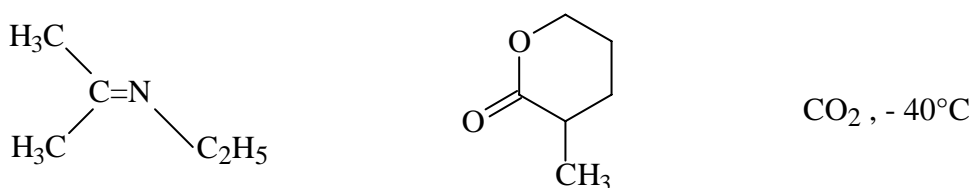
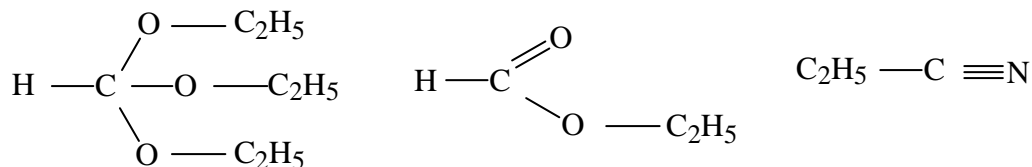


# ORGANOMETALLIQUES

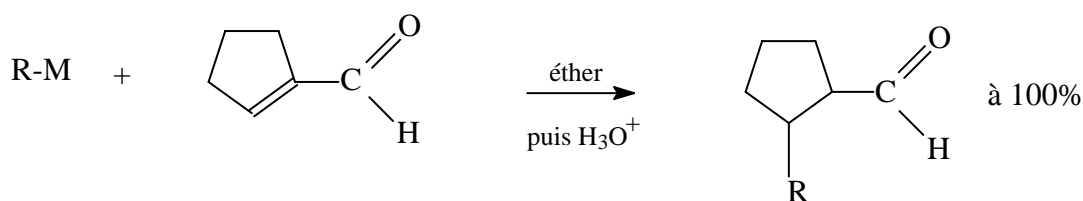
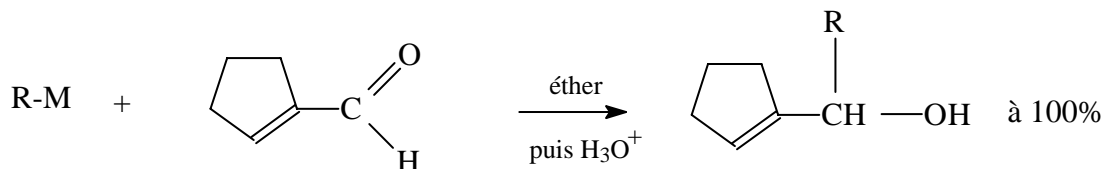
## Exercice n°1

Donner le mécanisme et le produit final lors de l'action du chlorure de méthylmagnésium sur les composés suivants :



## Exercice n°2

Quel organométallique, symbolisé ici par R-M, doit-on utiliser pour effectuer les transformations suivantes ?



## Exercice n°3

Indiquer comment, par synthèse magnésienne avec  $\text{CH}_3\text{-MgBr}$ , on peut passer de l'acide 4-hydroxypentanoïque au 2-méthylhexane-2,5-diol, sachant que l'acide initial est d'abord transformé par chauffage en un composé dont la masse molaire est  $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

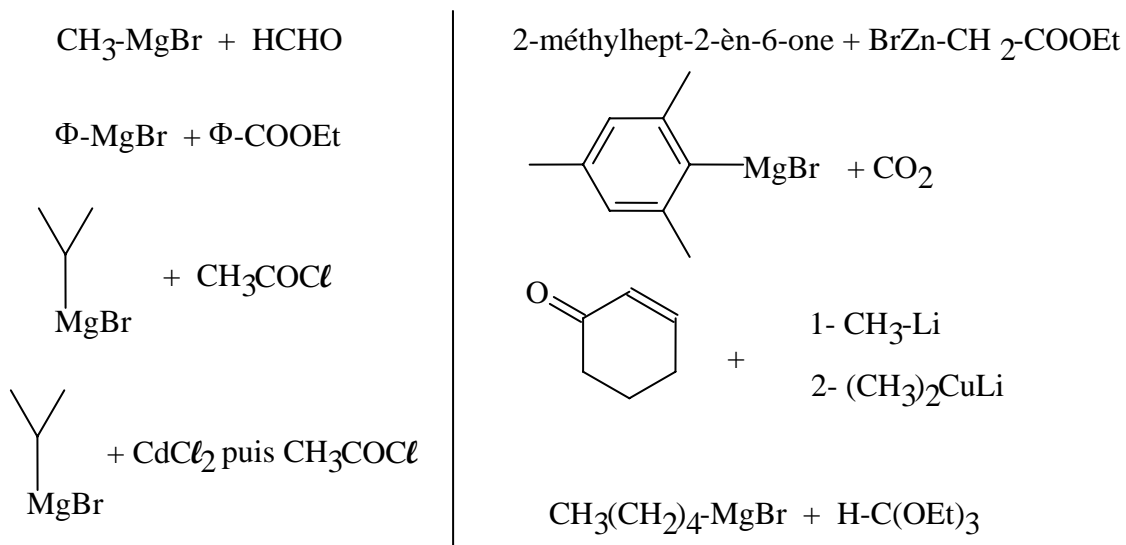
## Exercice n°4

Donner le produit final (après hydrolyse) de l'action du bromure de méthylmagnésium sur :

