



Prof. MAMYRBEKOVA J.A. épse BEKRO

TD de chimie organique L2 (2015-2016)

EXERCICE 1 :

Quelle est la proposition vraie ?

- | | | | |
|-------|---------|------------|------------|
| a) | Pentane | isopentane | néopentane |
| Eb °C | 35 | 25 | 9 |
| b) | Pentane | isopentane | néopentane |
| Eb °C | 25 | 9 | 25 |
| c) | Pentane | isopentane | néopentane |
| Eb °C | 9 | 35 | 25 |

EXERCICE 2

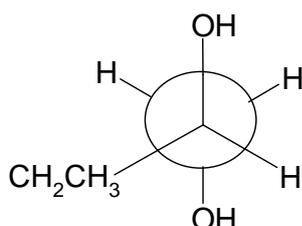
Représenter tous les isomères acycliques de formule brute C_6H_{12} . Nommer chaque molécule. Préciser le type d'isomérisation dont il s'agit.

EXERCICE 3

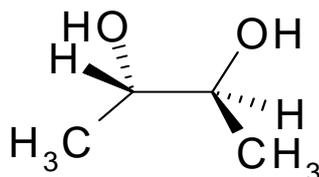
Donner la représentation de Cram et de Newman des configurations décalée et éclipsée de la molécule de propane. Quelle conformation vous semble être la plus stable ?

EXERCICE 4

Donner la représentation de Cram de la molécule suivante:

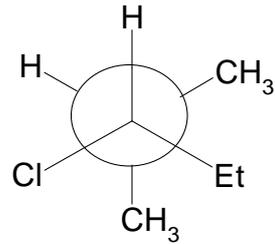
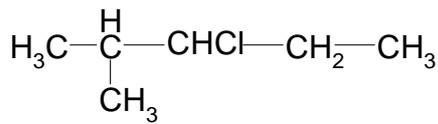


Donner la représentation de Newman de la molécule suivante:



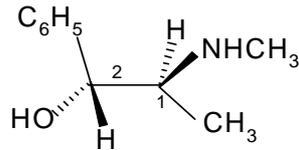
EXERCICE 5

Par rapport à laquelle de ses liaisons la molécule suivante a-t-elle été représentée selon la convention de Newman ?



EXERCICE 6

Soit le composé

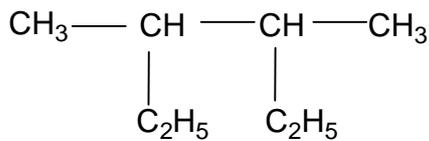


a) Représentez-le en projection de Newman selon les liaisons C_1-C_2 et C_2-C_1 .

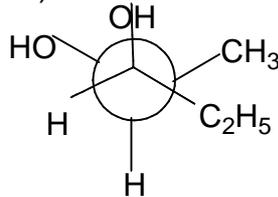
EXERCICE 7 :

Représenter les molécules suivantes selon la représentation projective (décalée) :

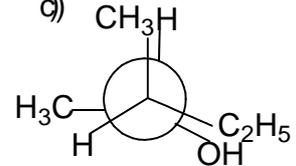
a)



b)

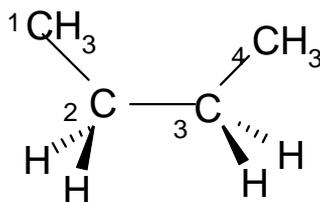


c)



EXERCICE 8:

Donner la représentation de Newman de la molécule de butane en utilisant l'axe C_2-C_3 :



On appelle θ l'angle de torsion entre les liaisons C_1-C_2 et C_3-C_4 .

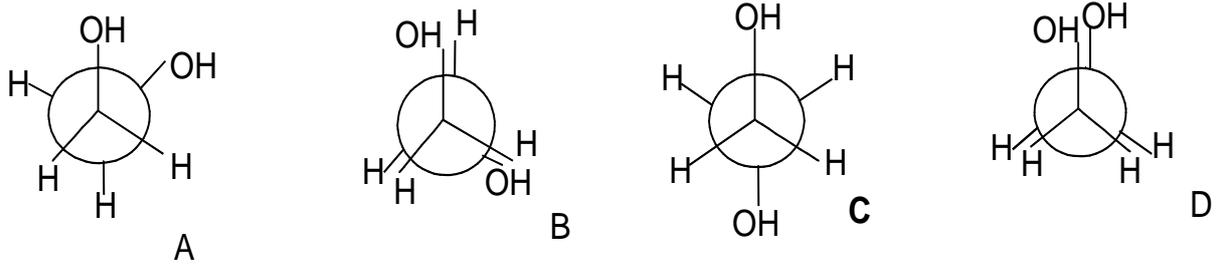
Représenter les conformères pour $\theta = 0, \pi/3, 2\pi/3, \pi, 4\pi/3, 5\pi/3, 2\pi$ en projection de Newman.

Repérer la conformation la plus stable, repérer la conformation la moins stable.

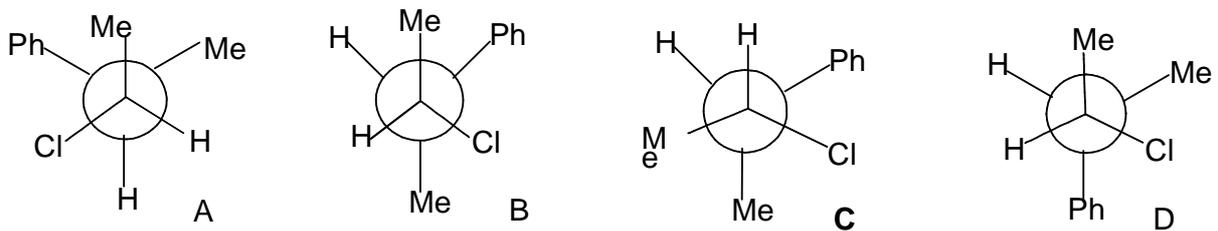
Représenter qualitativement l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle θ .

EXERCICE 9

Dans chacun des cas suivants, classez les conformations proposées par ordre décroissant de stabilité :

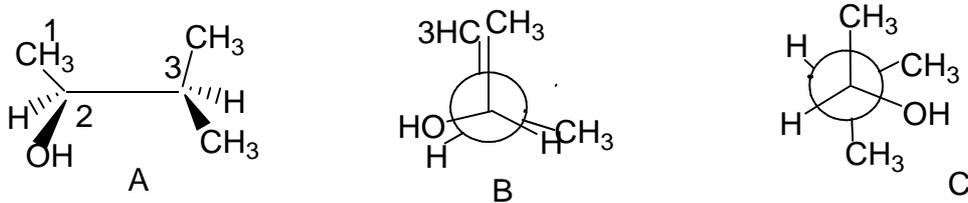


EXERCICE 10 Les molécules suivantes sont-elles conformères ?



