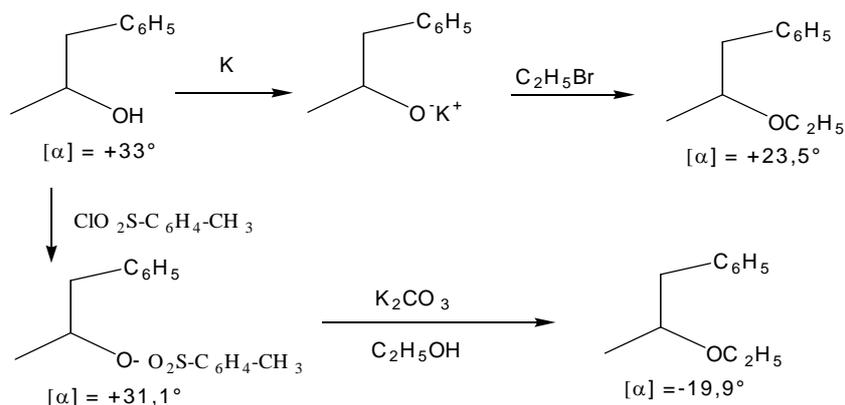
21- Quels sont les produits obtenus lors de réactions d'élimination à partir des composés suivants : a) *trans* 1-chloro-3-méthylcyclopentane ; b) 1-chloro-1-phényléthane (S).

22- En partant du 1-bromobutane, synthétiser :

a) but-1-ène ; b) (E) but-2-ène ; c) (Z) but-2-ène ; d) butyne.

23- Obtient-on l'isomère (Z) ou l'isomère (E) du 3,4-diméthylhex-3-ène lorsque l'on traite le 3-bromo-3,4-diméthylhexane par l'ion méthanolate dans le méthanol à l'ébullition ?

24- Commenter les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques dans les composés suivants en montrant le mécanisme suivi.



Quel est le rôle du carbonate de potassium ?

25- le (2S-3S)-2-chloro-3-phénylbutane est traité par une solution de soude molaire dans le méthanol.

La vitesse de la réaction est d'ordre global 2.

Une chromatographie en phase vapeur permet de séparer deux produits de formules brutes $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

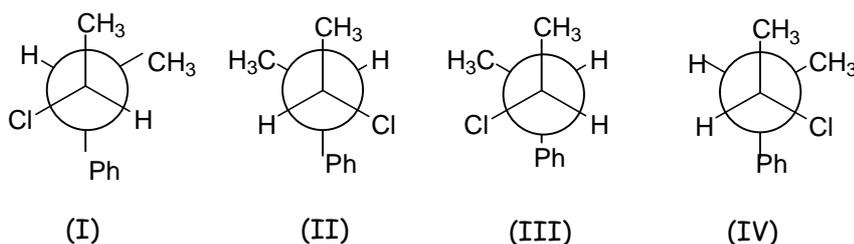
- Ecrire les équations bilan des réactions.
- Prévoir la stéréochimie des produits obtenus.

26- Le 2,3-dibromobutane et l'élimination

- Quel est le nombre de stéréoisomères du 2,3-dibromobutane ?
- Le 2,3-dibromobutane méso, traité par l'ion éthanolate dans l'éthanol, fournit le (E)-2-bromobut-2-ène. L'un des énantiomères précédents, dans les mêmes conditions, conduit au (Z)-2-bromobut-2-ène. Interpréter ces résultats.

27- Le 2-chloro-3-phénylbutane

Ce composé possède 4 stéréoisomères de configuration, notés I, II, III et IV représentés en projection de Newman selon l'axe $\text{C}_2\text{-C}_3$:



- Préciser les configurations absolues de chaque atome de carbone asymétrique en donnant l'ordre de préséance suivant les règles de Kahn, Ingold et Prélog.
- Quelles sont les relations d'énantiométrie et de diastéréoisométrie entre les différents stéréoisomères ?

On traite le stéréoisomère de configuration (2R,3R) noté **A** par de la soude dans un mélange eau-éthanol. En admettant que l'on se trouve dans des conditions d'éliminations E2, on obtient deux alcènes **B1** et **B2**, **B1** étant majoritaire devant **B2**.