- |                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| a- l'acide éthanoïque  | b- le propyne        |
| c- le 1,2-époxypropane | d- le propanenitrile |

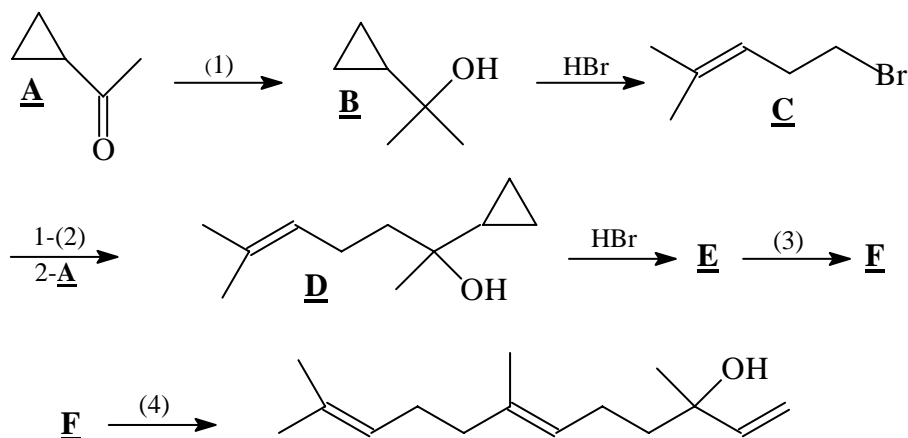
### Exercice n°5

Donner le produit formé par les réactions ci-dessous suivies d'une hydrolyse acide :



### Exercice n°6

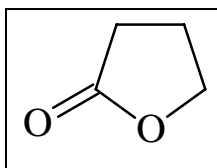
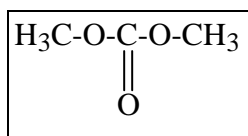
Identifier **E** et **F** ; mécanisme et réactifs des différentes étapes :



### Exercice n°7

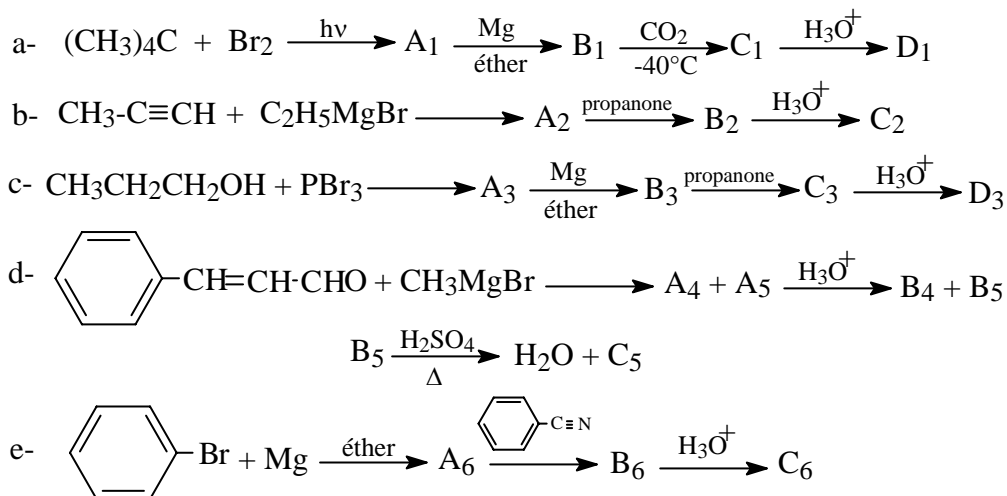
Donner le produit final (après hydrolyse) de l'action du bromure de phénylmagnésium en excès sur :

- a- le benzoate de méthyle    b- l'éthanoate de phényle  
c- le carbonate de diméthyle    d- une lactone



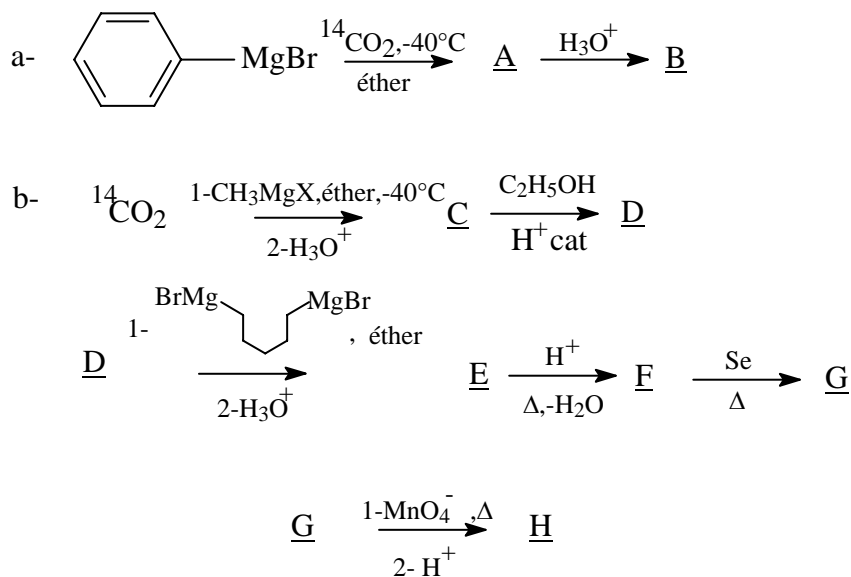
### Exercice n°8

Compléter les réactions suivantes :



