

ACIDES et DERIVES d'ACIDES

Exercice n°1

Classer par ordre d'acidité croissante :



Exercice n°2

Classer les réactifs suivants dans l'ordre croissant de leur réactivité vis à vis de l'éthanol.

Ethanoate de méthyle ; chlorure d'éthanoyle ; N,N-diméthyl éthanamide ; N,N-diméthyl benzamide.

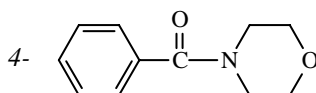
Exercice n°3

Indiquer le produit de la réaction du bromure de phénylmagnésium en excès avec les composés suivants :

1-Benzoate de phényle

2-acétate de phényle

3-benzonitrile



Exercice n°4

430 mg d'un monoacide **A** (contenant 7% d'hydrogène) sont exactement neutralisés par 50 mL d'une solution de soude décimolaire.

A fixe le dibrome mole à mole et présente l'isométrie géométrique.

Formule de **A**.

Exercice n°5

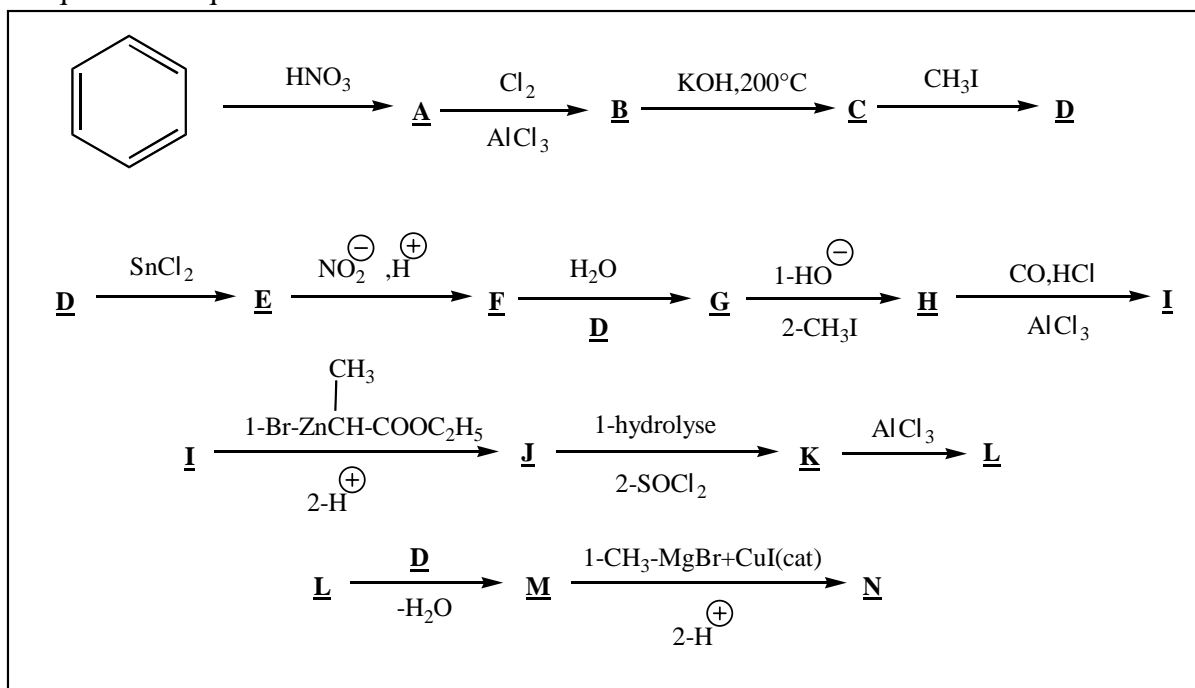
L'orthodiméthyl benzène est traité par 2 moles de dibrome en présence de rayons U.V. Le composé **A** formé réagit avec 2 moles de KCN pour donner **B**. Par chauffage en milieu acide aqueux, **B** conduit à **C**, lequel est transformé au moyen d'un excès d'éthanol et d'un catalyseur acide en un composé neutre **D**. Celui-ci subit une réaction de cyclisation par l'éthanolate de sodium avec formation de **E**. Une hydrolyse en milieu acide fournit **F** qui, par chauffage, se décarboxyle en une substance neutre **G** (C₉H₈O)

Exercice n°6

Le toluène, traité par l'acide sulfurique concentré conduit à un mélange de 2 isomères **A**₁ et **A**₂. L'un d'eux est traité par PC₅. Le produit **B** ainsi obtenu, par action de NH₃ fournit **C**. Celui-ci par action d'une solution concentrée de permanganate de potassium engendre après acidification, une substance **D**. La déshydratation de **D** en milieu acide conduit à la saccharine.

Exercice n°7

Donner les formules des produits organiques (**A**, **B**...) formés lors de la suite des réactions indiquées ainsi que les mécanismes des réactions.



Exercice n°8

Le malonate d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium, donne un produit **A** qui réagit avec le bromoéthane pour donner **B**.

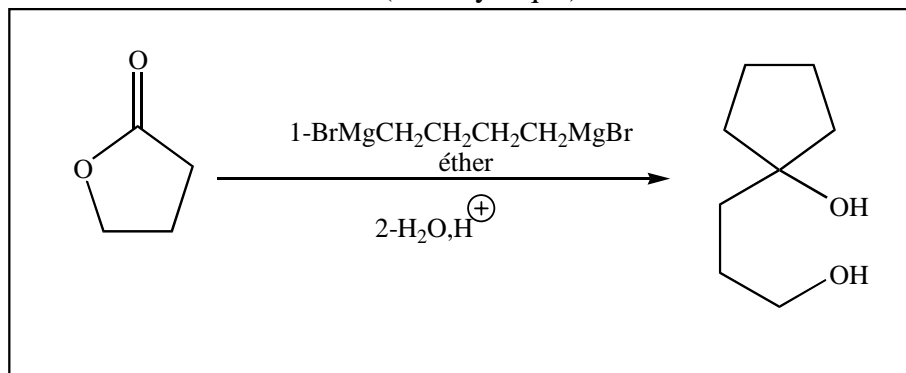
B est à nouveau traité par l'éthylate de sodium puis par le bromoéthane et conduit à **C**.

Par action de **C** sur l'urée en milieu éthylate de sodium, on obtient finalement un produit cyclique **D**.

Identifier les produits de **A** à **D** et indiquer les mécanismes rencontrés.

Exercice n°9

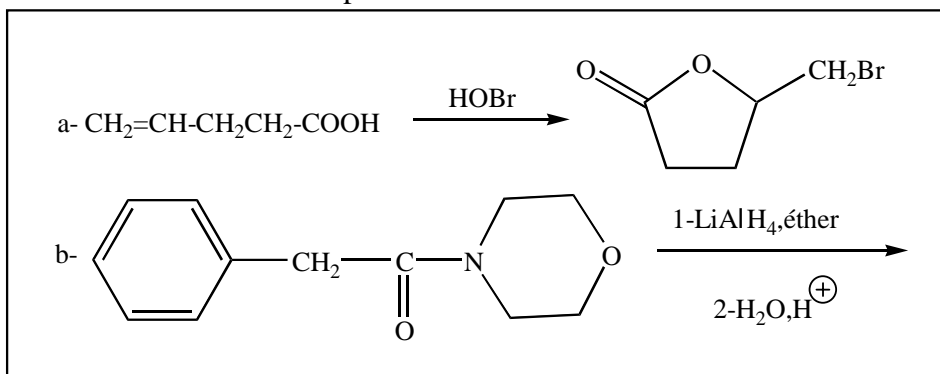
Une synthèse intéressante de certains types de diols implique la réaction d'un réactif de Grignard bifonctionnel avec une lactone (ester cyclique) :



Proposer un mécanisme expliquant cette réaction.