EXERCICE 11

Soient les molécules A, B, C :

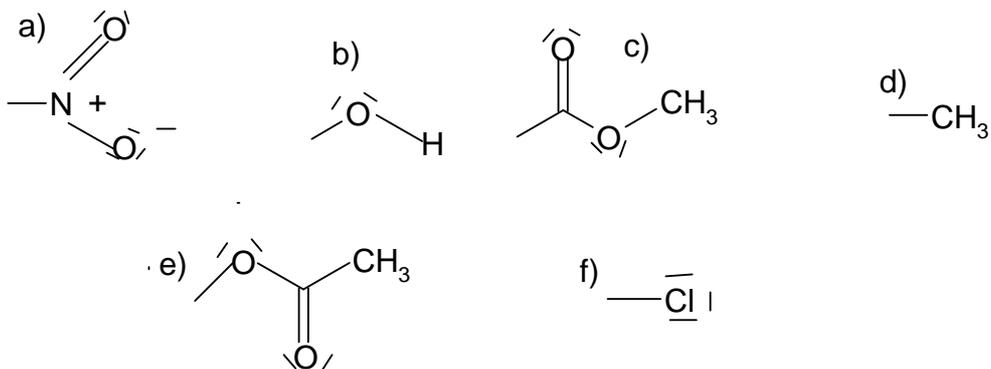


Quelles sont les propositions exactes ?

- a) B est la représentation exacte de A en projection de Newman selon l'axe $C_2 - C_3$.
- b) A est en conformation éclipsée.
- c) A et C sont dans la même conformation.
- d) A et C sont deux conformères de la même molécule.
- e) A et B C sont deux conformères de la même molécule.

EXERCICE 12

Classer les groupements ci-dessous selon leur effet inductif donneur ou attracteur, mésomère donneur ou attracteur.



EXERCICE 13

1. Expliquer la stabilité extraordinaire du radical allyle ($+CH_2 - CH = CH_2$)
2. Indiquer aussi l'hybridation et la valeur des angles pour les entités suivantes :

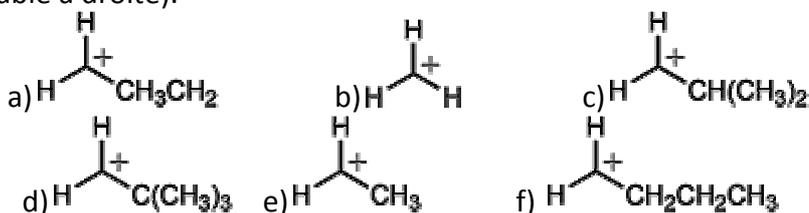


3. Classer par ordre de stabilité croissante les cations suivants :

- 3.1. *diphénylméthyle*
- 3.2. *diméthylméthyle*
- 3.3. *éthényle*
- 3.4. *propène-2 yle*
- 3.5. *éthyle*
- 3.6. *phénylméthyle*
- 3.7. *paraméthoxyphénylméthyle*

EXERCICE 14

Classer les carbocations suivants en ordre croissant de stabilité (du moins stable à gauche au plus stable à droite).

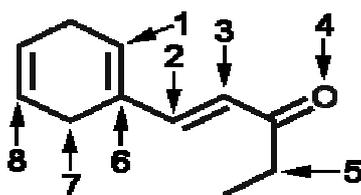


EXERCICE 15

Classer les alcènes suivants par ordre de réactivité croissante lors de l'addition de HBr: *éthène, propène, but-2-ène, 2-méthylpropène*

EXERCICE 16

Indiquer tous les atomes faisant partie du système conjugué.



EXERCICE 17

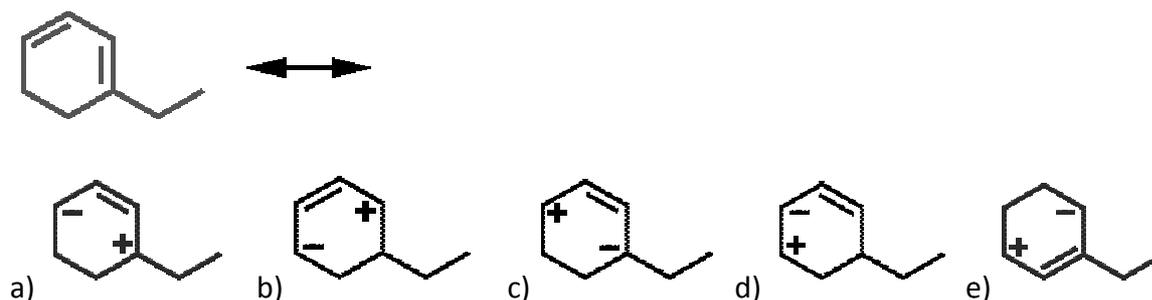
Ecrire les formules limites du phénol (1) et de l'acide benzoïque (2) :



Discuter du poids de chaque formule.

EXERCICE 18

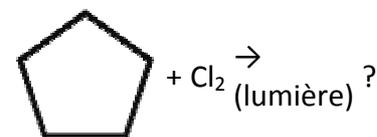
Sélectionnez la ou les formules de résonance obtenues à partir du composé suivant :



EXERCICE 19

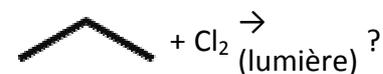
Combien de produits différents sont formés lors de la monochloration radicalaire de cet alcane :

(ne pas tenir compte de l'isomérisie optique ou géométrique)



EXERCICE 20

Calculez le pourcentage de chacun des isomères formés lors de la monochloration radicalaire du composé suivant en tenant compte des facteurs de réactivité de l'hydrogène : primaire 1,0 ; secondaire 3,8 ; tertiaire 5,0.



EXERCICE 21 :

Ecrire les équations de combustion de l'éthane, du 2-méthylpentane et de l'heptane.

EXERCICE 22 :

Dans une enceinte chauffée à 300°C, on introduit de 2-méthylbutane et du dichlore. Les conditions opératoires de la réaction sont celle d'une monochloration.

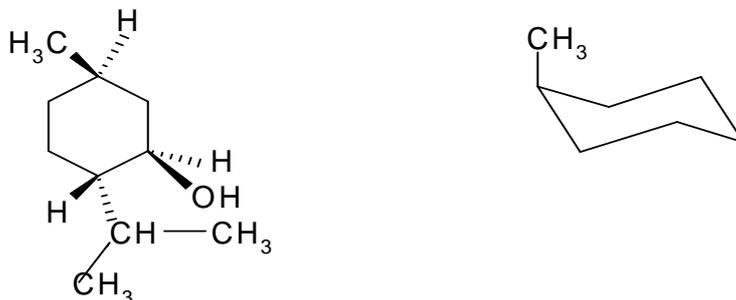
- Quelle est la nature probable du mécanisme réactionnel ?
- Représenter en écriture stylisée les différents isomères susceptibles de se former. Lequel sera le plus abondant ?
- On observe expérimentalement les proportions suivantes : 90%, 5%, 3% et 2%. Affecter ces pourcentages aux différents isomères en justifiant votre réponse.

EXERCICE 23:

Le butane, en présence de dibrome, à température ambiante, et sous l'éclairage d'une lampe conduit à un dérivé bromé. 1). Pourquoi est-il nécessaire d'éclairer le mélange réactionnel ? 2). Donner la formule semi-développée des deux carboradicaux pouvant se former de la première étape de propagation. 3). Quel est le plus stable ? 4). A quel dérivé bromé conduisent chacun des deux carboradicaux ? Lequel forme-t-on majoritairement ? 5). Donner le profil d'énergie potentielle de la réaction en faisant apparaître les deux carboradicaux et les deux dérivés bromés pouvant se former. 6).Ecrire le mécanisme réactionnel pour le dérivé bromé majoritaire.