### Exercice n°9

Synthèses d'isotopomères à l'aide de dioxyde de carbone marqué au carbone 14 :  $^{14}\text{CO}_2$ .  
Compléter les réactions :



### Exercice n°10

Proposer, à partir de l'éthène comme seul réactif organique, et de tout réactif minéral nécessaire, une synthèse de :

- a- acide propanoïque
- b- butan-1-ol
- c- pentan-3-one

### Exercice n°11

Comment préparer, en une ou plusieurs étapes, à partir du bromure de phénylmagnésium et de réactifs organiques ou minéraux courants de :

- a- 1-phénylpropan-2-one      b- acide 2-phényléthanoïque  
c- 1,1-diphényléthanol      d- 1,2-diphényléthanol

### Exercice n°12

a- le 1-chlorocyclohexane, traité par la soude, donne deux produits organiques **C** et **D**, dont l'un d'entre eux, **D**, est un hydrocarbure qui peut réagir sur le dibrome.

b- le 1-chlorocyclohexane réagit avec le magnésium dans l'éther ; la solution résultante est traitée, soit par **C**, soit par **D**, soit par du diiode.

Écrire les réactions éventuelles et les produits obtenus.

c- le composé **E** obtenu par réaction avec le diiode est traité par le cyanure de potassium pour donner un composé **F** qui est traité ensuite par la solution magnésienne précédente pour conduire, après hydrolyse acide, au composé **G**. Écrire les réactions en donnant les formules de **E**, **F** et **G**.

### Exercice n°13

Le traitement de la 6-méthylhept-5-én-2-one par l'acide chlorhydrique conduit au composé **A**

1- Quelle est la formule développée de **A** ?

On transforme totalement **A** en un organomagnésien **B**, en utilisant une quantité stoechiométrique de Mg. Par chauffage à reflux, on provoque diverses réactions.

Après hydrolyse et extraction on isole par distillation fractionnée trois composés **C**, **D** et **E**.

2- **C** présente une bande d'absorption intense en infra-rouge à  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Sa masse molaire est  $128\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Indiquer sa structure et son mode de formation.

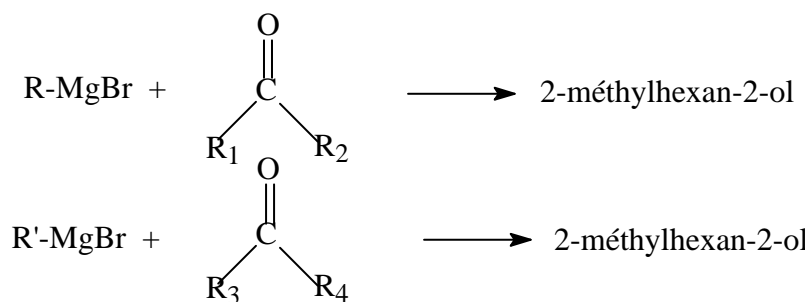
3- **D**, chauffé en milieu acide, conduit au 1,5,5-triméthyl cyclopentène. Quelle est la structure de **D**? Justifier sa formation.

4- **E**, chauffé en milieu acide, forme **F** dont l'ozonolyse réductrice conduit à la 3,3-diméthyl-octane-2,7-dione et au 4-méthylpentanal. Expliquer ces réactions et donner la structure de **E**.

Donner les formules développées de **C**, **D** et **E** et expliquer leur formation.


### Exercice n°14

Identifier R, R', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> dans les réactions suivantes :



### Exercice n°15

On réalise une solution magnésienne à partir du 1-iodopentane. On utilise 15,0 mL de 1-iodopentane et du magnésium en léger excès. Le solvant est l'éther. Le volume final de la solution est 112 mL.

 *Données* :  $\rho(1\text{-iodopentane})=1,52\text{g.mL}^{-1}$  ;  $M(\text{I})=127\text{ g.mol}^{-1}$

- 1- Quelle serait la concentration en organomagnésien, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , si la réaction de l'iodopentane et du magnésium était totale?
- 2- On prélève 10,0 mL de la solution magnésienne que l'on hydrolyse par 100,0 mL d'une solution aqueuse à  $0,20\text{ mol.L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique. Il faut 11,3 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $1\text{ mol.L}^{-1}$  pour titrer l'acide n'ayant pas réagit.
  - a- Donner les réactions qui interviennent dans ce titrage.
  - b- Calculer la concentration de l'organomagnésien et le rendement de la préparation.
- 3- On fait réagir 10,0 mL de la solution magnésienne du 1- avec 10,0 mL de solution de diiode à  $1\text{ mol.L}^{-1}$  dans le toluène. Le diiode qui n'a pas réagit est dosé par une solution de thiosulfate de sodium : il en faut 25,7 mL à  $0,20\text{ mol.L}^{-1}$  pour atteindre l'équivalence.
  - a- Écrire les équations des réactions qui interviennent dans ce titrage.
  - b- Pourquoi n'a-t-on pas pris une solution aqueuse d'iode ?
  - c- Calculer la concentration en organomagnésien et le rendement de la préparation ; justifier la différence avec les résultats du 2- .