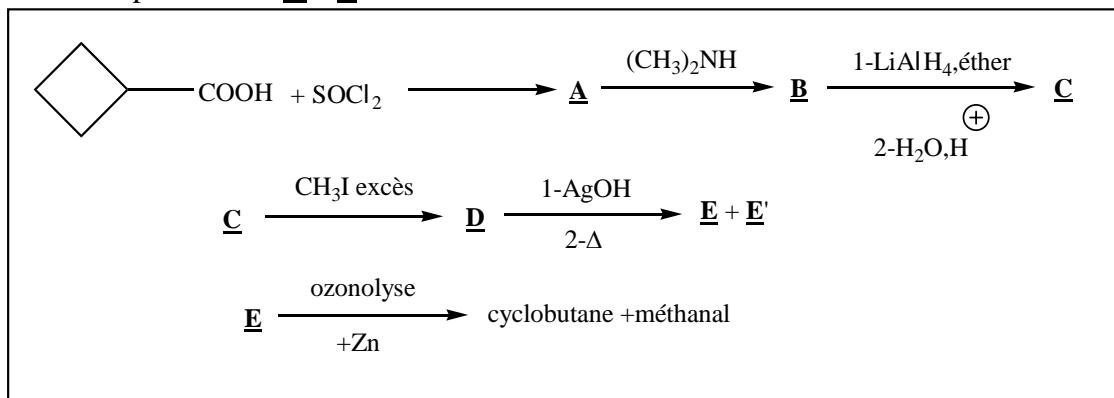
Exercice n°10

Expliquer la réaction a- et donner le produit obtenu dans la réaction b- :



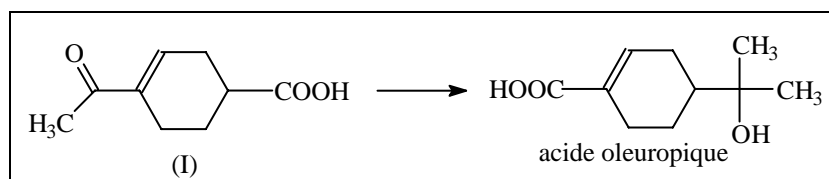
Exercice n°11

Identifier les produits de A à F :



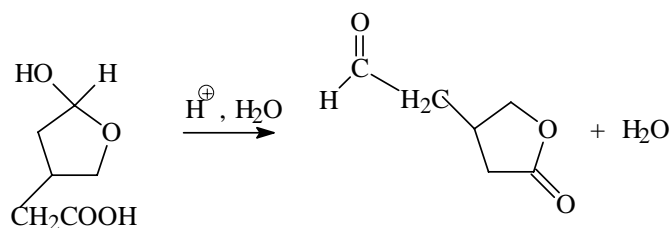
Exercice n°12

Proposer une méthode de synthèse de l'acide oleuropique (des oliviers) à partir du composé (I) :



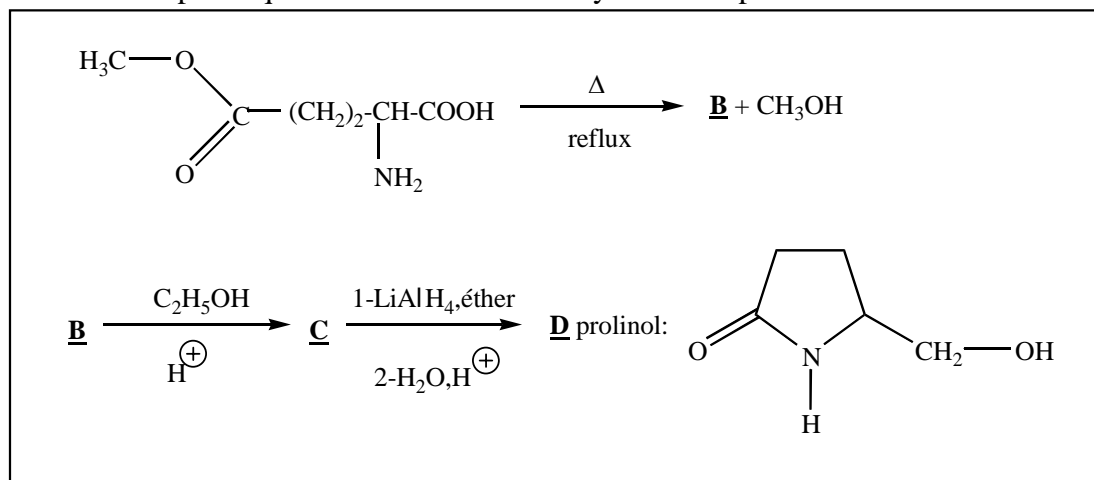
Exercice n°13 :

Donner un mécanisme pour cette transformation :



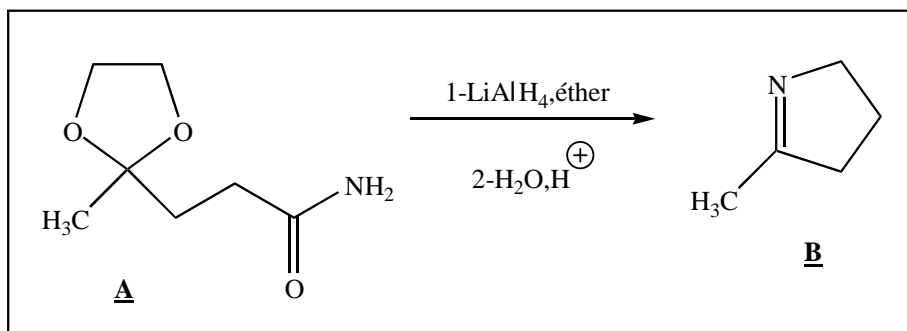
Exercice n°14

Identifier les composés qui interviennent dans la synthèse du prolinol :



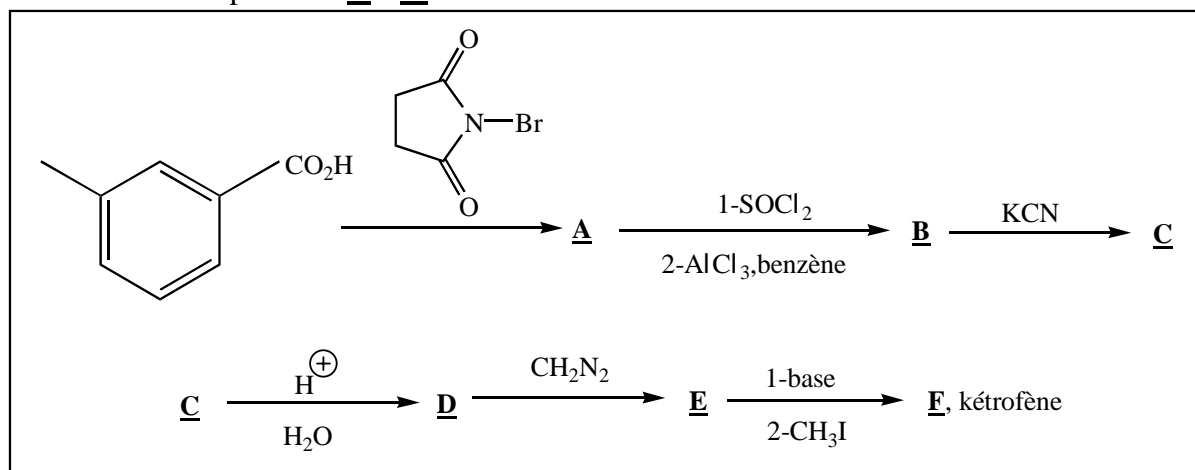
Exercice n°15

Lorsque l'amide **A** est traité par LiAlH_4 , suivi d'une hydrolyse acide, on obtient le composé **B**. Expliquer.



Exercice n°16

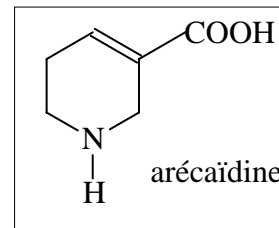
Identifier les composés de **A** à **F** :



Exercice n°17

On se propose de synthétiser l'arécaïdine, alcaloïde extrait de la noix d'arec.

L'acroléine, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, en présence d'éthanol en excès et de HC , donne le composé **1** (acétal) par deux réactions successives : HC puis l'éthanol.

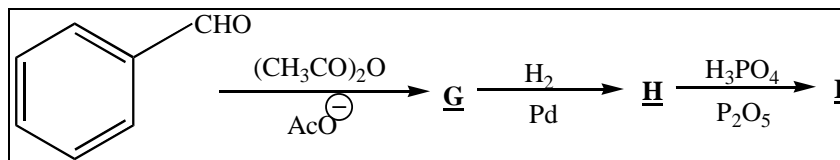


- 1- Donner le mécanisme des deux réactions et proposer une structure pour le composé **1**.
- 2- Deux moles du composé **1** réagissent avec une mole d'ammoniac pour former une amine secondaire : composé **2** ? Par hydrolyse acide du composé **2**, deux fonctions de même nature sont libérées pour donner le composé **3**.
Donner la formule semi-développée des composés **2** et **3**.
- 3- En présence de base minérale le composé **3** conduit à un composé cyclique qui se déshydrate par chauffage en hétérocycle **4**.
Détaillez le mécanisme qui conduit au composé cyclique **3**, puis donner la formule semi-développée du composé **4**.
- 4- L'action de l'hydroxylamine sur le composé **4** donne un dérivé **5**. Ce dernier est déshydraté par le chlorure de thionyle en produit **6**.
Donner les mécanismes des réactions conduisant à **5** et **6**.
- 5- L'hydrolyse acide de **6** avec l'acide sulfurique conduit au sulfate d'arécaïdine ; le passage en milieu neutre fournit l'arécaïdine.

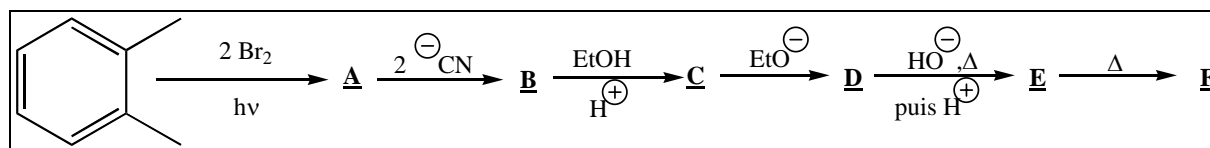
Exercice n°18:

Identifier dans les deux synthèses ci-dessous les composés représentés par des lettres.