EXERCICE 24 :

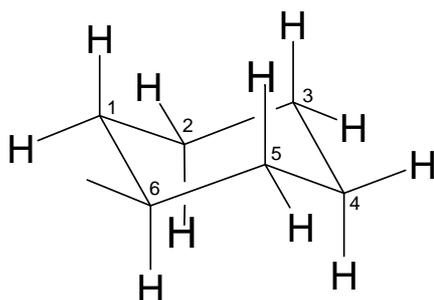
Compléter la représentation en perspective suivante de la conformation chaise de la molécule de menthol.



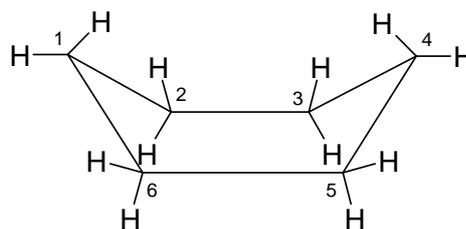
Donner le résultat de l'interconversion chaise-chaise pour cette molécule. Quelle est la conformation la plus stable ?

EXERCICE 25 :

La conformation la plus stable du cyclohexane est la conformation chaise, elle respecte bien la géométrie tétraédrique des carbones du cycle. Une autre conformation respecte cette géométrie, c'est la conformation bateau, pourtant cette dernière conformation est moins stable. Représenter en projection de Newman les conformations chaise et bateau du cyclohexane selon les axes C₂-C₃ et C₆-C₅ et justifier la plus grande stabilité de la conformation chaise.

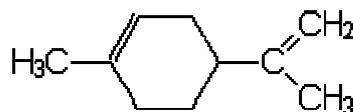


conformation chaise



conformation bateau

EXERCICE 26



Le limonène a pour formule :

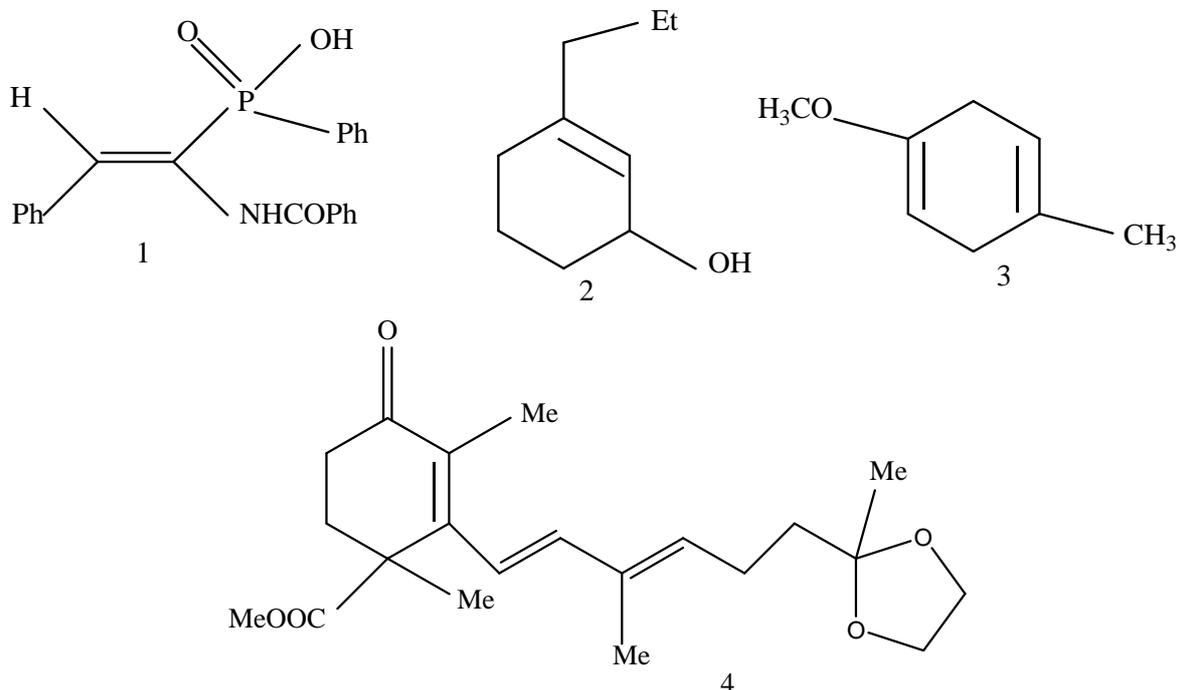
1. Combien existe-t-il de stéréoisomères ?
2. L'hydrogénation totale conduit à C₁₀H₂₀. Écrire la formule de ce produit et désigner les carbones asymétriques. Combien existe-t-il d'isomères pour le produit saturé ?

EXERCICE 27

Sans tenir compte de l'isomérisme Z/E, il existe treize isomères de formule C₆H₁₂ (hexènes).

1. Écrire et nommer chacun d'eux.
2. Quatre d'entre eux possèdent des isomères Z/E ; écrire les différentes structures.
3. Un de ces alcènes comporte un carbone asymétrique ; lequel ?

EXERCICE 28: Dans les composés 1-4, déterminer la configuration Z ou E des doubles liaisons C = C.



EXERCICE 29

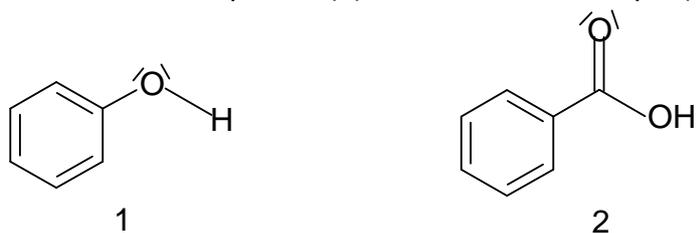
Pourquoi obtient-on, lors de l'addition de HBr au 3-méthylbut-1-ène, à côté du produit attendu, du 2-bromo-2-méthylbutane ?

EXERCICE 30

Représenter tous les alcènes que l'on peut obtenir lorsque l'on traite par NaOH le 3-bromo-3,4-diméthylhexane. Quel isomère majoritaire ? Justifier.

EXERCICE 31

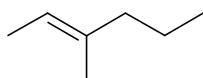
Ecrire les formules limites du phénol (1) et de l'acide benzoïque (2) :



Discuter du poids de chaque formule.

EXERCICE 32

On considère la molécule suivante, notée A :



a. Nommer cette molécule en précisant de quel diastéréoisomère il s'agit.

Addition électrophile

b. Donner la formule topologique et nommer les produits que l'on peut obtenir par action de H-Br sur la molécule A. Combien de stéréoisomères possèdent chacun des composés pouvant se former ? Justifier. Quel composé se forme majoritairement ? Justifier.

c. Donner le mécanisme de l'hydratation en milieu acide de A, représenter et nommer le composé B majoritairement formé.

d. Donner la représentation de Cram des différents stéréoisomères de B en indiquant la relation de stéréoisomères existant entre eux. Les nommer.