- Préciser le mécanisme réactionnel pour l'obtention de **B1**.
- Donner les noms de **B1** et de **B2** en précisant, si nécessaire l'isométrie géométrique Z et E.

28- Etude cinétique de l'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane

On envisage l'étude d'une réaction de S_N1 : l'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane, noté D. La cinétique de la réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductance de la solution en fonction du temps.

On plonge une cellule de conductimétrie dans 100 mL d'une solution aqueuse de 0,01 mole du composé D.

- Justifier le mécanisme S_N1 par la structure du composé D. Ecrire le mécanisme de la réaction. La solution obtenue au bout d'un temps infini présente-t-elle une activité optique ?
- Ecrire l'équation de la réaction en représentant l'halogénoalcane par RBr. Exprimer la vitesse de la réaction en désignant par k la constante de vitesse.

On désigne par : σ la conductivité de la solution à l'instant t ; σ_∞ la conductivité de la solution quand $t \rightarrow \infty$; C_0 la concentration initiale en D et C la concentration initiale en D à l'instant t .

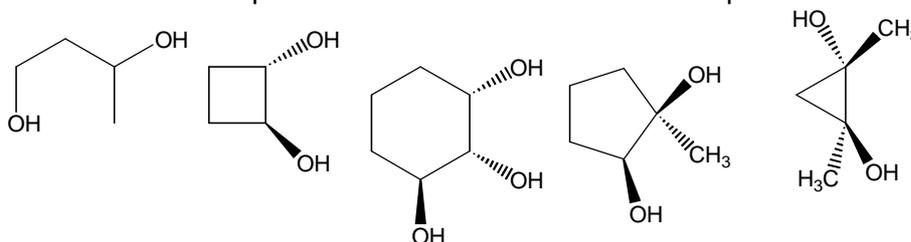
- Exprimer σ et σ_∞ en fonction de C_0 , C , $\lambda_{H^+}^0$ et $\lambda_{Br^-}^0$.
- Montrer que le tracé de $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction du temps permet de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec un ordre 1 par rapport à D.
- Dans les conditions de l'expérience, peut-on différencier une réaction S_N1 d'une réaction S_N2 ?

Liaisons simples carbone-oxygène

1- Nomenclature : préciser les formules semi-développées des composés suivants.

- a) pentan-2-ol ; b) octan-2-ol ; c) 3-méthylhexan-1-ol ; d) 3,3-diméthylheptan-2-ol ; e) butan-1,4-diol ; f) cyclopentanol ; g) (1R,2S)-2-méthylcyclohexanol.

b) Préciser les noms complets en nomenclature UICPA des composés suivants :



2- Ecrire la formule développée des alcools isomères de formule brute $C_4H_{10}O$.

- a) Quelles réactions simples (tube à essais) permettent de les identifier ? Montrer que l'une de ces réactions est une réaction d'oxydoréduction.

L'un de ces composés, **A**, conduit par action de l'acide bromhydrique à **B**. Par déshydratation, **A** donne **C** ; ce dernier, traité par HBr, donne **B**. Par ailleurs, le passage de **A** sur du cuivre réduit, conduit à **D** présentant une fonction carbonyle.

- b) Quelles sont les formules semi-développées de **A**, **B**, **C** et **D** ?

3- Synthèse d'un éther : le 2-méthoxypropane.

- a) Quels sont les produits obtenus lors du traitement acide d'un mélange équimolaire de méthanol et de propan-2-ol ?
 b) Quelle réaction doit-on envisager pour obtenir avec un bon rendement le 2-méthoxypropane ?
 c) Quel est le mécanisme de la réaction ?

4- Le (1R,2R)-2-bromocyclopentanol réagit rapidement avec la soude en donnant un produit inactif, alors que son diastéréoisomère est beau coup moins réactif.

- a) Préciser les formules spatiales des deux diastéréoisomères.
 b) Quel est le produit de la première réaction ?
 c) Expliquer en termes mécanistiques les différences de comportement entre les deux réactifs.

5- Le 2-méthoxyoxacyclopropane (S) traité par l'ion méthanolate dans le méthanol fournit le produit de formule brute $C_4H_{10}O_2$ de configuration (S).

- a) Préciser la formule développée du produit.
 b) Quel mécanisme réactionnel peut-on envisager ?