Indan-1-one :

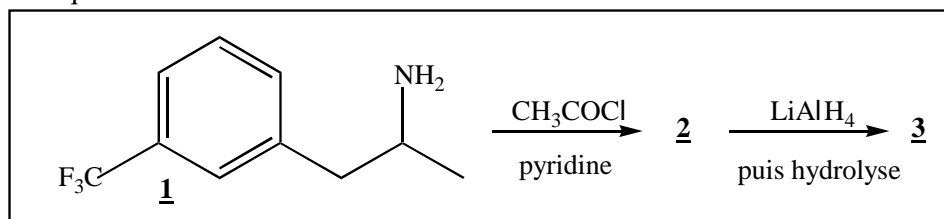


Indan-2-one :

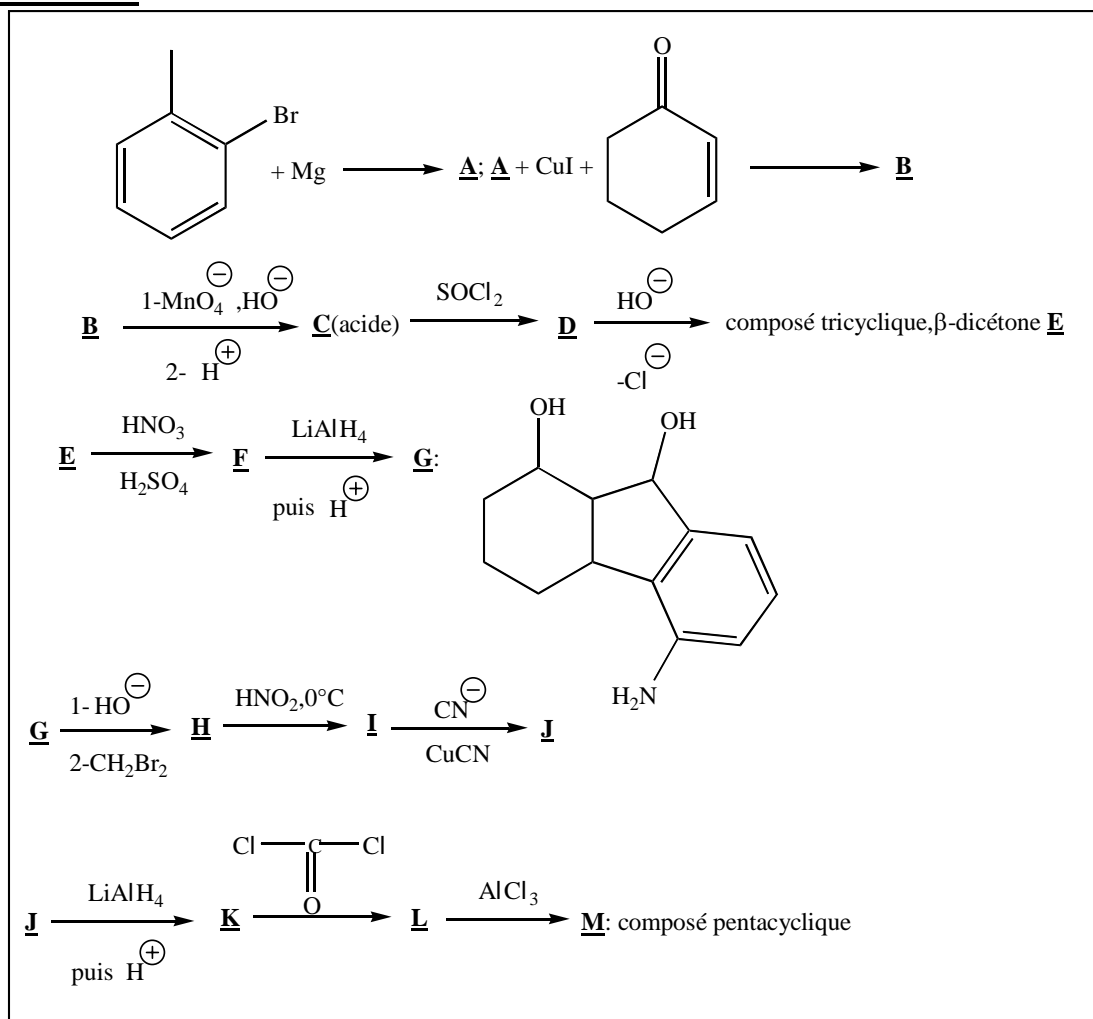


Exercice n°19

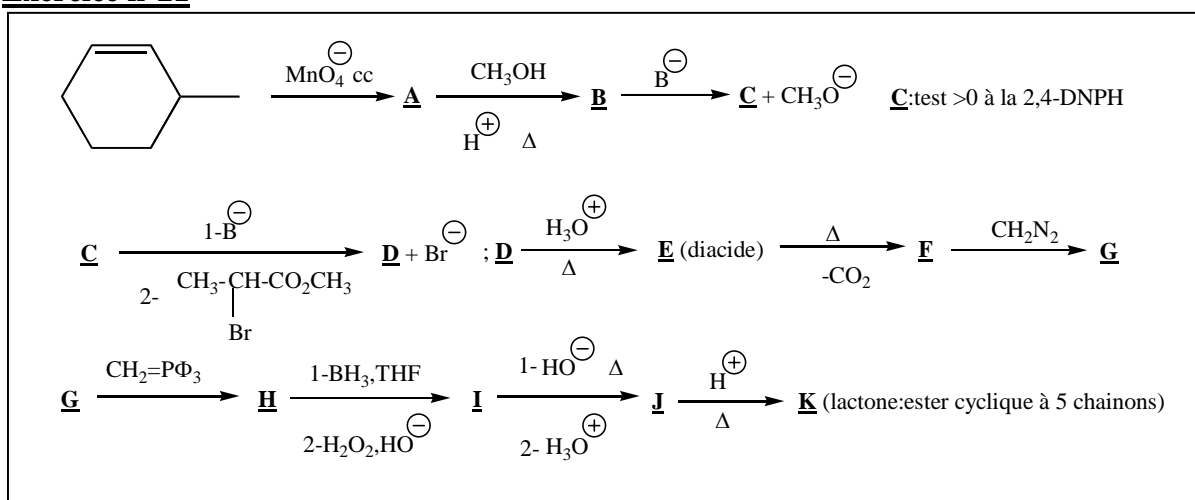
Compléter la séquence de réactions suivantes :



Exercice n°20

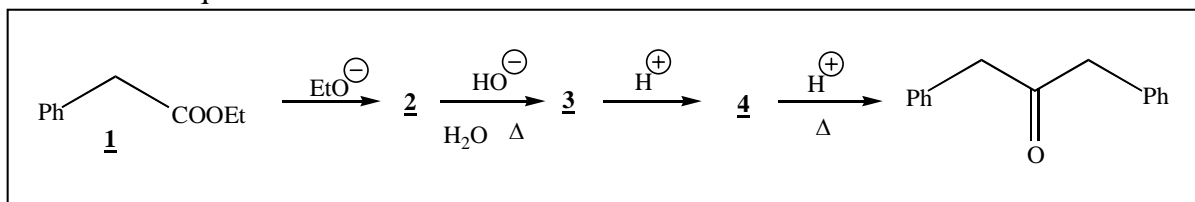


Exercice n°21



Exercice n°22

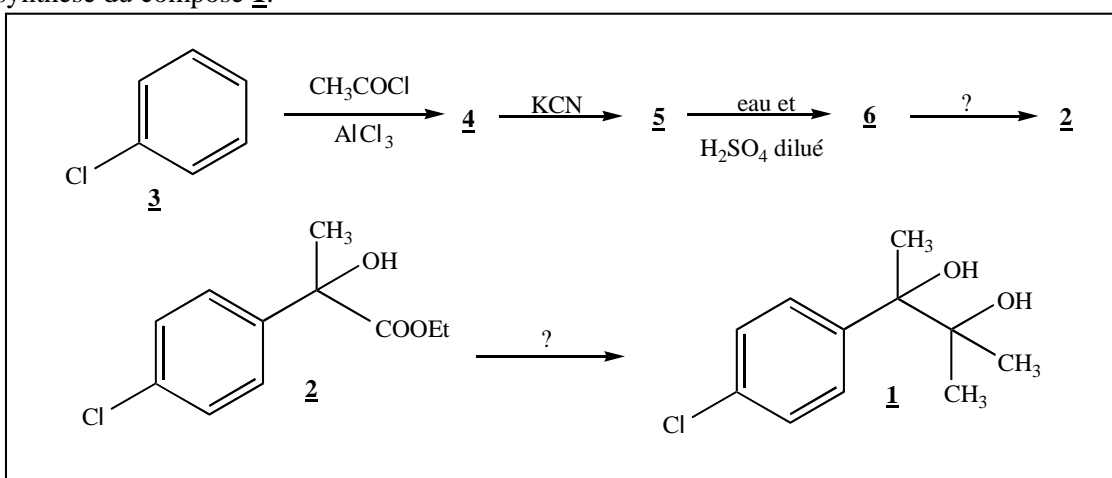
On donne la séquence de réactions suivantes :



- 1- Représenter les composés **2**, **3** et **4**.
- 2- Proposer un mécanisme pour la dernière étape.