Hydrogénation

e. Quels sont les réactifs nécessaires à l'hydrogénation catalytique d'un alcène ?

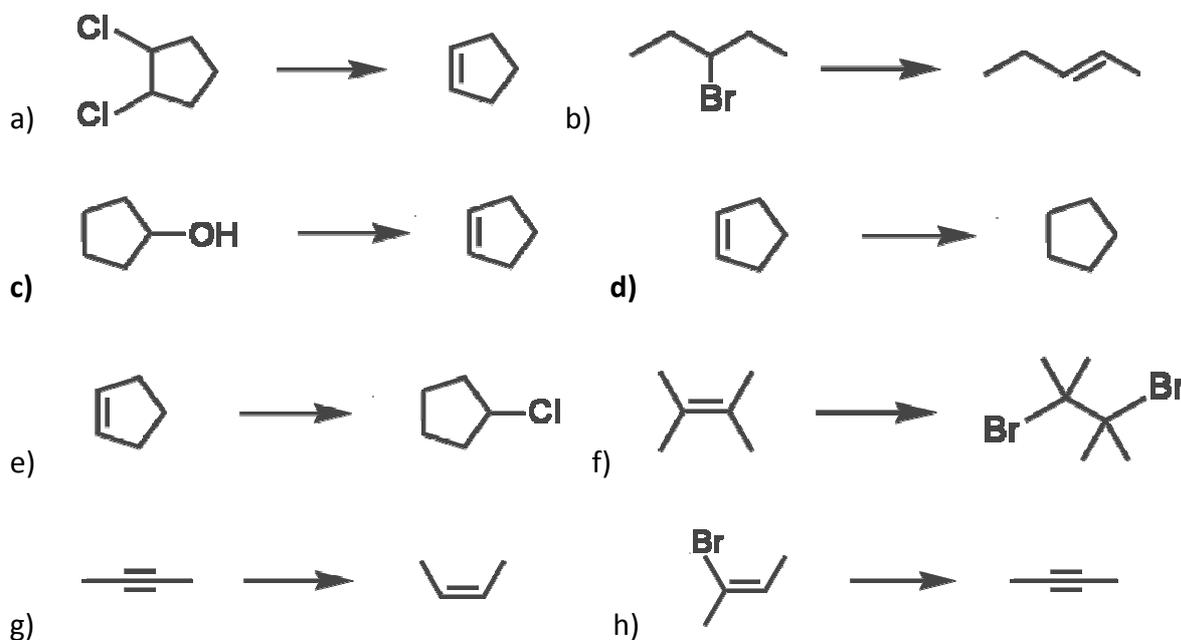
f. Donner la formule topologique et nommer le produit formé par hydrogénation catalytique de la molécule A

Oxydation

g. A, traitée par l'ozone dans le dichlorométhane puis par une poudre de zinc donne deux composés. Nommer et représenter ces deux composés.

EXERCICE 33

Sélectionnez **la ou les conditions nécessaires** pour exécuter la transformation suivantes :

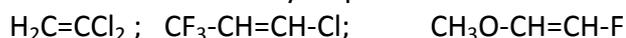


1. H₂ Pd Lindlar ; 2. H₂ Pd (ou Pt, Ni...); 3. Br₂ ; 4. HBr ; 5. NaNH₂ ; 6. Chaleur ; 7. Zn ; 8. NaOH ; 9. HCl ; 10. Cl₂ ; 11. H⁺ (H₂SO₄)

EXERCICE 34

Commenter la stéréochimie et donner les résultats des réactions ci – dessous :

a). Action de l'acide chlorhydrique sur :



b). Action du permanganate de potassium en solution diluée sur :

- le (E) – but-2-ène
- le (Z) – pent-2-ène

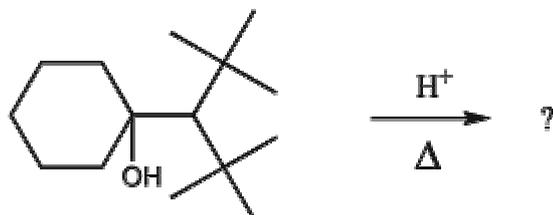
c). Action d'une molécule de brome (Br₂) sur :

- le (Z) – but-2-ène
- le (E) – pent-2-ène

EXERCICE 35

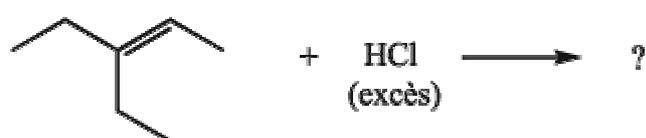
Identifiez le produit majoritaire obtenu suite aux réactions suivantes.

I.



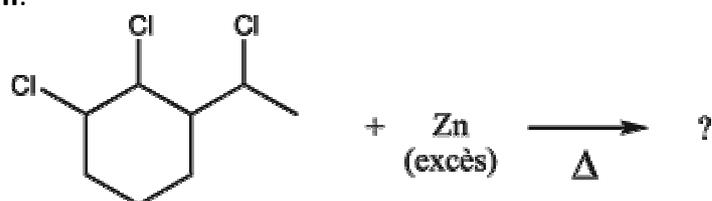
- A.
- B.
- C.
- D.
- E.
- F.

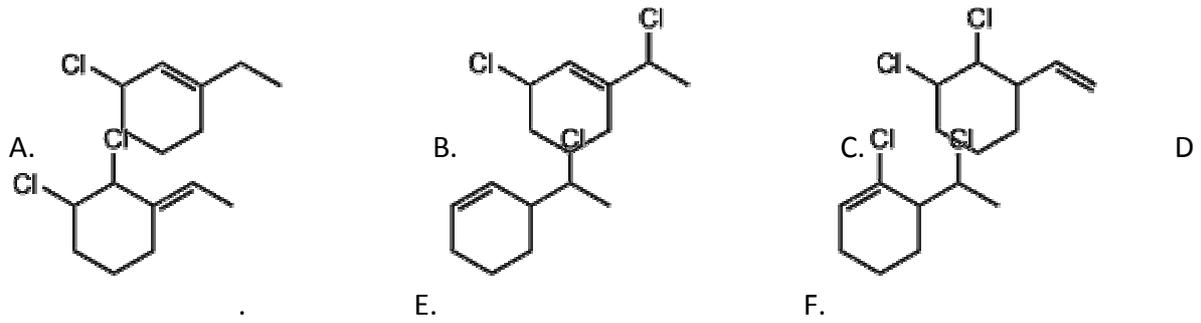
II.