6- Compléter les réactions suivantes

- a) 2-méthylbutan-1-ol + HBr →
 b) 2-méthylbutan-1-ol + PBr_3 →
 c) 2-méthylbutan-1-ol + $SOCl_2$ →
 d) 5-bromopentan-1-ol + HO^- →
 e) 3-bromobutan-2-ol + HBr →
 f) Préciser les mécanismes réactionnels des réactions a) , d) et e).

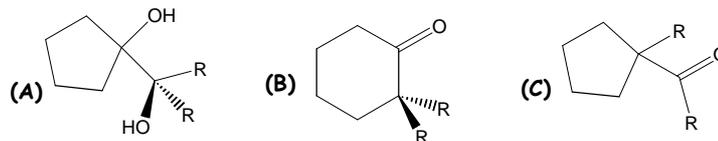
7** - Comment pourrait-on effectuer les transformations suivantes ? (plusieurs étapes peuvent être nécessaires).

- a) 2-méthylcyclopentanol \longrightarrow 1-méthylcyclopentanol
 b) 1-méthylcyclopentanol \longrightarrow 2-méthylcyclopentanol.

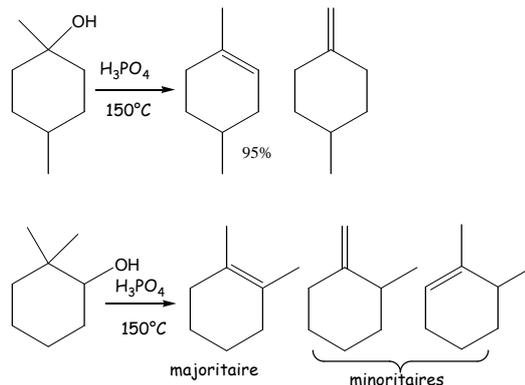
8* - Une tentative de préparation du tertiobutyléthène, par chauffage du 3,3-diméthylbutan-2-ol avec de l'acide sulfurique, a fourni un hydrocarbure symétrique de formule C_6H_{12} .

- a) Quelle est la formule semi-développée du tertiobutyléthène ? Quel est son nom en nomenclature UICPA ?
 b) Quelle est la formule semi-développée du produit obtenu ? Préciser le mécanisme de sa formation.

9** - Le composé A ($R = C_2H_5$), par traitement acide donne B et C. Indiquer toutes les étapes de ces transformations. Si $R = C_6H_5$, A donne seulement B. Expliquer pourquoi.

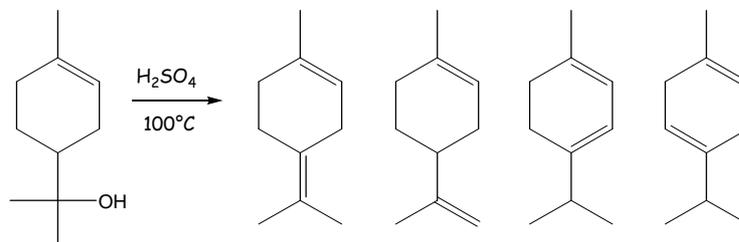


10 - Ecrire, étape par étape, les mécanismes expliquant la formation de chaque produit ainsi que leurs pourcentages respectifs.



11 - L' α -terpinéol est un alcool terpénique insaturé isolé de l'huile essentielle du pin maritime. Sa déshydratation en milieu acide conduit à un mélange complexe d'alcènes.

Quels sont les réarrangements de carbocations responsables de la formation des différents alcènes ?



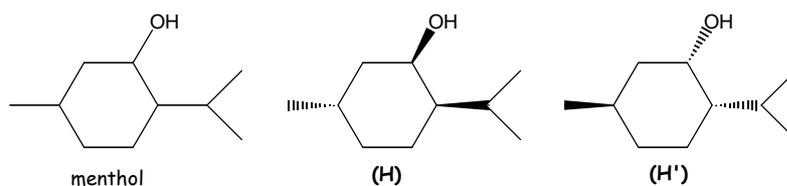
12 - La réaction du glycérol ou propan-1,2,3-triol avec l'acide chlorhydrique concentré donne un dérivé trichloré **A**. Traité par la soude, **A** donne naissance à un dérivé dichloré **B** ne présentant pas d'isomérisation géométrique.