Exercice n°23

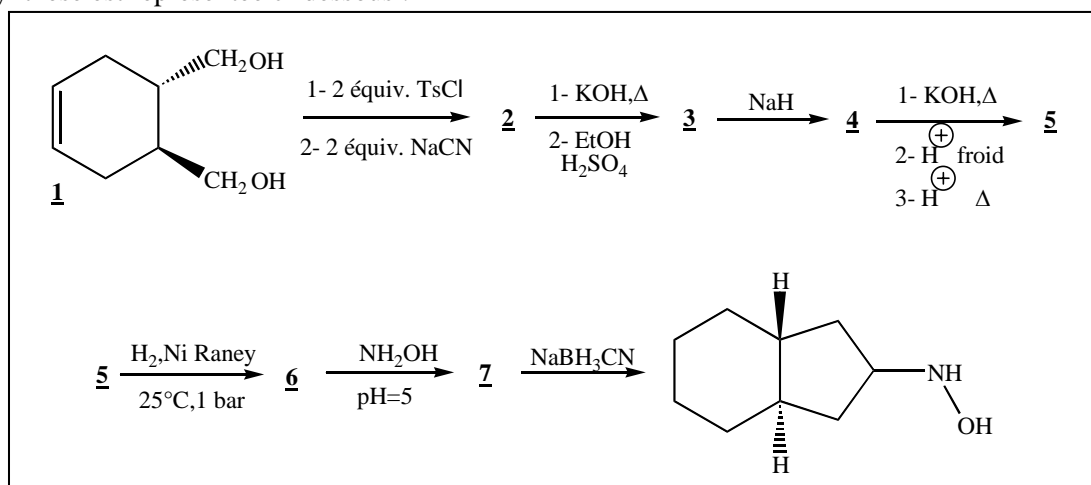
Le phénaglycodol **1** est un tranquillisant utilisé dans les années 1970-1980 dans les traitements de maladie apparentée à l'épilepsie. Le composé **2**, obtenu à partir du chlorobenzène **3**, est un précurseur de synthèse du composé **1**.



- 1- Donner la structure des composés **4**, **5** et **6**.
- 2- Proposer les réactifs et les conditions pour passer de **6** à **2**, ainsi que de **2** à **1**.

Exercice n°24

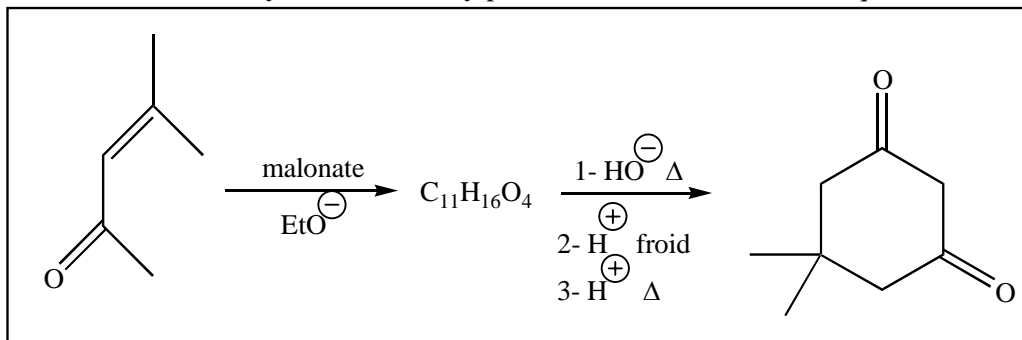
La papuamine est un alcaloïde naturel, isolé d'une éponge marine de Nouvelle-Guinée. Une partie de sa synthèse est représentée ci-dessous :



- 1- Donner la structure des produits manquants.
- 2- Décrire le passage de **3** à **4**.
- 3- Quel est le rôle de NaBH₃CN ?

Exercice n°25

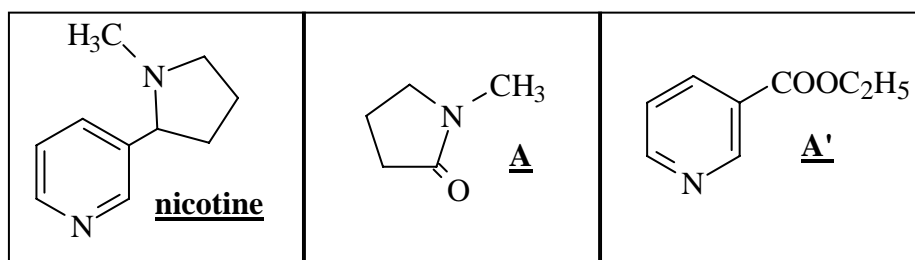
La dimédone peut s'obtenir dans une réaction en deux étapes qui fait intervenir une addition de Michael du malonate de diéthyle sur le 4-méthylpent-3-èn-2-one. Détailler la séquence réactionnelle.



Exercice n°26

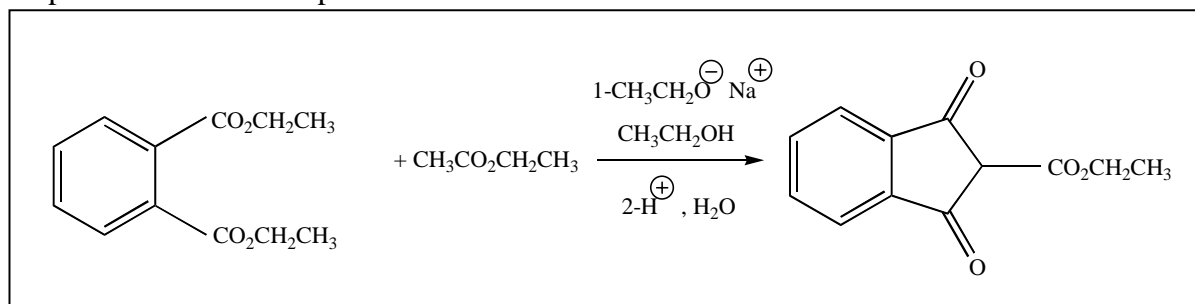
La nicotine racémique peut être préparée à partir de la N-méthyl pyrrolidone **A** de la manière suivante :

- 1- On fait agir sur **A** de l'éthanolate de sodium (dans l'éthanol) puis on ajoute le composé **A'**. Cette addition conduit à un composé **B** comportant une fonction cétone, de formule brute $C_{11}H_{12}N_2O_2$.
Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **A** à **B**.
- 2- L'hydrolyse acide de **B** conduit à **C** ($C_{11}H_{14}N_2O_3$) qui par chauffage donne **D** ($C_{10}H_{14}N_2O$).
Donner les formules de **C** et **D** ainsi que les mécanismes de ces réactions.
- 3- La réduction de **D** conduit à **E**.
Préciser les conditions opératoires de la réduction ainsi que la structure de **E**.
- 4- L'action de l'acide iodhydrique donne **F** ; le passage de **F** en milieu basique conduit à la nicotine.
Donner la structure de **F** et le mécanisme de passage de **F** à la nicotine.



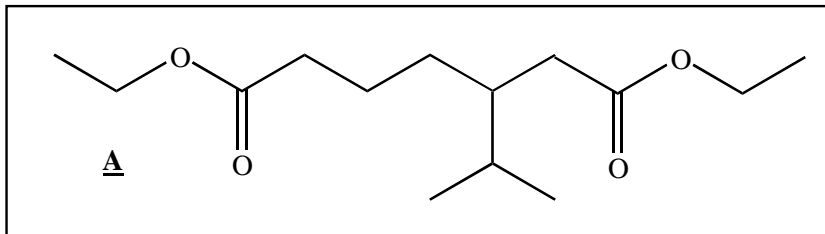
Exercice n°27

Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :



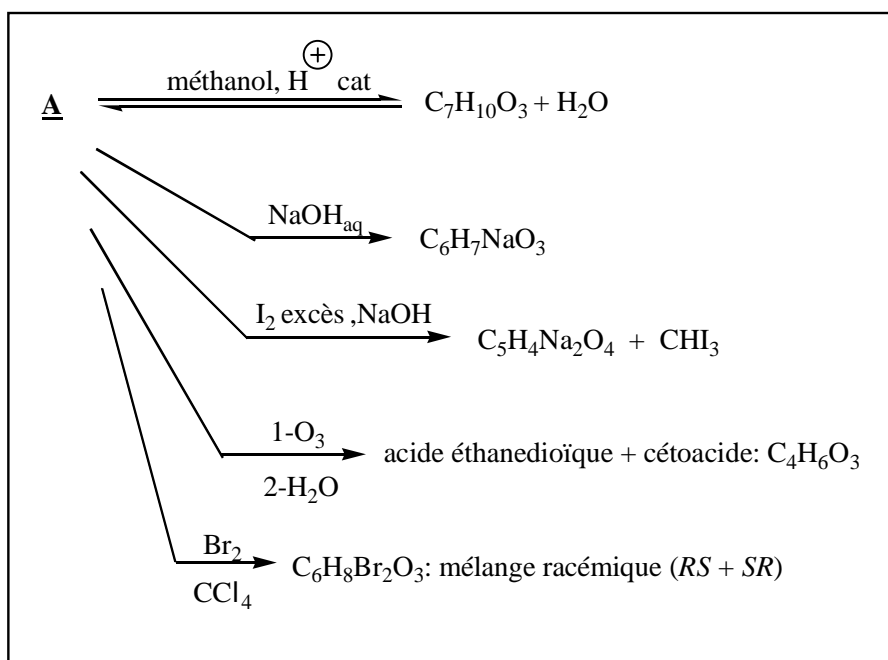
Exercice n°28

Le composé **A**, en présence d'éthanolate de sodium, conduit à un mélange de deux dérivés cycliques : **B**, majoritaire, et **C**, minoritaire. Ce mélange, traité successivement par l'hydroxyde de sodium à chaud, l'acide chlorhydrique à froid, puis soumis à un chauffage, conduit à un dérivé unique **D**. Donner les structures de **B**, **C** et **D** et justifier la régiosélectivité observée dans la première réaction.



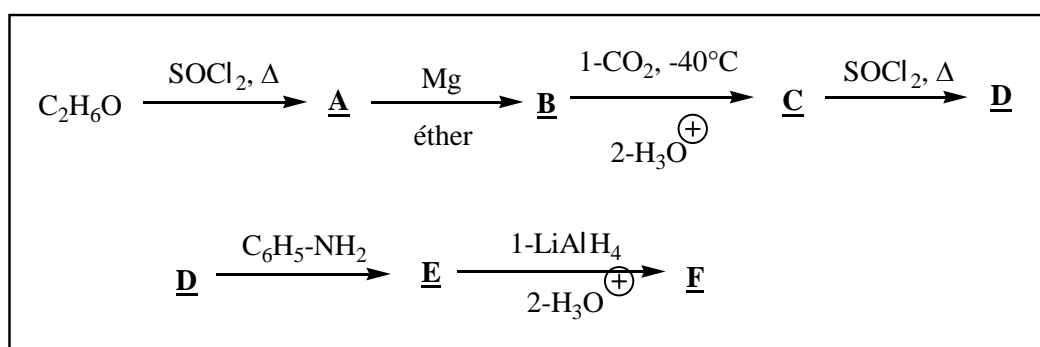
Exercice n°29

Retrouver la structure du composé **A** (stéréochimie comprise) à l'aide des éléments suivants :



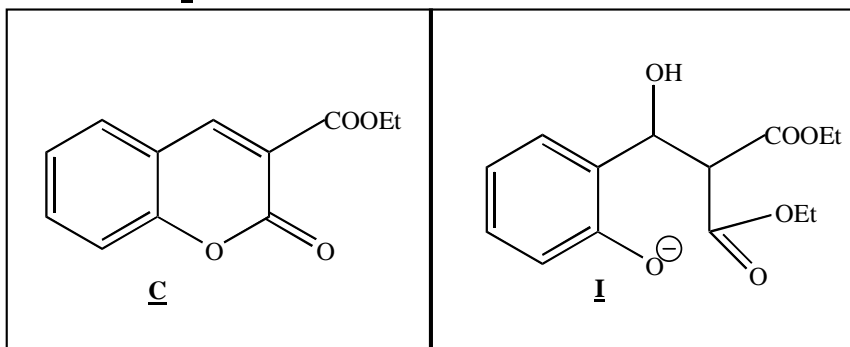
Exercice n°30

Indiquer la structure des produits formés dans les réactions suivantes :



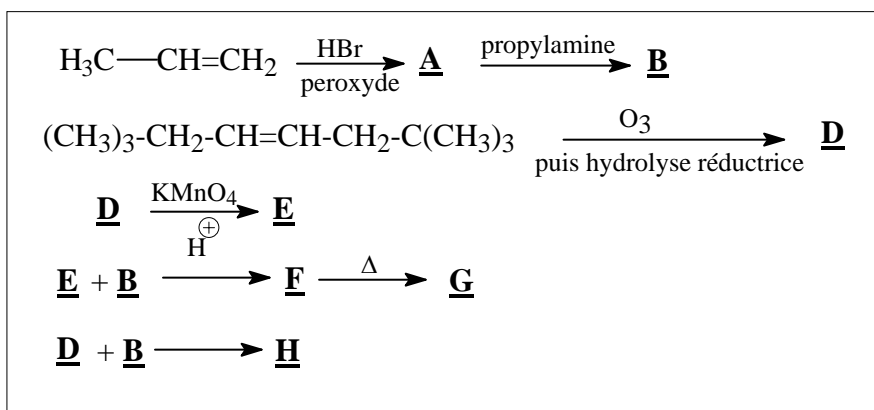
Exercice n°31

Le malonate de diéthyle réagit sur le 2-hydroxybenzaldéhyde dans l'éthanol en présence d'éthanolate de sodium pour conduire au composé bicyclique **C**. Proposer un mécanisme réactionnel sachant que l'on passe par l'intermédiaire **I**.



Exercice n°32

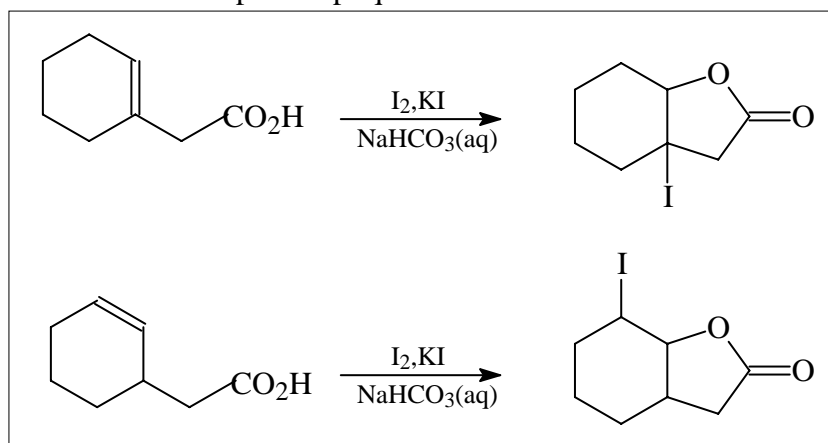
On considère la suite de réactions :



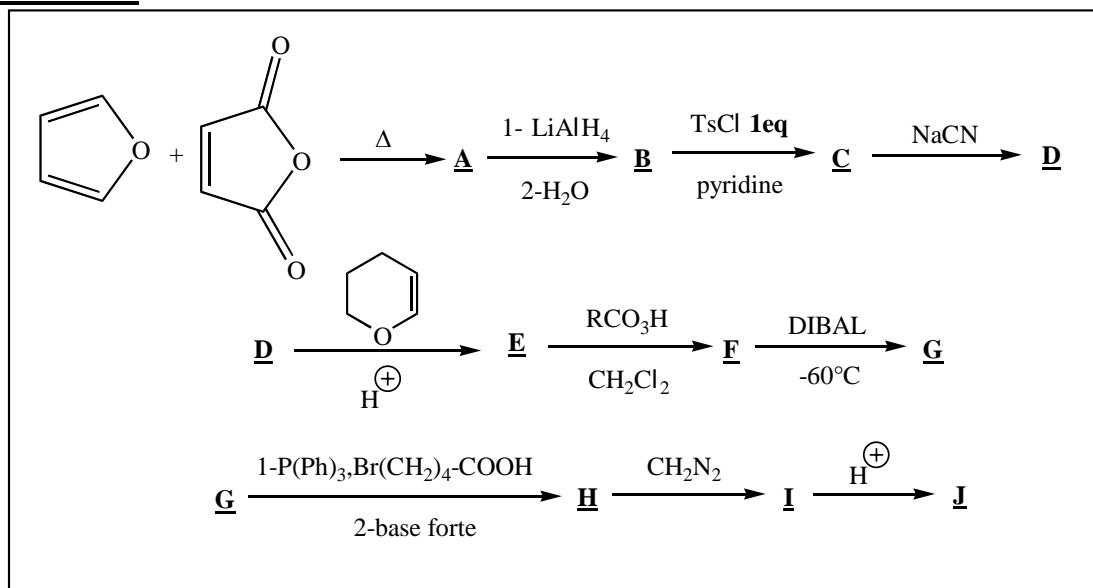
Identifier les composés représentés par des lettres.

Exercice n°33

Proposer un mécanisme détaillé pour expliquer les transformations suivantes :



Exercice n°34



Donner les formules développées des composés représentés par des lettres en explicitant le mécanisme de leur formation.

N.B : la dernière réaction forme 5 fonctions alcools.