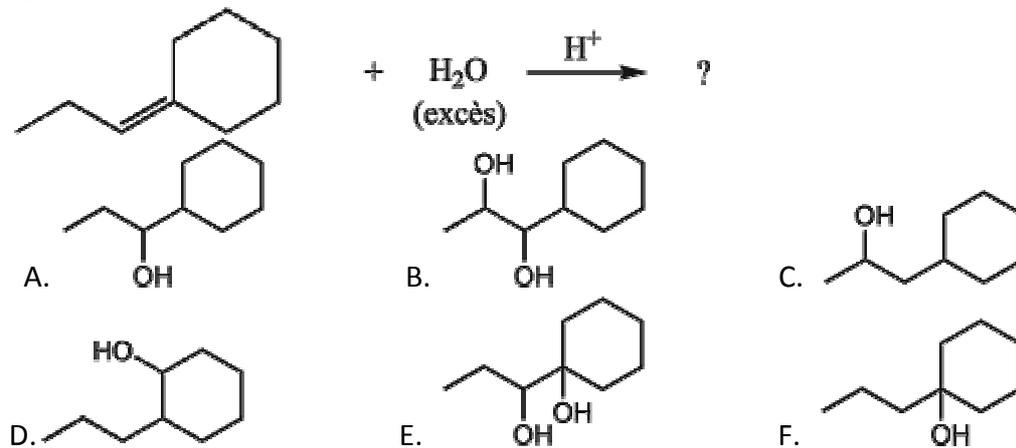
- A.
- B.
- C.
- D.
- E.
- F.

III.



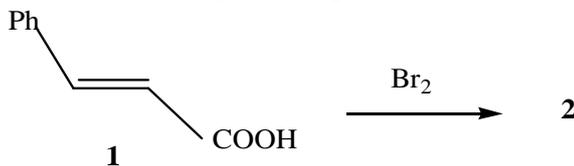


IV.



EXERCICE 36

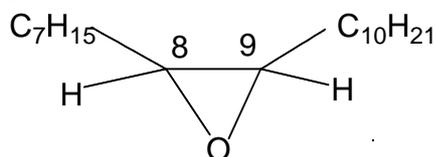
L'acide *trans*-cinnamique 1 réagit sur une solution de dibrome



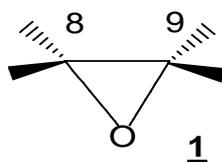
1. Quel est le composé obtenu 2 ? Le représenter selon Cram et Newman.
2. Le mélange obtenu présente-t-il une activité optique ? Justifier la réponse.

EXERCICE 37

Soit la phéromone suivante :



L'isomère actif, noté 1 est de configuration absolue 8R, 9S. Le représenter en complétant la représentation ci-dessous :



- a). Quels réactifs A et B peut-on envisager de faire réagir l'un sur l'autre pour synthétiser, la phéromone active 1 ? Le composé 1 est-il le seul obtenu ? Justifier.
- b). Le composé 1 est traité par la soude. Après acidification, on obtient le composé 2. On considèrera que le carbone 8 est moins encombré que le 9. Représenter le composé 2. Donner la configuration absolue des centres asymétriques de composé 2.

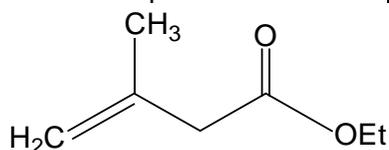
EXERCICE 38

Déduisez la structure des alcènes suivants :

- $C_{10}H_{20}$ par ozonolyse réductrice donne uniquement la *pentan-2-one*.
- C_8H_{14} par la même réaction donne le *2,5-diméthylhexanedial*.
- C_8H_{12} par la même réaction donne 2 moles de *butanedial*

EXERCICE 39

Soit le composé suivant noté 1



Le composé 1 est traité par un peracide R-COOOH.

- Qu'obtient-on ?
- Le composé obtenu 2 (R) est traité par le cyanure de potassium KCN et conduit ainsi, après addition d'eau au composé 3. Représenter le composé 3. Donner le mécanisme d'ouverture de l'époxyde. Justifier la régiosélectivité de l'attaque de CN^- . Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique de composé 3 ?

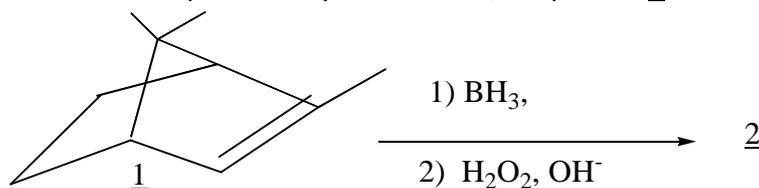
EXERCICE 40

Le pent-1-ène réagit sur HBr en présence de peroxyde sous irradiation.

- Quel composé 1 obtient-on ?
- Quel est le mécanisme de la réaction ?
- Proposer une méthode pour obtenir un régioisomère de 1 à partir de même pent-1-ène.

EXERCICE 41

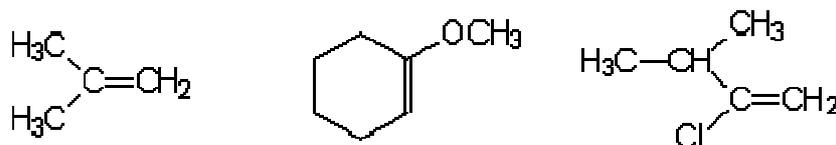
Placé dans les conditions classiques de l'hydroboration, l' α -pinène 1 donne un seul composé 2 :



- Quel est le composé 2 formé ?
- Donner le mécanisme de sa formation.

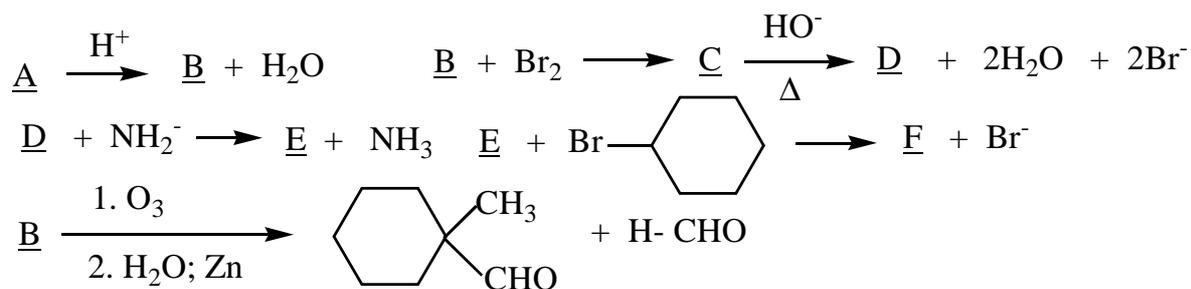
EXERCICE 42

Indiquer l'orientation de l'addition de HBr sur les composés suivants :



EXERCICE 43

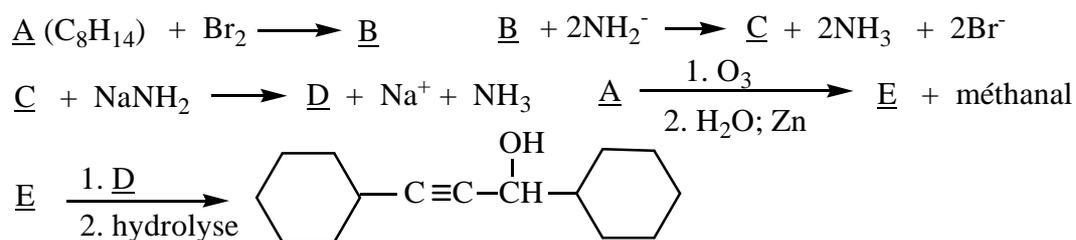
Remplacer les lettres par les composés qui conviennent :



Proposer le mécanisme de l'ozonolyse de B.