On fait subir à **B** les réactions suivantes : l'addition de HCl donne **C**, isomère de **A** ; par addition d'eau en présence d'acide sulfurique, il se forme un composé instable qui conduit à un composé carbonyle **D**.

- Quels sont les composés **A**, **B**, **C** et **D** ?
- Donner une interprétation des réactions **A** → **B** et **B** → **C**.

13- Etude du menthol

La formule semi-développée du menthol est précisée sur le schéma suivant, ainsi que les formules d'un couple (**H** et **H'**) de stéréoisomères.



- Quel est le nombre de stéréoisomères du menthol ?
- Dessiner **H** en perspective dans sa conformation la plus stable. Justifier. Quelle relation existe-t-il entre **H** et **H'** ?

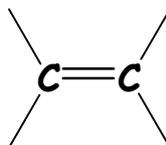
On transforme l'alcool **H** en dérivé halogéné par une S_N2 catalysée en milieu acide : on obtient le composé **I**.

- Ecrire le mécanisme de la réaction d'obtention de **I**.
- Lorsque la réaction est effectuée sur un cyclohexanol, quelle doit être la position du groupe hydroxyle (axiale ou équatoriale) pour que la réaction puisse se produire ? Justifier à l'aide d'un dessin en perspective dans lequel le cyclohexanol est en conformation chaise.
- Dessiner la formule semi-développée de **I** en utilisant la même représentation spatiale que pour **H** et **H'**.
- On réalise une élimination sur **I** dans des conditions telles qu'elle soit bimoléculaire. On obtient un seul alcène. Expliquer ce résultat et donner la formule semi-développée de l'alcène.
- Qu'obtiendrait-on dans des conditions d'élimination $E1$?

14- Synthèses par substitutions nucléophiles

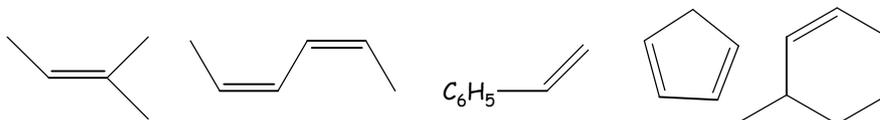
- Le cis-1,3-dichlorocyclopentane subit une double substitution bimoléculaire en présence de soude. Quel produit obtient-on ?
- Le phénol en milieu aqueux basique est opposé au bromure de méthyle. Qu'obtient-on ?
- Le bromure de benzyle réagit avec l'ion méthanolate dans le méthanol à froid. Quel est le produit obtenu ?
- Le chlorure de propyle réagit avec l'ion éthanolate dans l'acide acétique. Quel est le produit obtenu ?
- Pour chaque réaction, on précisera le substrat carboné, le réactif nucléophile, le mécanisme de la réaction.

La double liaison



1- Nomenclature :

a) Donner les noms en nomenclature UICPA des hydrocarbures suivants :



b) Quelles sont les formules semi-développées des composés suivants :

b₁) 3-méthylcyclohexène ; b₂) (E)-hept-3-ène ; b₃) *trans*-1-éthyl-2-méthylcyclopent-1-ène ; b₄) 4-cyclopentylbut-1-ène ; b₅) 3-butylhept-2-ène ; b₆) (4E)-2,4-diméthylhexa-1,4-diène.

2- Sans tenir compte de l'isomérisation Z / E, il existe treize isomères acycliques de formule brute C₆H₁₂.

- Donner les formules semi-développées et les noms de ces isomères.
- Quatre d'entre eux possèdent des isomères Z / E ; écrire ces différentes formules.
- Un des alcènes possède un carbone asymétrique : donner les formules des deux énantiomères.

3- La bromation d'un alcène fournit un produit dans lequel le pourcentage massique de brome est égal à 62%. L'addition de HBr sur cet alcène fournit un bromoalcane tertiaire. Quelle est la formule développée de cet alcène ?

4- Pourquoi utilise-t-on des halogénures d'hydrogène gazeux au lieu de leur solution aqueuse lors de la préparation des halogénoalcanes à partir des alcènes ?

5- Préciser les produits de l'addition de HBr(g) sur les alcènes suivants :

- propène ; (E)-but-2-ène ; méthylbut-2-ène ; (E)-2,3-diméthylpent-2-ène ; éthylcyclohexène
- Préciser la stéréochimie et le nom des produits.