Exercice n°35

Etude d'un équilibre de tautomérisation par R.M.N.

1- Etude préliminaire.

Soit le composé **D** ($C_4H_8O_2$) dont on donne les spectres I.R. et R.M.N. Identifier **D** en interprétant soigneusement les spectres.

2- On cherche à étudier en solution dans CCl_4 l'équilibre : **X** = **E** où **X** est un composé ($C_6H_{10}O_3$) donnant un énol **E** assez stable. On joint les spectres R.M.N. et I.R. d'une solution de **X** dans CCl_4 .

a- Identifier **X** à l'aide du spectre R.M.N. , sans tenir compte dans cette question des pics **a**, **b** et **c**.

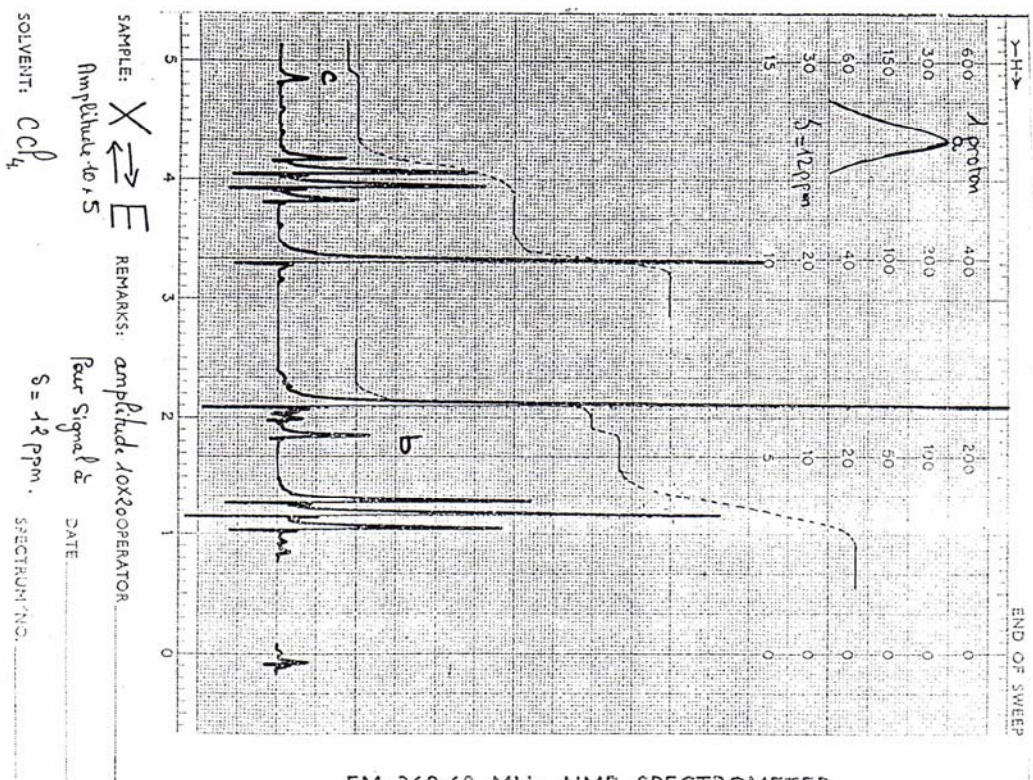
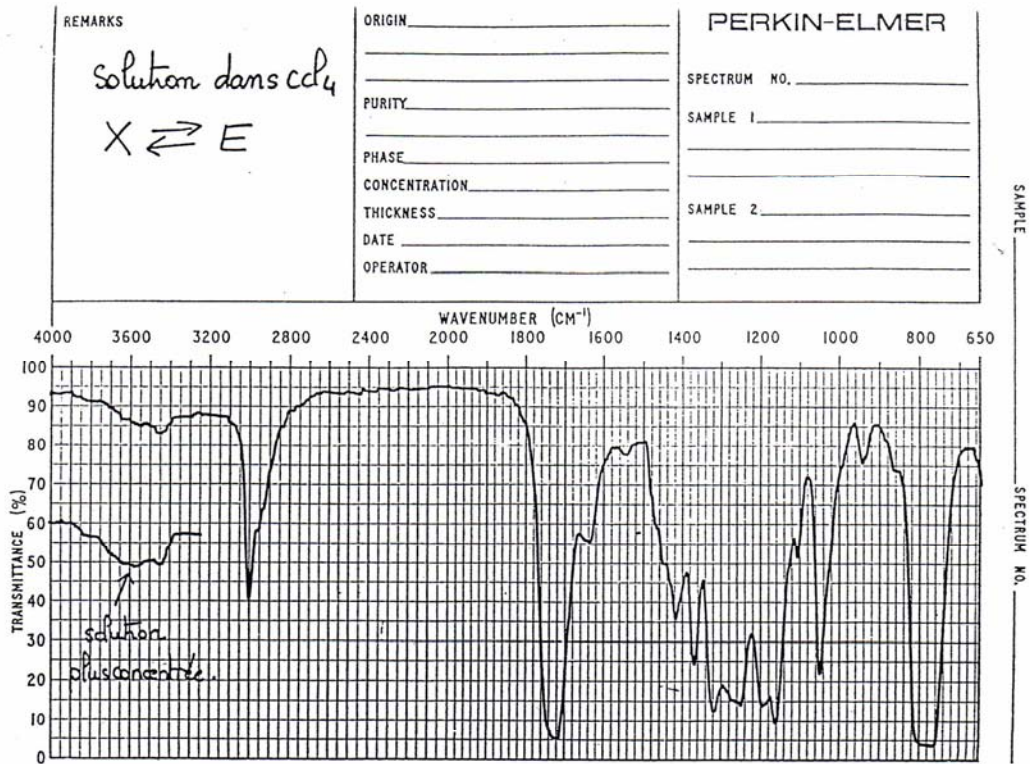
b- Comment synthétiser en une seule réaction **X** à partir de **D** ?

c- Donner une représentation plane de **E** : expliquer quel phénomène stabilise cet énol.

3- En fait le spectre R.M.N. de **X** dans CCl_4 visualise les signaux de tous les protons contenus dans toutes les espèces chimiques en solution.

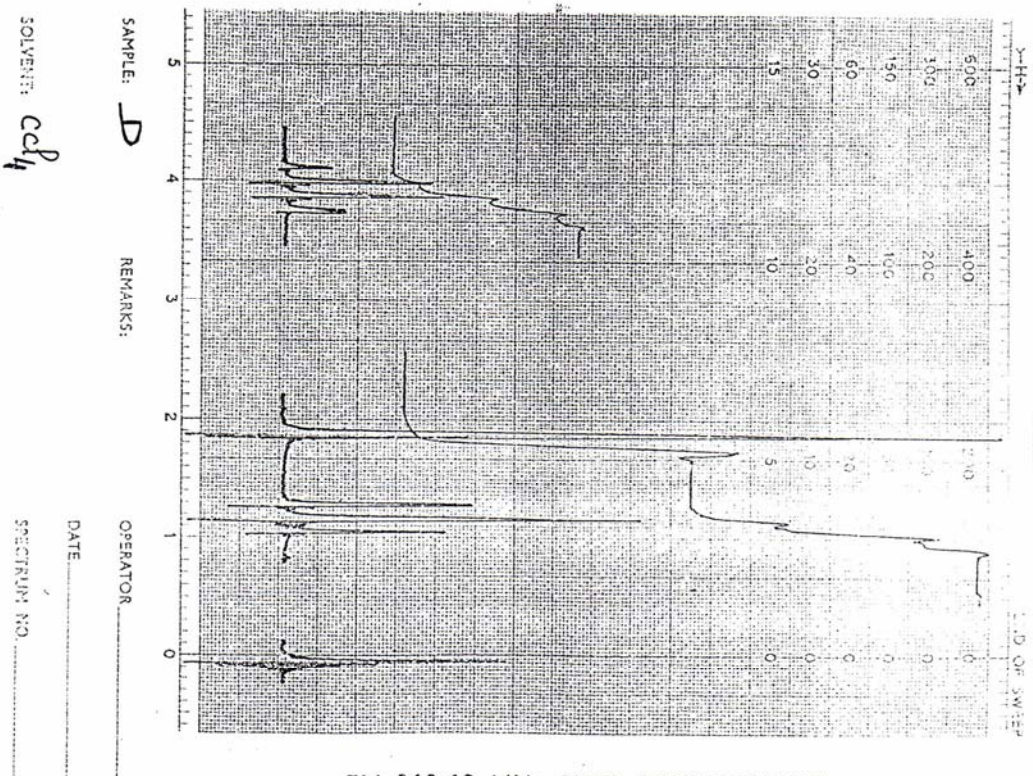
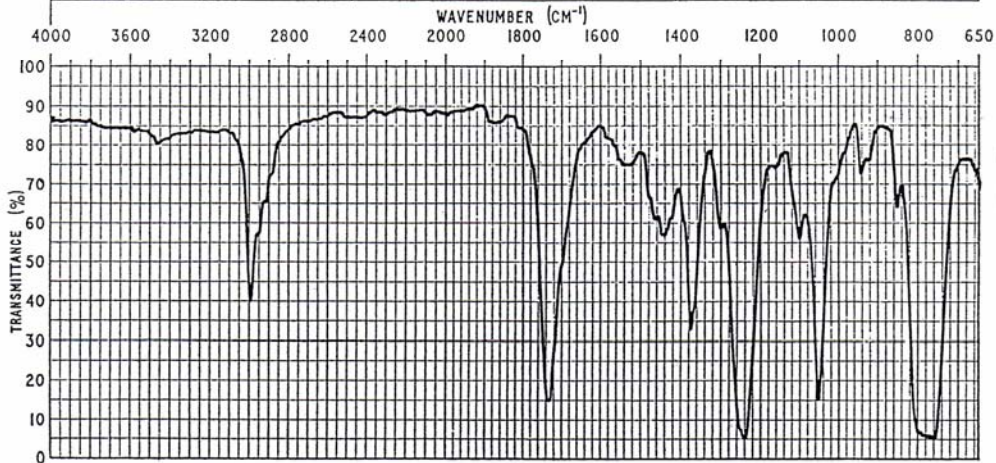
a- Identifier les signaux dus aux protons de la forme énolique.

b- Trouver le pourcentage approximatif de **X** et **E** dans la solution.