---

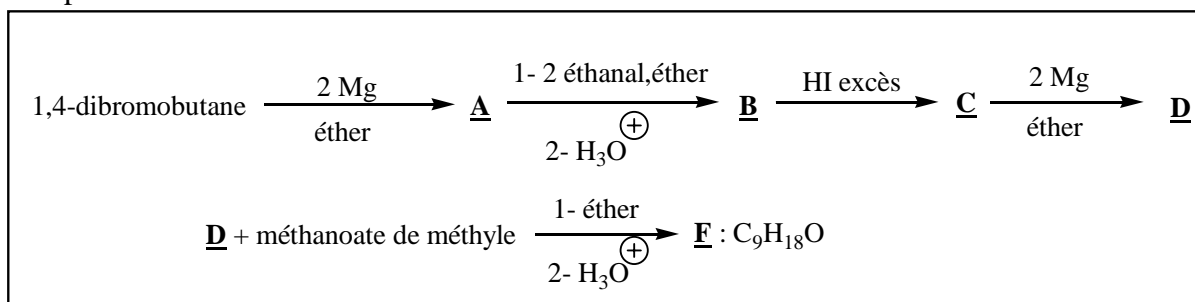
### Exercice n°16

Dans les réactions suivantes donner la nature du réactif qui permettra d'obtenir le produit final après hydrolyse :

- |  |   |
|--|---|
| a- Et-MgBr $\rightarrow$ pentan-3-ol                   | d- Pr-MgBr $\rightarrow$ pentan-1-ol                  |
| b- Ph-MgBr $\rightarrow$ 1-phénylpropan-1-one          | e- $\text{CO}_2 \rightarrow$ acide 2-phényléthanoïque |
| c- Me-MgBr $\rightarrow$ 2-méthylbutan-2-ol + méthanol | f- Me-MgBr $\rightarrow$ diméthyltertiobutylamine     |
-

### Exercice n°17

Compléter la suite de réactions :



### Exercice n°18

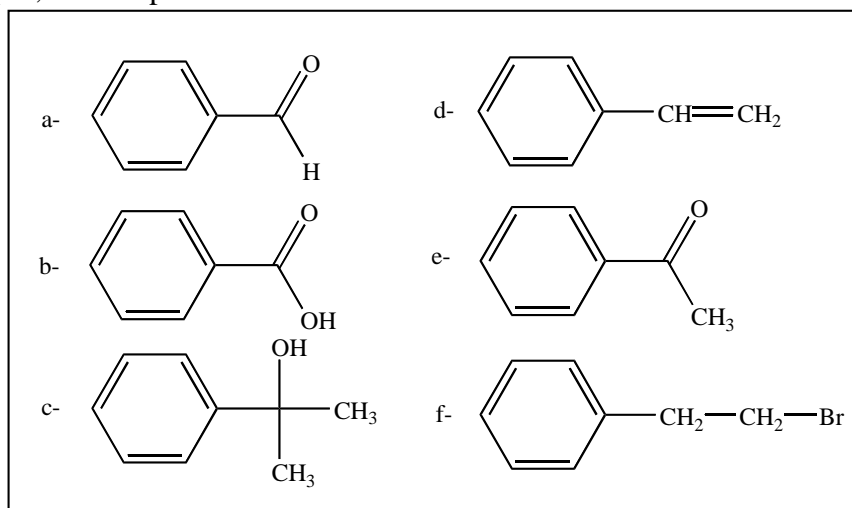
Une cétone  $\text{R}_1\text{-CO-R}_2$ , a pour masse molaire  $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'analyse élémentaire pondérale donne les résultats suivants : 72% de carbone et 12% d'hydrogène.

Traitée par l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre, puis par hydrolyse acide, cette cétone fournit un alcool dédoublable en énantiomères.

Quelle est la formule de cette cétone ?

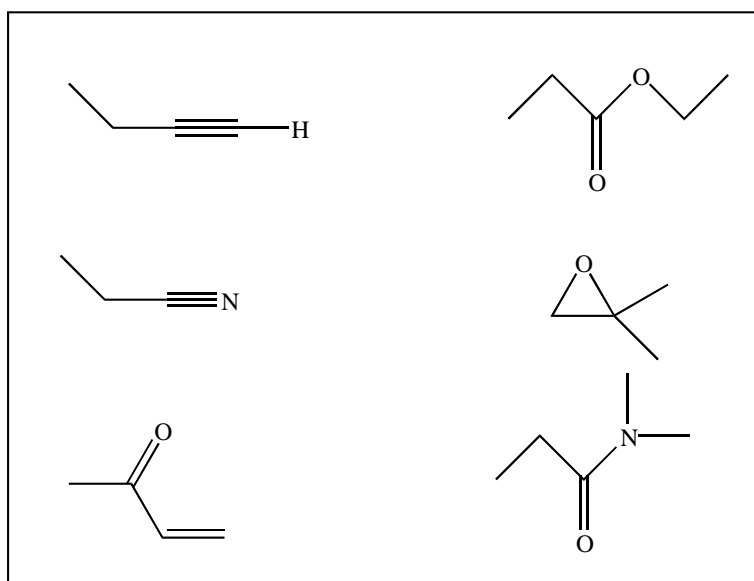
### Exercice n°19

Indiquer comment on peut préparer, à partir du bromure de phénylmagnésium, en une ou plusieurs étapes, les composés suivants :



### Exercice n°20

Donner le détail de l'action de  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  suivie d'hydrolyse sur les composés suivants :