6- Classer les alcènes suivants par ordre de réactivité croissante lors de l'addition de HBr(g) : éthène ; propène ; but-2-ène ; 2-méthylpropène.

7- Quels sont les produits obtenus lors de l'addition de HBr(g) sur le 3-méthylbut-1-ène ?

8- Préciser le nom, la stéréochimie des produits obtenus lors des réactions suivantes : on précisera à chaque fois le ou les intermédiaires réactionnels.

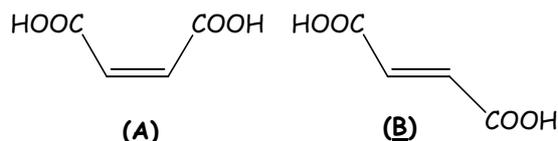
- (Z)-but-2-ène + Br₂ (CCl₄) →
- (E)-but-2-ène + Br₂ (CCl₄) →
- (E)-but-2-ène + HBr →
- 2-méthylbut-2-ène + H₂O (H₂SO₄) →
- 2-méthylbut-2-ène + ICl →
- 2-méthylbut-2-ène + Br₂ (CCl₄) →
- Méthylcyclohexène + Br₂ (CCl₄) →
- Méthylcyclohexène + ICl (CCl₄) →

9- Indiquer la structure, la stéréochimie, le nom des produits obtenus par addition de Br_2 , HBr , ICl sur le styrène et sur le (Z)-3-méthylpent-2-ène.

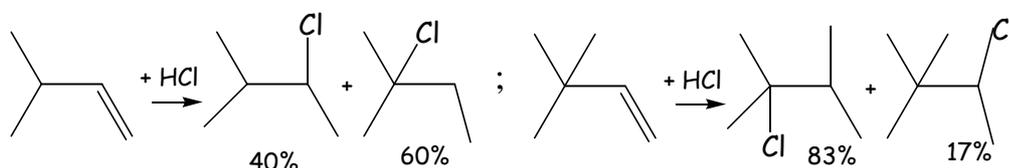
10*- Le chauffage du 2-méthylpropène dans l'acide sulfurique concentré à 70°C provoque la formation de deux alcènes isomères C_8H_{16} .

Suggérer un mécanisme sachant que le produit majoritaire est le moins substitué.

11- On effectue l'addition du dibrome respectivement sur les acides maléique A et fumarique B. Donner le nombre de stéréoisomères obtenus dans les deux cas. Quelle est l'activité optique de chaque solution et de chaque stéréoisomère ?



12- Expliquer et justifier les résultats expérimentaux suivants : le nitrométhane est utilisé comme solvant.



13- Cyclohexanes et cyclohexènes substitués:

A est le 3-méthylcyclohex-1-ène. **A₁** est le stéréoisomère de configuration "R".

L'addition de Br_2 sur **A₁** conduit à deux stéréoisomères **B₁** et **B₂** du composé **B**. Dans **B₁**, il existe une conformation **B₁₁** où tous les substituants du cycle sont en position équatoriale.

L'action de la potasse alcoolique sur **B₂**, à température élevée, conduit, entre autres produits, à un stéréoisomère **C₁** du 3-bromo-1-méthylcyclohex-1-ène **C**, tandis que la même réaction sur **B₁** conduit, entre autres produits, à un stéréoisomère **D₁** du 3-bromo-4-méthylcyclohex-1-ène **D**.

L'action de la soude aqueuse à température ambiante sur **C₁** conduit à un mélange de **E₁** et **E₂** deux stéréoisomères du composé **E** de formule $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ et à un mélange de deux alcools tertiaires énantiomères **F₁** et **F₂** également de formule $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.

- Représenter **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **F**.
- Représenter **A₁**, **B₁**, **B₂**, **C₁** et **D₁** (Le cycle à 6 carbones sera représenté dans le plan de la feuille). **B₁** et **B₂** sont-ils énantiomères ? Représenter **B₁₁**.
- Donner le mécanisme de la réaction **A₁** \rightarrow **B₁** + **B₂**. Cette réaction est-elle stéréosélective (on justifiera la réponse) ?
- Donner le mécanisme de la réaction **B₂** \rightarrow **C₁**. Quel autre produit **G₁** isomère de **C** peut-on également obtenir ? Quelle relation y a-t-il entre **G₁** et **D₁** ?
- Pourquoi **B₁** ne peut-il pas conduire à **C** ?
- Quel est le type du mécanisme de la réaction **C₁** \rightarrow **E** (on ne demande pas d'expliquer celui-ci) ? Justifier. Expliquer la formation de **F₁** et **F₂**.