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

REMARKS D dans CCl_4	ORIGIN _____	PERKIN-ELMER
	PURITY _____	SPECTRUM NO. _____
	PHASE _____	SAMPLE 1 _____
	CONCENTRATION _____	SAMPLE 2 _____
	THICKNESS _____	
	DATE _____	
	OPERATOR _____	

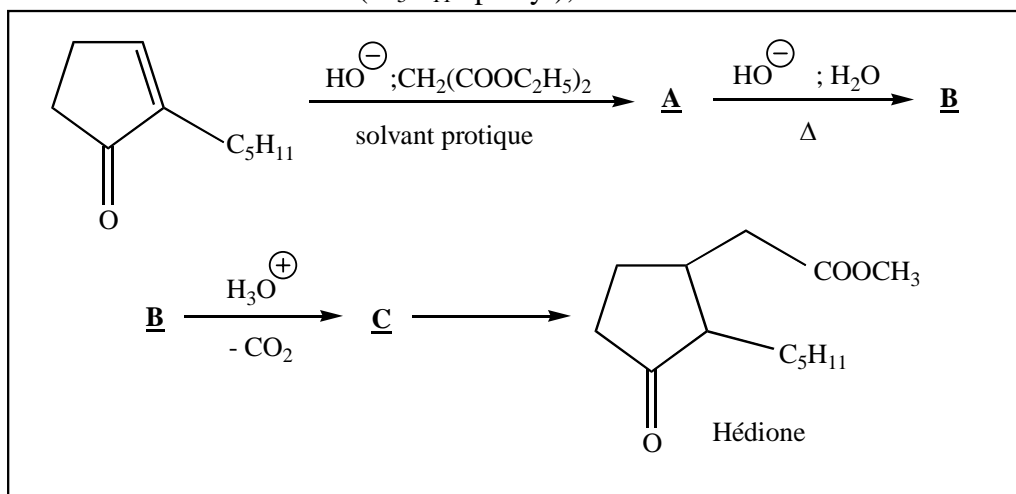


EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Exercice n°36

Synthèse de l'hédione (odeur de Jasmin) ;

Donner la formule semi-développée des composés représentés par lettres et les conditions opératoires de la dernière réaction (C_5H_{11} : pentyl) ;



Exercice n°37

Détermination de structure.

On veut déterminer la structure d'un composé **D** possédant les caractéristiques suivantes.

Masse molaire comprise entre 100 g.mol^{-1} et 200 g.mol^{-1} .

L'analyse élémentaire de ce composé donne les résultats suivants: 1,421g de **D** purifié donne après combustion, 0,85 g d'eau et 3,75 g de dioxyde de carbone.

On a de plus réalisé le spectre infrarouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de ce composé. Les spectres sont fournis en annexe avec un aide mémoire.

a Donner l'équation bilan de la réaction de combustion. Quelle information tire-t-on des résultats de l'analyse élémentaire sur la formule de **D** ? En utilisant les courbes d'intégration du spectre RMN et la masse molaire, déterminer la formule brute de **D**.

b Quel est le nombre d'insaturations que possède **D** ? On justifiera très brièvement le calcul effectué.

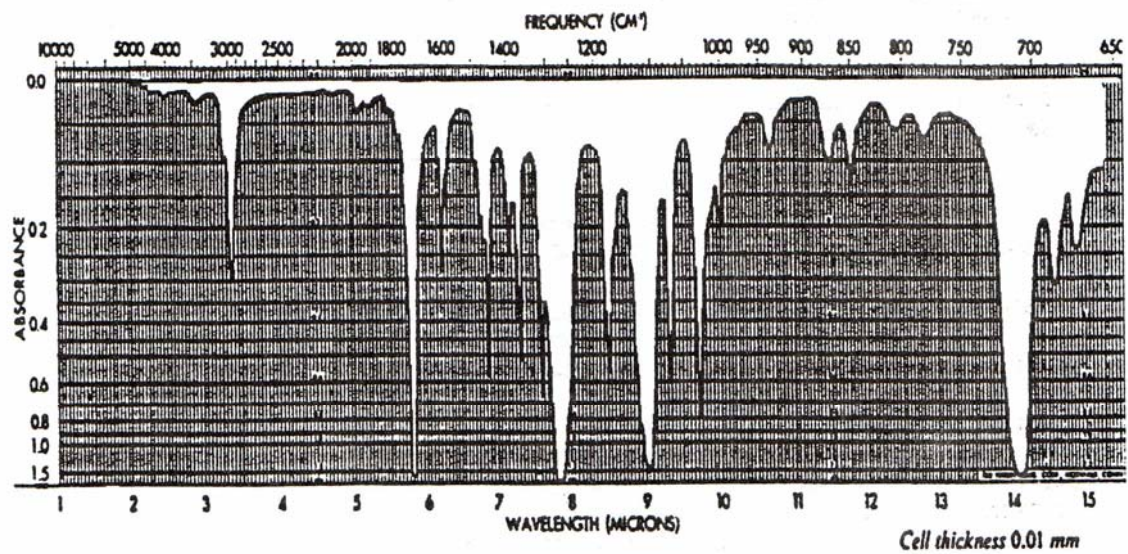
c **D** peut-il contenir un noyau aromatique ? Cette éventualité est-elle confirmée par les spectres fournis ?

d A l'aide du spectre IR, déterminer la fonction particulière que possède **D** ?

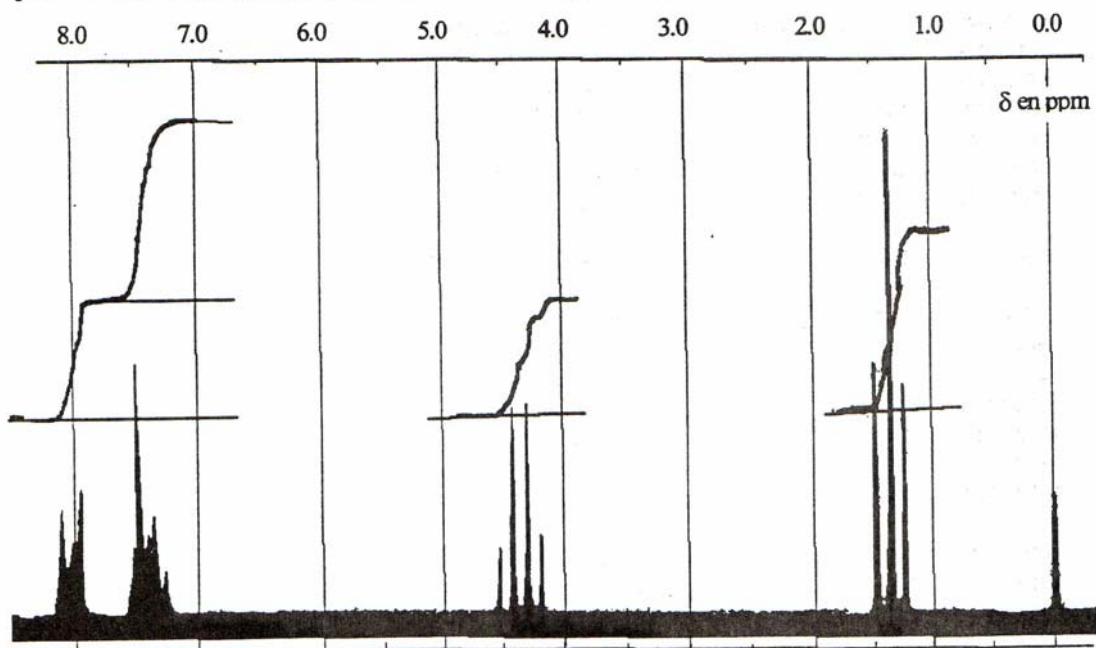
e Quelles sont les formules semi-développées possibles pour ce composé.

f En déduire, par interprétation complète des signaux et des déplacements chimiques du spectre RMN, laquelle correspond à **D** ; donner le nom de ce composé.