---

### Exercice n°21

- 1- Une mole d'un composé **A** est traitée par une mole de bromure d'éthylmagnésium. Après hydrolyse acide on obtient 25% d'un produit **B1** et 75% d'un produit **B2**.
  - 1-1- **B1** se déshydrate facilement en milieu acide et peut conduire à un mélange **C** de trois composés **C1**, **C2** et **C3**.
  - 1-2- **C1** et **C2** sont des produits normalement attendus, dont un mélange équimolaire donne par ozonolyse réductrice les composés suivants : méthanal, éthanal, 2-oxopropanal, 2-oxobutanal.
  - 1-3- **B2** réagit sur un excès de bromure d'éthylmagnésium et conduit après hydrolyse à un composé **E** qui se déshydrate facilement en milieu acide pour donner un mélange **F** dont l'hydrogénation catalytique en présence de Ni de Raney conduit à un carbure **G**, symétrique, possédant deux carbones asymétriques et de formule  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .
  - 2- On demande de déterminer les composés **A**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2**, **E**, **F** et **G** et d'expliquer les réactions (nomenclature systématique).
  - 3- De **C1** et **C2**, quel est le produit prédominant ? Pourquoi ?
  - 4- **C3** est obtenu après réarrangement interne lors de la déshydratation. Expliquer sa formation.
-

### Exercice n°22

1- On désire transformer totalement la 4-bromobutan-2-one en un composé organomagnésien en utilisant une quantité stoechiométrique de magnésium. Par chauffage à reflux de l'éther jusqu'à disparition du métal, on provoque diverses réactions.

Après hydrolyse et extraction, on isole trois composés **B**, **C** et de la butanone **D**.

**B** est un composé bifonctionnel, **C** et **D** sont isomères.

Après déshydratation du composé **B**, on réalise une ozonolyse réductrice qui conduit au 3-oxo butanal ainsi qu'à la butanone.

Préciser les conditions opératoires de l'ozonolyse réductrice.

Donner les formules des composés **B**, **C** et **D**.

---

### Exercice n°23

2- On réalise une hydrogénation partielle sur l'éthyne puis on ajoute du bromure d'hydrogène sur le produit obtenu. On isole **E**. Donner la structure de **E**.

3- L'action de la butènone sur le magnésien issu de **E** conduit, après hydrolyse, à une cétone **F** et à un autre produit organique **G**.

Donner les formules de **F** et **G** ainsi que les mécanismes conduisant à leur formation.

4- L'action de l'acide bromhydrique sur **G** conduit à deux isomères de position **H** et **H'** de formule brute  $C_6H_{11}Br$ .

Quels sont les sites de la molécule qui peuvent être, *à priori*, attaqués ?

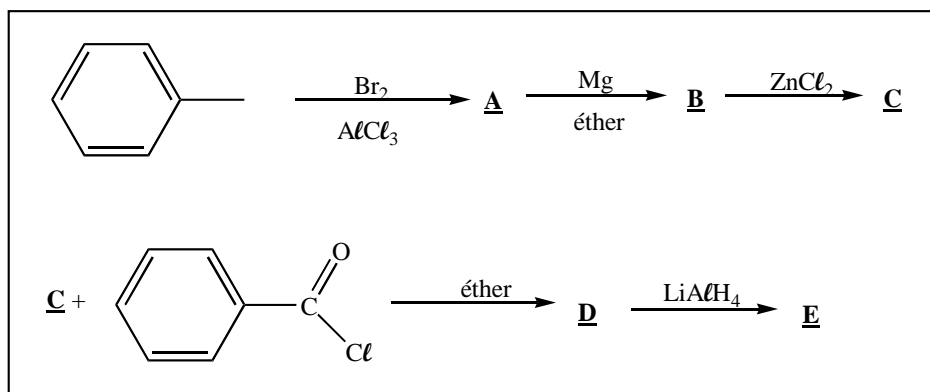
Quel est le site le plus réactif ? (justifier)

Proposer alors un mécanisme rendant compte de l'obtention de **H** et **H'**.

---

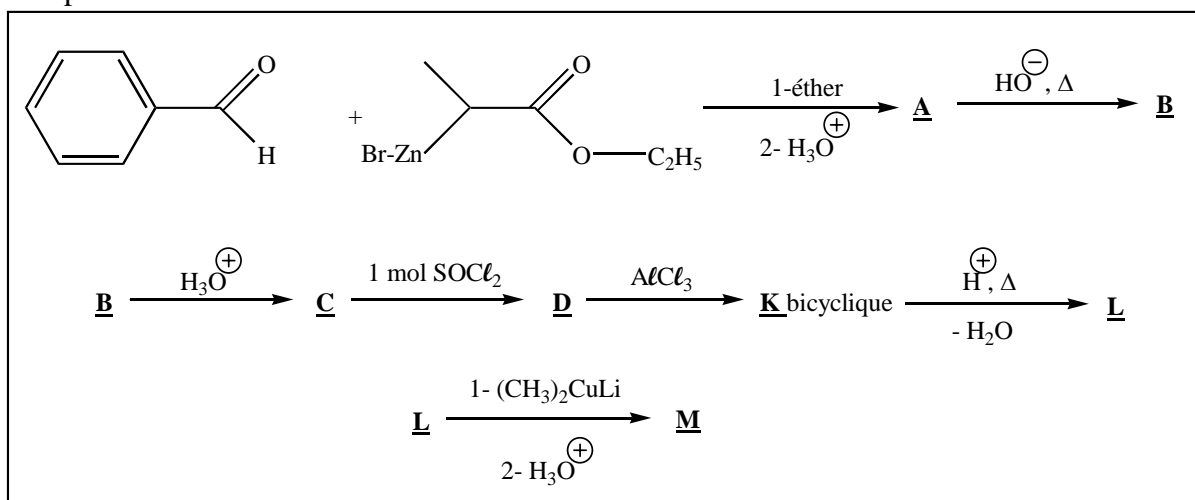
### Exercice n°24

Compléter le schéma réactionnel suivant :