Organomagnésiens mixtes

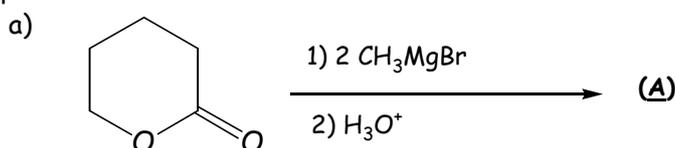
1- Rappeler les conditions expérimentales de préparation d'un organomagnésien mixte. Quel est le rôle de l'éthoxyéthane ? Pourquoi utilise-t-on quelquefois du dioxane ou du THF ? Pourquoi effectue-t-on un balayage de diazote au dessus du milieu réactionnel ? Quelle est la condition d'utilisation de la verrerie ?

2- Préparer, à l'aide d'une synthèse magnésienne, les composés suivants :

- le tertiobutanol
- le pentan-2-ol
- le 3-phénylpentan-3-ol
- l'hexan-1-ol
- l'acide butanoïque.

Plusieurs possibilités existent pour chaque composé.

3- Compléter les réactions suivantes :



- Bromobenzène + Mg (dans Et_2O) \rightarrow **B**
- B** + éthanal puis hydrolyse acide \rightarrow **C**
- C** + HBr \rightarrow **D** ; **D** + Mg (dans Et_2O) \rightarrow **E**
- E** + oxyde d'éthylène puis hydrolyse acide \rightarrow **F**
- F** + HBr \rightarrow **G** ; **G** + Mg (dans Et_2O) \rightarrow **H**
- H** + CO_2 puis hydrolyse acide \rightarrow **J**.

4- Préciser les formules des composés obtenus par action des réactifs suivants sur le bromure d'éthylmagnésium :

- eau ; b) ammoniac NH_3 puis hydrolyse acide ; c) PCl_3 ; d) propyne ; e) éthanol ; f) bromoéthane ; g) cyclopentadiène puis réaction avec FeCl_2 .

5*- La première synthèse industrielle du 2-phényléthanol, utilisé en parfumerie pour son odeur de rose, a été réalisée en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le 2-chloroéthanol.

- Préciser le mécanisme de la réaction. Pourquoi faut-il utiliser deux équivalents d'organomagnésien ?

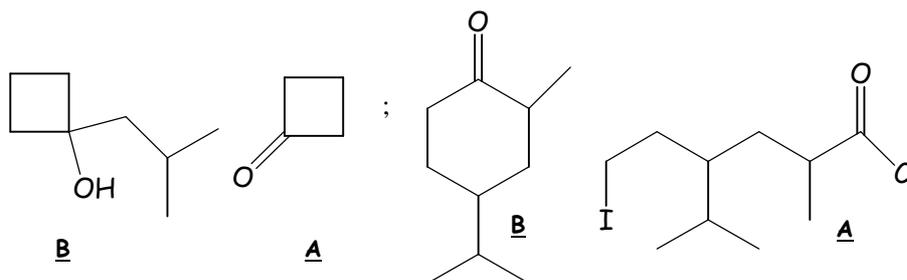
On fait réagir du bromure d'éthylmagnésium sur la pent-3-ène-2-one. Après hydrolyse, on obtient un mélange renfermant 75% de 4-méthylhexan-2-one et 25% d'un produit isomère.

- Donner la formule semi-développée du produit minoritaire.
- Expliquer la formation des deux produits.

6**- La réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur l'orthobromobenzonitrile fournit après hydrolyse **A** ($\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$). Le traitement de **A** par l'amidure de sodium conduit à **B** ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$).

Préciser les formules semi-développées de **A** et de **B** en précisant les différents mécanismes réactionnels.

7- Proposer une synthèse de **B** à partir de **A** :



8- Synthèse d'une phéromone

Nous proposons dans cet exercice la synthèse de la phéromone de marquage de piste du termite du Saintonge. Ce composé **I** de formule brute $C_{12}H_{20}O$ est synthétisé grâce aux réactions suivantes.