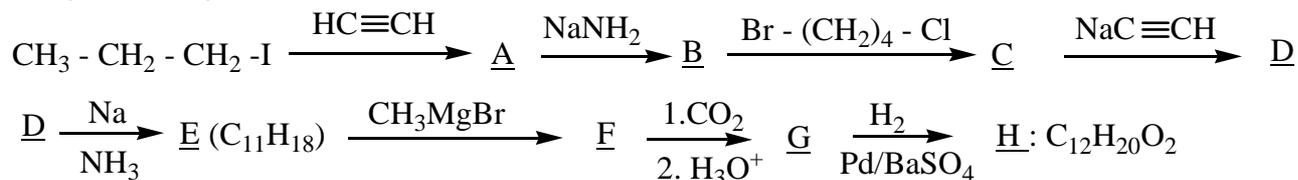
EXERCICE 44

Remplacer les lettres par les composés qui conviennent :



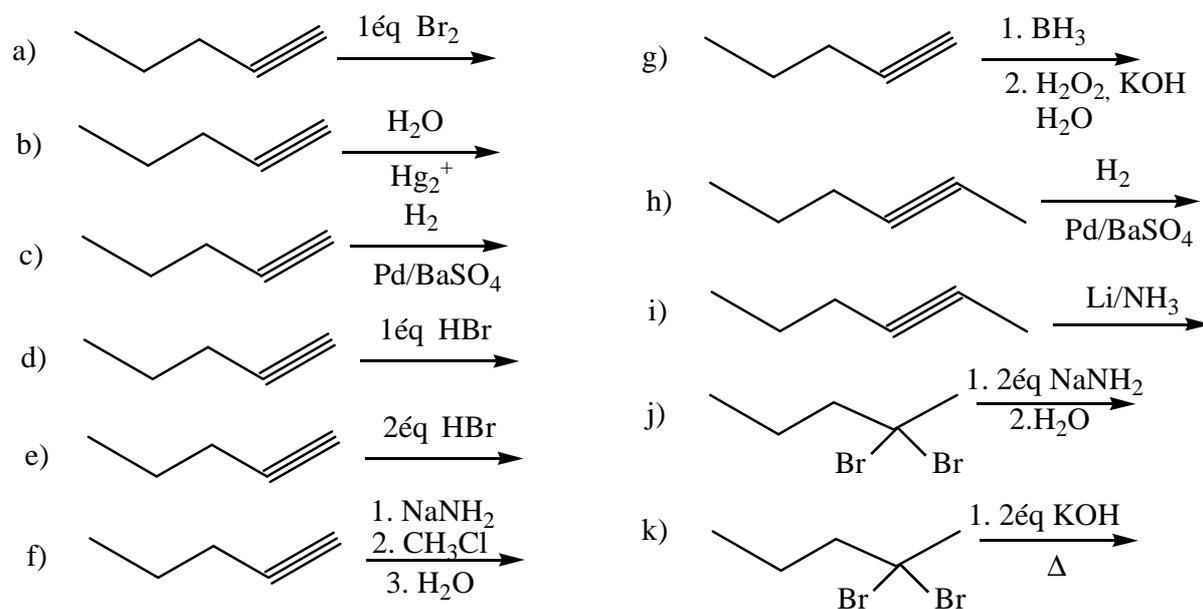
EXERCICE 45

Compléter la synthèse suivante :



EXERCICE 46

Prévoir le produit résultant des réactions suivantes :



Donner le mécanisme pour les réactions b), g) et i).

EXERCICE 47

Le (-)- (R)-2-chlorobutane est dissous dans l'acétone puis traité par l'iodure de sodium. On obtient un seul composé chiral.

- a)** Indiquer la structure du produit formé, le type de réaction et son mécanisme ;
b) Peut-on prévoir la configuration et le signe du pouvoir rotatoire du produit formé ?

EXERCICE 48

Compléter les réactions de substitution nucléophile suivantes et nommer le groupement fonctionnel obtenu :

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{K}^+ \text{CN}^- \rightarrow \mathbf{A}$
b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{Na}^+ \text{I}^- \rightarrow \mathbf{B}$
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \rightarrow \mathbf{C}$
d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{K}^+ \text{HS}^- \rightarrow \mathbf{D}$
e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \mathbf{E}$
f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+ \rightarrow \mathbf{F}$
g) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- \text{Na}^+ \rightarrow \mathbf{G}$
h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \mathbf{H}$

EXERCICE 49

Le (S)-(1-chloropropyl)benzène est traité :

- a)** par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. Sachant que le mécanisme se déroule en deux étapes dont la première est lente et la seconde rapide, en déduire le mécanisme et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).
b) par une solution alcoolique concentrée d'hydroxyde de potassium à chaud. Donner le mécanisme qui sera du même type que pour **a)** (c'est à dire 1 ou 2), la structure et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

EXERCICE 50

Donner les formules de tous les alcènes obtenus par déshydrohalogénéation des composés suivants :

- a)** 1-chloropentane
b) 2-chloropentane
c) 3-chloropentane
d) 2-chloro-2-méthylbutane

Indiquer l'alcène majoritaire et l'isomérisation Z / E lorsqu'elle existe. Est-il possible de prévoir le type d'élimination (E1 ou E2) ?

EXERCICE 51

Le (3R, 4S)-3-bromo-4-méthylhexane traité par KOH alcoolique concentrée à chaud conduit à trois composés **A**, **B** et **C** selon un processus élémentaire. **B** et **C** sont des isomères de configuration et **A** est un isomère de constitution de

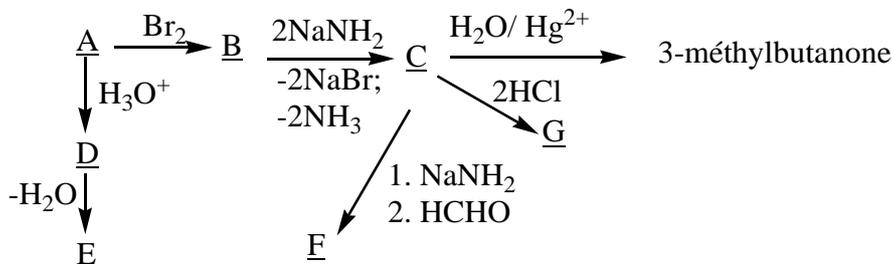
B et **C**. Choisissez parmi les propositions suivantes celles qui sont exactes :

- a)** **A** est actif sur la lumière polarisée.

- b) le mélange (**B + C**) est un mélange d'isomères Z et E.
 c) le mélange (**B + C**) est un mélange d'isomères R et S.
 d) **A** a une stéréochimie Z.
 e) **A** est le produit majoritaire.

EXERCICE 52

Déterminer la structure des composés **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **G** en complétant la suite de réactions :



EXERCICE 53

L'oxydation d'un alcène **A** par KMnO_4 fournit 2 cétones **B** et **C**. La cétone **B** est identifiée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu en 2 étapes :

- réaction du 2-bromopropane sur l'acétylure de sodium ;
- réaction du composé obtenu avec de l'eau, en présence de sels mercuriques, et obtention d'un composé identique à **B**.

La cétone **C** peut être obtenue par hydratation du 3-phénylprop-1-yne.