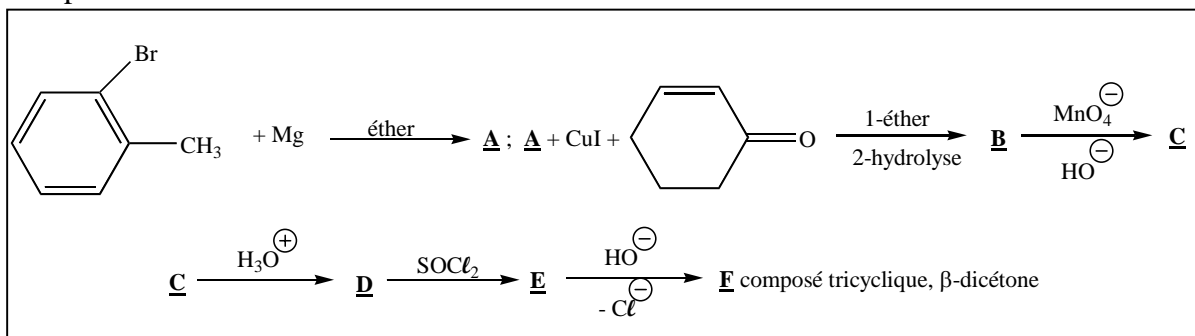
### Exercice n°25

Compléter les réactions suivantes :



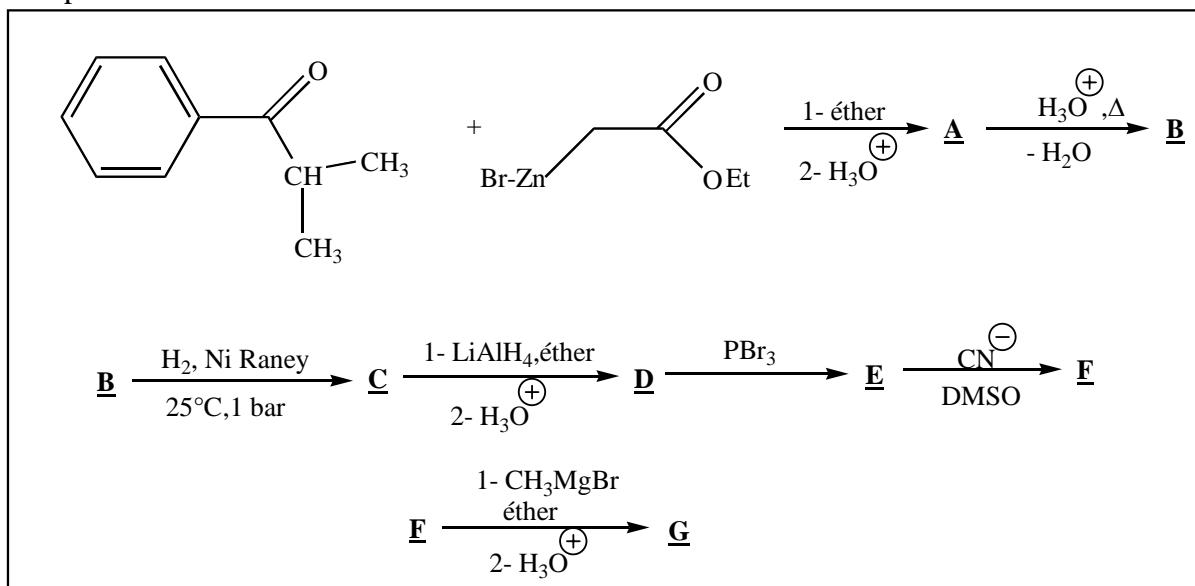
### Exercice n°26

Compléter les réactions suivantes :



### Exercice n°27

Compléter les réactions suivantes :

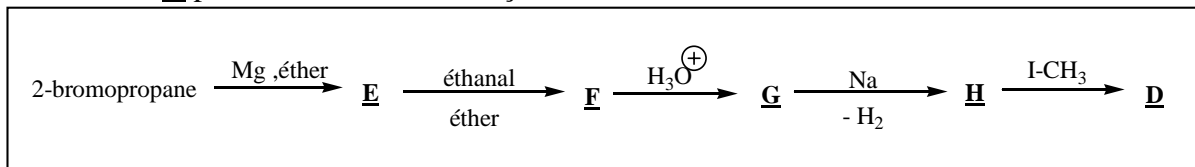


### Exercice n°28

Un composé de formule brute  $C_4H_7ON$  est traité par une quantité stoechiométrique de bromure de méthylmagnésium. Aucun dégagement de méthane n'a lieu et, après hydrolyse totale en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, on isole un composé  $C_5H_{10}O_2$  (**A**).

Ce dernier, traité à nouveau mole à mole par le bromure de méthylmagnésium, conduit, après hydrolyse acide, à **B** ( $C_6H_{14}O_2$ ). **B** est déshydraté en **C** et celui-ci est hydrogéné catalytiquement en **D**.