Aucune connaissance des propriétés des triples liaisons n'est nécessaire pour résoudre l'exercice. Seul le caractère acide de l'hydrogène $H-C\equiv C-R$ sera utilisé.

- Le 3-bromoprop-1-ène est traité par le magnésium dans l'éther, puis le produit **A** est opposé au butanal. L'hydrolyse du milieu réactionnel en milieu acide conduit à la formation de **B** dont le traitement par $SOCl_2$ conduit à **C**.
- Rappeler les conditions expérimentales de préparation d'un organomagnésien.
- Donner le mécanisme de la réaction **A** + butanal \rightarrow .
- Préciser le nom et la formule semi-développée de **B** et de **C**.

Le composé **C** est ensuite traité par une solution de potasse alcoolique à reflux. On obtient ainsi un mélange de produits majoritaires **D** et **D'** (correspondant aux insaturations séparés par un simple liaison).

- A quel type de réaction peut-on s'attendre compte tenu des conditions expérimentales ? Justifier.
- Préciser le mécanisme de la réaction, les formules semi-développées des produits **D** et **D'**.
- Quelle est la relation de stéréoisomérisie liant **D** et **D'** ?

Les composés **D** et **D'** ne sont pas séparés. On les soumet à l'action du bromure de méthylmagnésium. La réaction conduit à **E** et **E'** et fournit un dégagement gazeux.

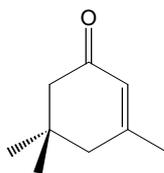
- Donner l'équation bilan de la réaction précédente. Quelle est la nature de cette réaction ?
- Quel est le gaz qui se dégage ?

Les composés **E** et **E'** ne sont pas séparés. On les traite par le 3-bromoprop-1-yne : on obtient ainsi **F** et **F'**. Ces deux composés sont ensuite traités par du bromure d'éthylmagnésium : on obtient ainsi **G** et **G'** ainsi qu'un dégagement gazeux. Puis **G** et **G'** sont traités par l'oxyde d'éthylène et le milieu réactionnel est hydrolysé en milieu acide. On obtient alors les composés **H** et **H'** dont l'hydrogénation partielle sur palladium empoisonné permet seulement de transformer la triple liaison en double liaison de configuration Z.

- Préciser le mécanisme de la réaction permettant de transformer **E** et **E'** en **F** et **F'**.
- Quel est le gaz qui se dégage dans la seconde étape ?
- Quel est le nombre total de stéréoisomères obtenus après hydrogénation partielle de la triple liaison ? La phéromone **I** correspond au produit (3Z,6Z,8E), dessiner sa formule développée.

9- Action d'un organomagnésien sur un alcène conjugué

On s'intéresse à la molécule **A** suivante :



- Nommer la molécule **A** en utilisant la nomenclature systématique.
- Quels sont les groupements fonctionnels que vous reconnaissez dans **A**. La molécule **A** est-elle chirale ?

On prépare une solution de bromure de 1-butylmagnésium.

- Décrire le mode opératoire à suivre pour cette préparation et représenter le montage nécessaire, Préciser les réactifs, le solvant ainsi que les précautions à prendre pour réussir cette préparation. Donner l'équation bilan de la réaction.

On ajoute ensuite goutte à goutte une solution de **A** dans le même solvant (un équivalent par rapport à l'organomagnésien préparé). Après la fin de l'addition, on chauffe à reflux pendant trente minutes. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé par une solution concentré d'acide chlorhydrique. Il se forme initialement un produit organique **B** dont la déshydrochloration conduit à un mélange de cinq composés isomères **C**₁ à **C**₅ de formule brute C₁₃H₂₂. Ceux-ci sont obtenus après extraction, séchage de la phase organique, évaporation du solvant et distillation du résidu sous pression réduite.

- Avec quel dispositif peut-on réaliser une addition goutte à goutte ?
- Représenter le produit de réaction avant l'hydrolyse acide et préciser le mécanisme de sa formation.
- Donner la structure de **B**, quel est l'intermédiaire réactionnel qui se forme lors de la réaction d'élimination ? Ecrire les formes mésomères possibles. En déduire la structure de tous les isomères **C**_i. On détaillera la formation de chaque isomère à partir de l'intermédiaire réactionnel précédent.