- a) Déterminer **A**, **B** et **C** en expliquant les réactions ci-dessus.
 b) Pour lever l'indétermination qui subsiste sur la structure de **A**, on pratique une hydrogénation catalytique de **A** sur Pd. On obtient un mélange racémique RR + SS. Quelle est la structure exacte de **A** ?

EXERCICE 54

Que donnent respectivement le but-1-yne et le but-2-yne avec les réactifs suivants :

- | | |
|---|---|
| a) $\text{H}_2/\text{Pd}-\text{BaSO}_4$; | f) H_2 , Ni Raney; |
| b) HCl ; | g) H_3O^+ , HgSO_4 ; |
| c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ | h) KMnO_4 ; |
| d) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$; | i) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ |
| e) NaNH_2 ; | j) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, Zn |

EXERCICE 55

Proposer l'obtention de **B** à partir de **A** en une ou plusieurs étapes

- | A | B |
|--|--|
| 1. Propène | Propyne |
| 2. Propyne | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ |
| 3. Pent-1-yne | Pent-2-yne |
| 4. But-2-yne | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Br})-\text{C}(\text{Br})_2-\text{CH}_3$ |
| 5. But-1-yne | oct-3-yne |
| 6. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ | hex-3-yne |
| 7. Propyne | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ |
| 8. But-2-yne | (2R;3S)-2,3-dibromobutane |
| 9. Hex-3-yne | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$ |

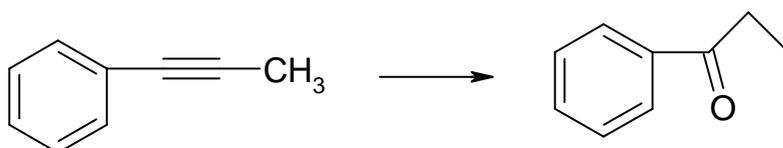
- | | |
|----------------|--|
| 10. Cycloctyne | <i>cis</i> -cyclooctane-1,2-diol |
| 11. Éthyne | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ |
| 12. Propyne | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{Br}$ |
| 13. But-1-yne | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ |

EXERCICE 56

Comment préparer le (2Z)-but-2-ène à partir du propyne ?

EXERCICE 57

Comment réaliser la transformation suivante :



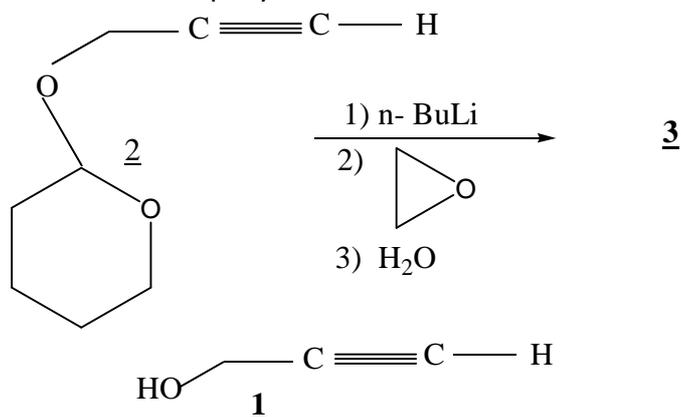
EXERCICE 58

Compléter les suites réactionnelles en précisant des mécanismes:

1. propyne + dichlore ;
2. but-2-yne + 2HCl
3. Isopropylacétylène + eau/ Hg^{2+} ;
4. Pent-2-yne + dihydrogène en présence de palladium ;
5. but-2-yne + Na/ NH_3 liquide

EXERCICE 59

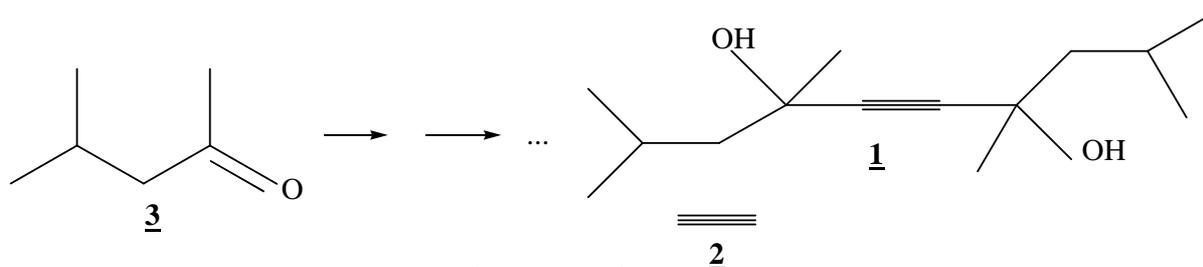
L'alcool propargylique 1 est fréquemment utilisé en synthèse sous sa forme protégée 2, qui est l'éther de tétrahydropyranyle du composé 1. On soumet le composé 2 d'abord à l'action du n- butyllithium, puis à celle de l'époxyde :



1. Quel est l'intérêt de travailler avec l'alcool propargylique protégé?
2. Quelle est la structure du produit 3?
3. Quel est le mécanisme de formation de 3?

EXERCICE 60

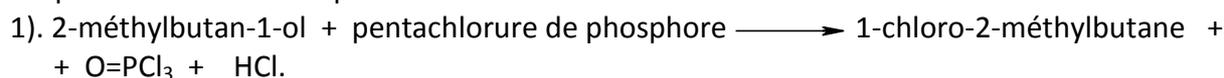
Le surfynol 1 est un composé anti-mousse, dont la synthèse est réalisée à partir de l'acétylène 2 et de cétone 3 :



Proposer un schéma de synthèse.

EXERCICE 61

Proposer un mécanisme pour les réactions suivantes :

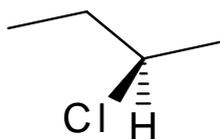


EXERCICE 62

Le 2-hydroxy-2-méthylbut-3-ène 1 réagit sur l'acide bromhydrique pour donner le composé 2, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$. Décrire le mécanisme de la réaction et la structure de 2.

EXERCICE 63

On réalise une substitution nucléophile du chlore par l'iode sur le composé suivant :



Pour cela, on fait réagir NaI et le composé en solution dans l'acétone.

Nommer le composé en précisant la configuration absolue du carbone asymétrique.

On suppose qu'il s'agit du $\text{S}_{\text{N}}1$

Donner le mécanisme de la réaction.

Quel(s) est (sont) le(s) produit(s) obtenu(s) ? Justifier.

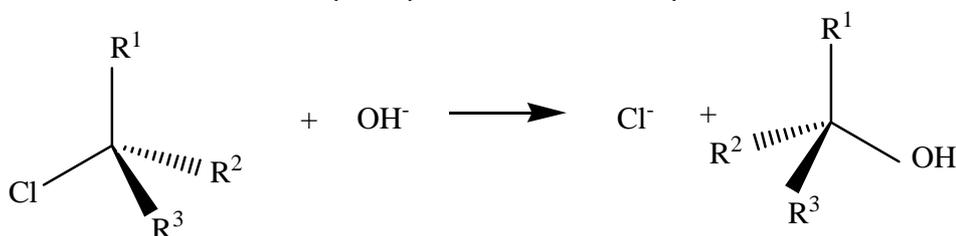
On suppose qu'il s'agit d'une $\text{S}_{\text{N}}2$.