Spectre infrarouge du composé D :

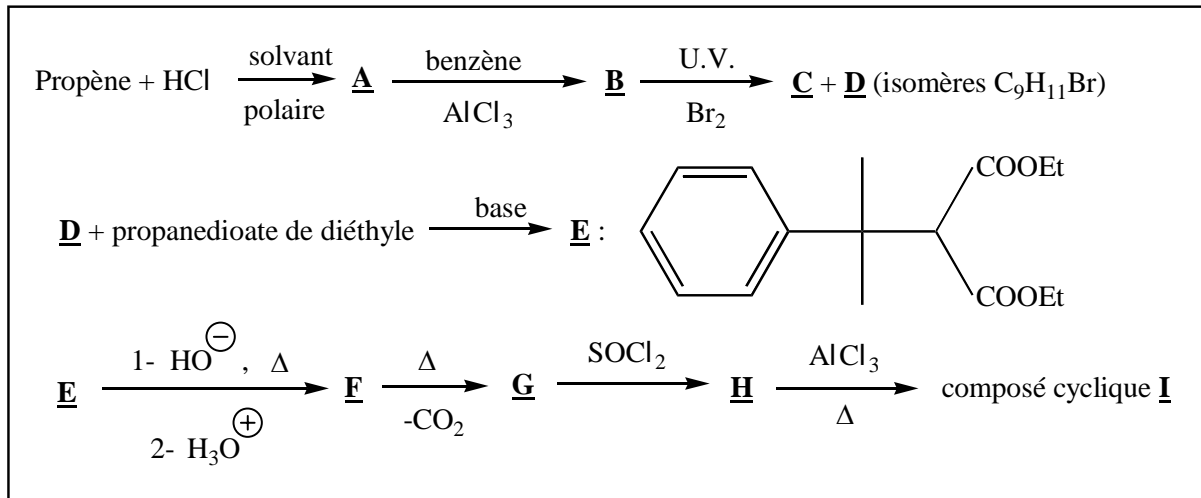


Spectre RMN du composé D avec les courbes d'intégration pour la multiplicité:

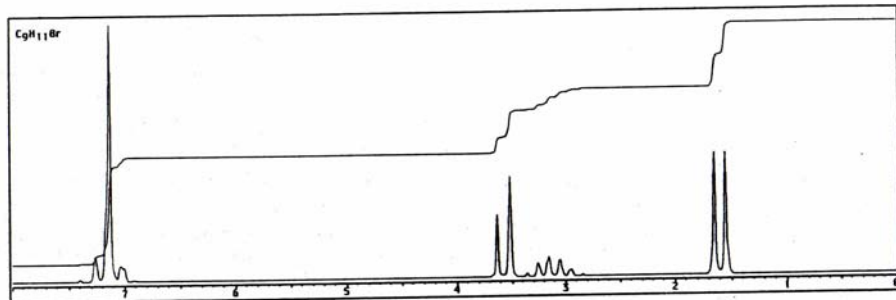


Exercice n°38

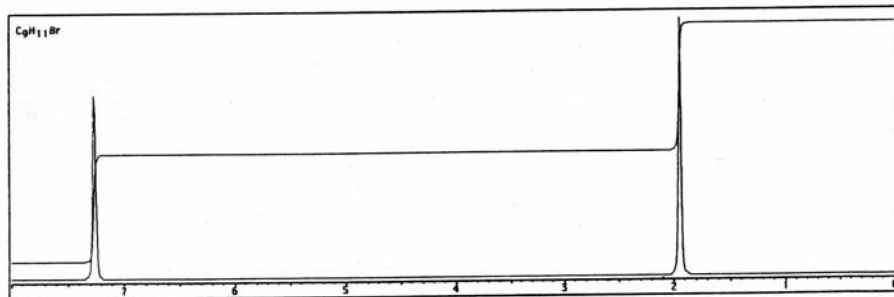
Quelles sont les formules semi-développées des composés représentés par des lettres ?
Interpréter les spectres R.M.N. des composés **C** et **D** et les données R.M.N. du produit **I**.
R.M.N. de **I** : singulet (6p) à 1,8 ppm ; singulet (2p) à 3,5 ppm ; massif (4p) à 7,8 ppm.



Spectre RMN du composé C :

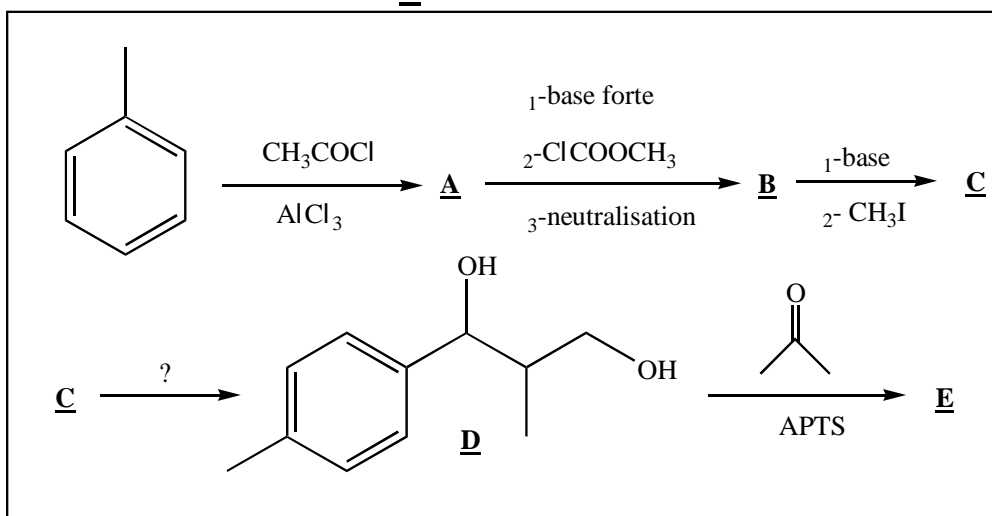


Spectre RMN du composé D :



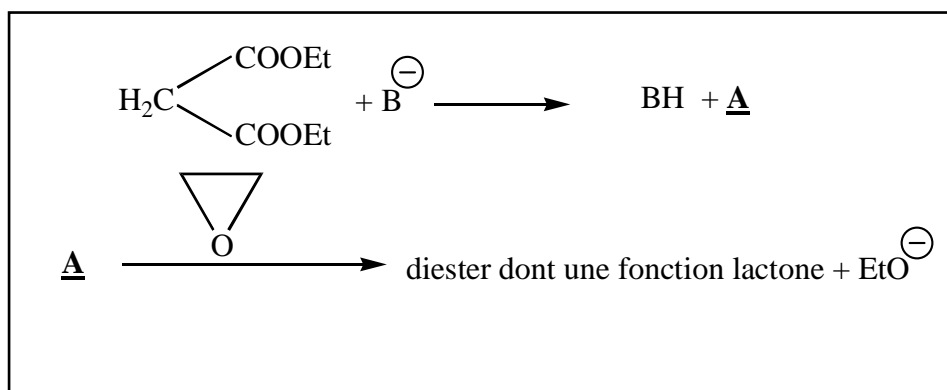
Exercice n°39

Compléter la séquence réactionnelle ci-dessus en indiquant les formules développées des composés **A**, **B**, **C** et **E** ainsi que les conditions requises pour passer de **C** à **D**.
Donner le mécanisme de formation de **E**.



Exercice n°40

Synthèse d'une lactone :



Donner la formule semi-développée de A et du produit final en justifiant les réactions mises en jeu.

Table des exercices

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1- Acidité | 21- Suite de réactions |
| 2- Réactivité avec l'éthanol | 22- Réaction de Claisen |
| 3- Réactivité avec un organomagnésien | 23- Suite de réactions |
| 4- Identification d'un acide | 24- Suite de réactions |
| 5- Réaction de Dieckman | 25- Addition de Michael |
| 6- Synthèse de la saccharine | 26- Synthèse de la nicotine |
| 7- Suite de réactions | 27- Réaction de Claisen |
| 8- Synthèse malonique | 28- Réaction de Dieckman |
| 9- Organomagnésien et ester | 29- Identification d'un acide |
| 10- Réactions diverses | 30- Suite de réactions |
| 11- Suite de réactions | 31- Addition de Michael |
| 12- Synthèse de l'acide oleuropique | 32- Suite de réactions |
| 13- Réarrangement | 33- Cyclisation |
| 14- Synthèse du prolinol | 34- Suite de réactions |
| 15- Formation d'imine cyclique | 35- Tautomérie et spectroscopie |
| 16- Synthèse du kétophène | 36- Synthèse de l'hédione |
| 17- Synthèse de l'arécaïdine | 37- Détermination de structure |
| 18- Synthèses des indanones | 38- Suite de réactions et spectroscopie |
| 19- Réduction d'amide | 39- Suite de réactions |
| 20- Suite de réactions | 40- Synthèse d'une lactone |
-