On fait réagir un autre magnésien RMgBr avec le composé **A** dans les mêmes conditions que celles utilisées avec le bromure de 1-butylmagnésium. On obtient dans ce cas, après le même traitement que précédemment, uniquement deux hydrocarbures isomères **D**₁ et **D**₂.

- Quel est le nom du bromoalcane R-Br utilisé ?

10- Réaction d'un organomagnésien sur une cétone conjuguée

Un bromoalcane **C** traitée par de la potasse alcoolique à 78 °C conduit au méthylpropène. Par ailleurs, l'étude cinétique de l'action du cyanure de sodium NaCN sur **C** montre que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration en ions cyanure.

- Que peut-on déduire pour le mécanisme de la réaction avec les ions cyanure : nature, molécularité, produit obtenu ?
- Quelle est la formule semi-développée de **C** ? Préciser sa nomenclature.

Le bromoalcane **C** est traité par le magnésium dans l'oxyde de diéthyle anhydre.

- Identifier le produit **D** de la réaction.
- Faire un schéma de principe du montage expérimental utilisé dans cette réaction.
- Pourquoi le solvant doit-il être anhydre ?

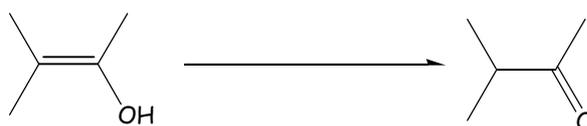
La 3-bromocyclohexanone subit une réaction de déshydrobromation avec formation de deux énone (molécules possédant une liaison C=C et une liaison C=O) isomères **E** et **E'** de formule brute C_6H_8O .

- Proposer les formules semi-développées planes de ces deux isomères.
- Quel est l'énone majoritaire ? Justifier sa formation.
- Lors de cette réaction, il se forme aussi une substance **E''** de formule brute $C_6H_{10}O_2$. Proposer le mécanisme de sa formation et donner sa formule semi-développée.

On s'intéresse à l'énone majoritaire **E**.

- Proposer les formes mésomères de cette énone en précisant la position des charges partielles δ^+ et δ^- sur les différents atomes.
- On fait réagir sur l'énone **E** l'organomagnésien **D** : il y a formation de deux produits organiques **F** et **F'** dont l'hydrolyse en milieu acide conduit à la formation de deux substances **G** et **G'** de même masse molaire (154 g mol^{-1}). Quelles sont les formules semi-développées de ces deux substances **G** et **G'** ?

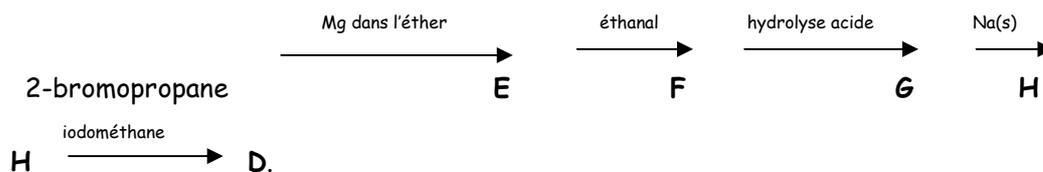
On rappelle qu'un énoï est en équilibre fortement déplacé vers la droite avec la cétone correspondante :



- Par quels tests analytiques simples pourriez-vous caractériser la présence des deux substances dans le mélange ?

11- Un composé de formule brute C_4H_7NO est traité par une quantité stœchiométrique de bromure de méthylmagnésium. Aucun dégagement de méthane ne se produit et après une hydrolyse totale en présence d'acide chlorhydrique en excès, on isole un composé **A**. Ce dernier traité à nouveau mole à mole par le bromure de méthylmagnésium conduit après hydrolyse à **B** ($C_6H_{14}O_2$). **B** est déshydraté en **C**, puis **C** est hydrogéné en **D**.

Par ailleurs, **D** peut être obtenu de la façon suivante :



- Déterminer les formules semi-développées des composés **E**, **F**, **G**, **H** et **D**.
- Interpréter la suite des réactions se produisant sur le composé C_4H_7NO et conduisant à la formation de **D**.