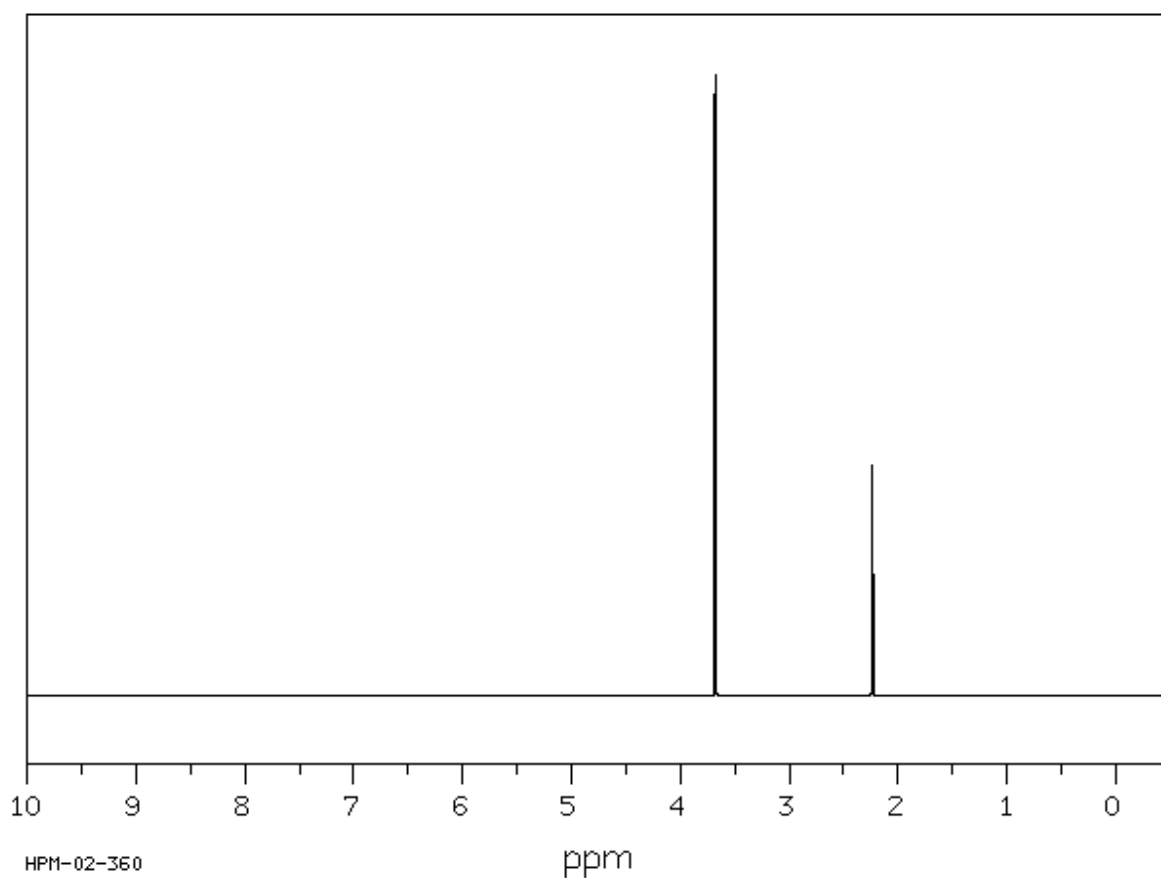
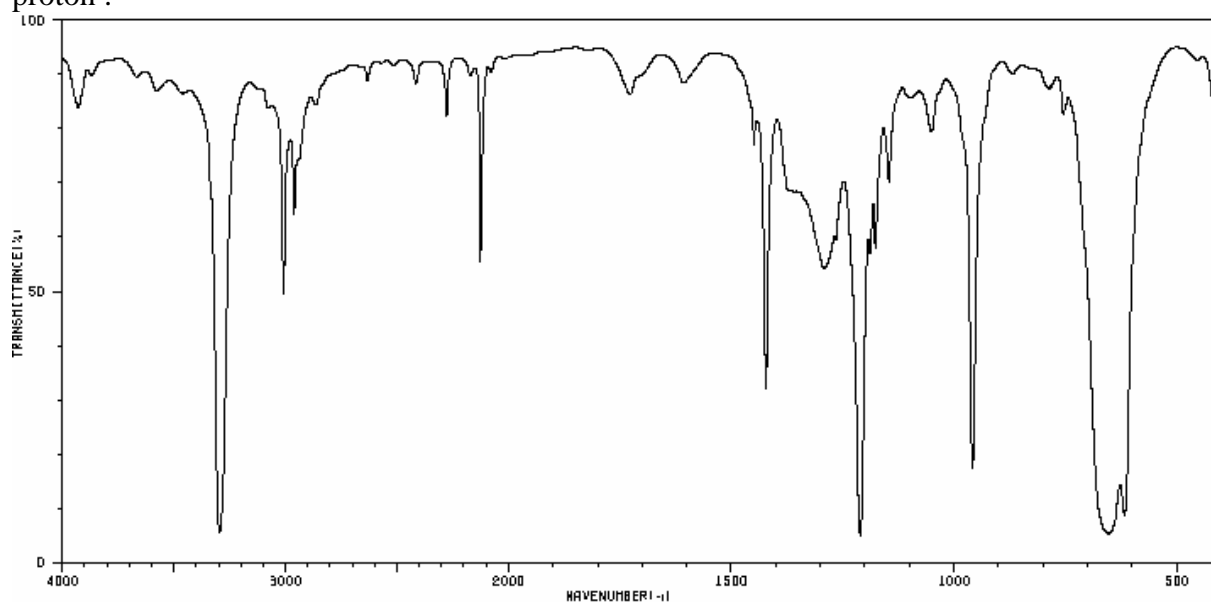
Par ailleurs **D** peut être obtenu de la façon suivante :



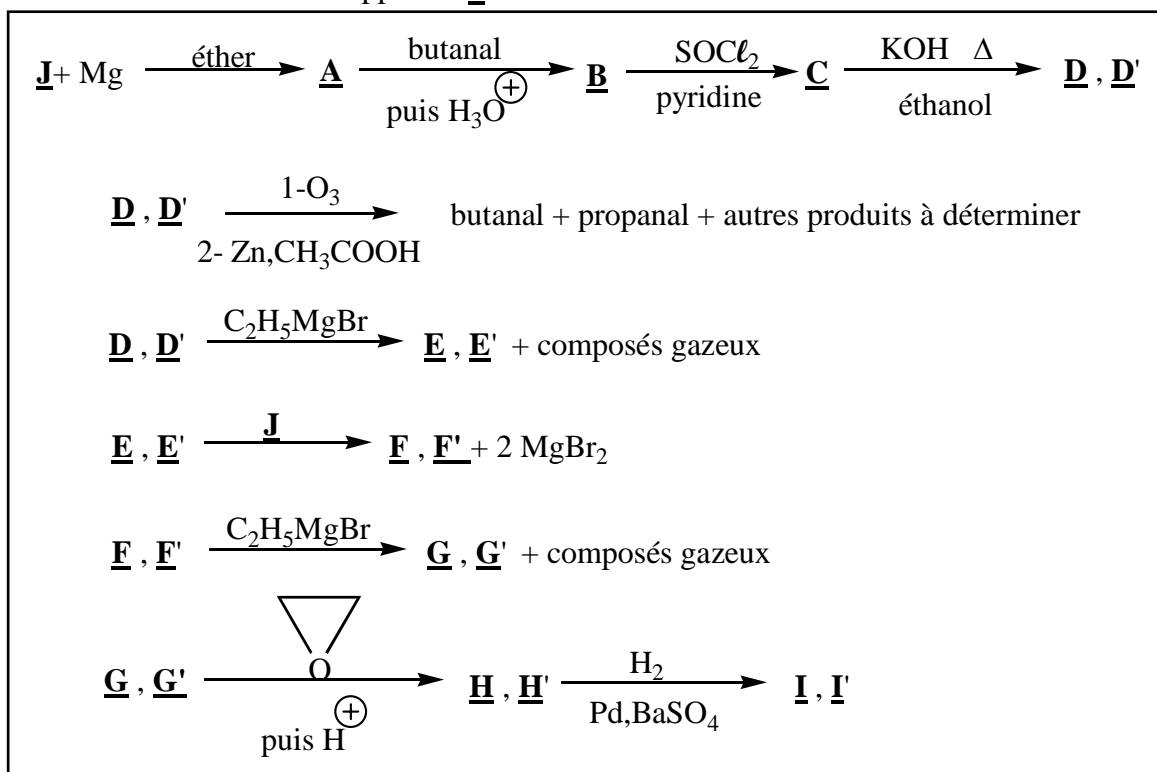
Donner la structure de tous les composés rencontrés ci-dessus.

## Exercice n°29

Les phéromones des insectes sont des substances servant à la communication entre individus d'une même espèce. L'une d'elles, la phéromone de marquage de piste du termite de Saintonge (composé **I** de formule  $C_{12}H_{20}O$ ) a été synthétisée par les réactions suivantes, puis séparée de l'un de ses isomères, **I'**, par chromatographie en phase gazeuse. Le composé de départ, **J**, de formule moléculaire  $C_3H_3Br$ , a pour spectres I.R. et RMN du proton :



Déterminer la formule développée de **J**.



Donner les formules de **A** à **I** et **I'**. Nommer **I** et **I'**.

### **Exercice n°30**

Quel est le résultat de l'action du chlorure de méthylmagnésium suivie d'hydrolyse acide sur les composés suivants :

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  ;
- $\text{S}=\text{C}=\text{S}$  ;
- $\text{SCl}_2$  .

## Table des exercices

- 1 : réactions diverses avec des organomagnésiens
  - 2 : lithiens et cuprates
  - 3 : synthèse magnésienne
  - 4 : synthèses magnésienne
  - 5 : réactions avec des organométalliques divers
  - 6 : synthèse avec des organométalliques
  - 7 : réactions diverses avec des organomagnésiens
  - 8 : réactions diverses avec des organomagnésiens
  - 9 : synthèse d'isotopomères avec des organomagnésiens
  - 10 : synthèses magnésienne
  - 11 : synthèses magnésienne
  - 12 : synthèse avec organomagnésien
  - 13 : réactions inter et intra moléculaires avec organomagnésien
  - 14 : identification de molécules
  - 15 : dosages d'un organomagnésien
  - 16 : synthèses magnésienne
  - 17 : organomagnésien bifonctionnel
  - 18 : identification d'une cétone
  - 19 : synthèses magnésienne
  - 20 : réactions diverses avec des organomagnésiens
  - 21 : organomagnésien et cétone conjuguée
  - 22 : réactions inter et intra moléculaires avec organomagnésien
  - 23 : réaction d'un organomagnésien avec une cétone conjuguée
  - 24 : synthèse avec un organozincique
  - 25 : synthèse avec un organozincique (Reformatsky) et un cuprate
  - 26 : synthèse avec un cuprate
  - 27 : synthèse avec un organozincique (Reformatsky) et un organomagnésien
  - 28 : synthèse avec un organomagnésien
  - 29 : synthèse avec un organomagnésien
  - 30 : réactions avec des dérivés soufrés
-