Donner le mécanisme de la réaction.

Quel(s) est (sont) le(s) produit(s) obtenue(s) ? Justifier.

EXERCICE 64

On étudie la réaction de l'ion hydroxyde sur un chloroalkyle différemment substitué.



Les résultats donnent la constante de vitesse (k) relative en fonction des substituants du carbone qui subit la substitution nucléophile :

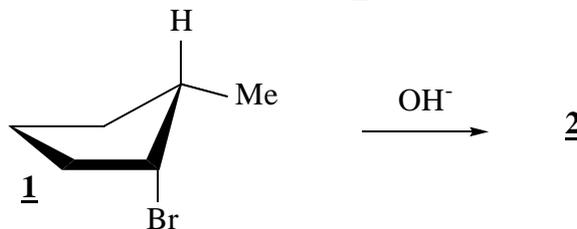
R^1	R^2	R^3	R^4
H	H	H	100
CH_3	H	H	0,6
CH_3	CH_3	H	0,0003

CH ₃	CH ₃	CH ₃	Réaction impossible
-----------------	-----------------	-----------------	---------------------

1. Commenter les résultats.
2. Expliquer les variations de k en s'appuyant sur le mécanisme de la réaction.

EXERCICE 65

Le (1R,2S)-*cis*-1-bromo-2méthylcyclopentane **1** réagit sur la potasse selon une substitution nucléophile pour donner un composé **2**.



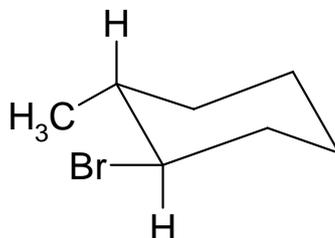
1. Quelle est la structure de **2** ?
2. Quel est le mécanisme de cette réaction ?

EXERCICE 66

Le 1-chlorophényléthane de configuration absolue (R) subit une réaction de substitution nucléophile. On obtient un mélange de 77% d'un produit de configuration (S) et 23% d'un autre de configuration absolue (R). Calculez les pourcentages relatifs à SN1 et SN2.

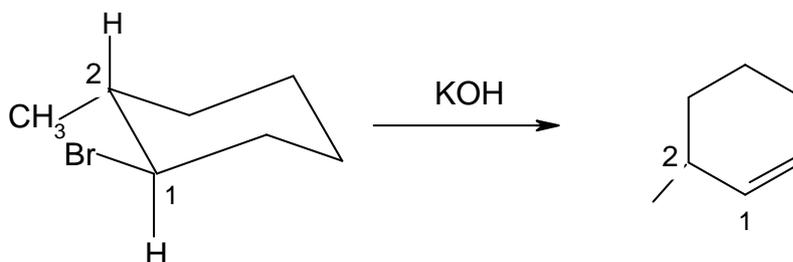
EXERCICE 67

1. Traité à chaud par la potasse, le 1-bromo-2-méthylcyclohexane subit une élimination. Représenter l'alcène *à priori* majoritairement formé et donner le bilan de la réaction.
2. Le 1-bromo-2-méthylcyclohexane existe sous forme de plusieurs stéréoisomères de configuration. Pour le stéréoisomère suivant :



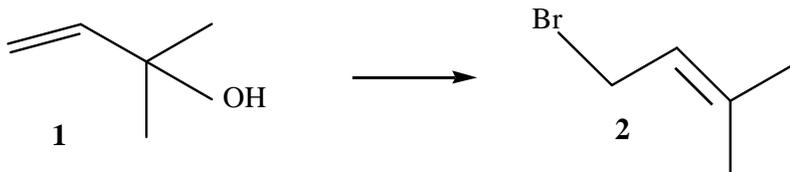
Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques. Représenter l'autre conformation chaise de la molécule. Laquelle est la plus stable ?

3. Sachant que la molécule subit un mécanisme de type E2, justifier le résultat suivant :



EXERCICE 68

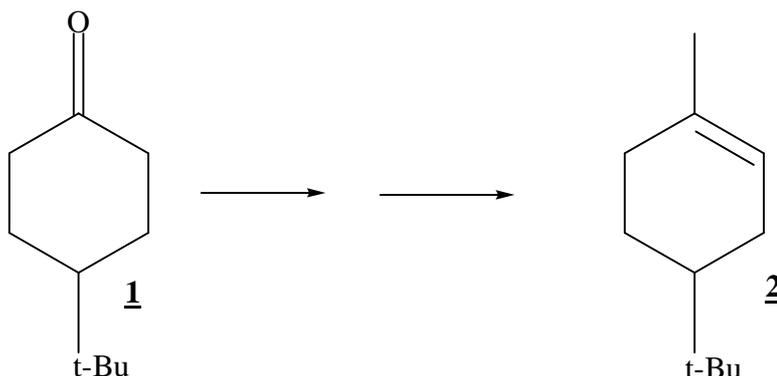
L'alcool allylique tertiaire **1** est transformé en dérivé bromé allylique **2**.



1. Proposer un réactif pour cette réaction.
2. Décrire le mécanisme de formation de **2** en remarquant que la double liaison a migré au cours de la réaction.

EXERCICE 69

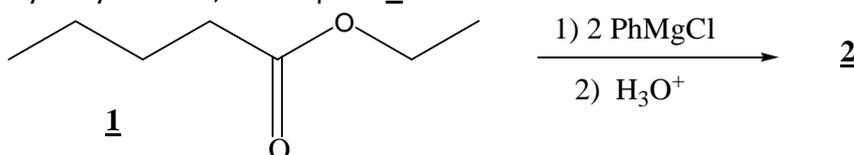
La 4-*tert*-butylcyclohexane **1** est transformé en 4-*tert*-butyl-1-méthylcyclohexène **2**.



1. Donner les réactifs nécessaires pour transformer **1** en **2**.
2. Donner le mécanisme de la première étape.
3. Quelle est la deuxième réaction ?

EXERCICE 70

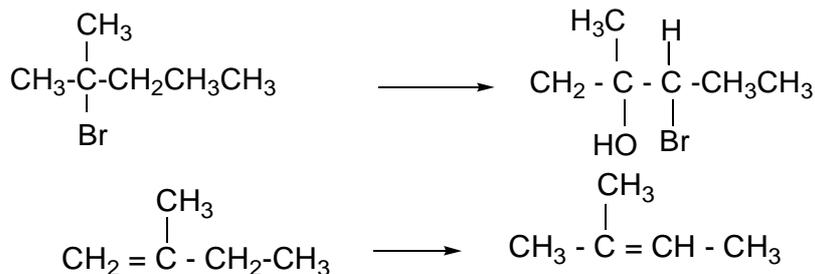
Le pentanoate d'éthyle **1** réagit sur le bromure de phénylmagnésium dans l'éther. Après hydrolyse acide, le composé **2** est formé.

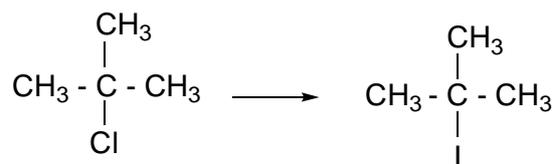


1. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
2. Ecrire le mécanisme.

EXERCICE 71

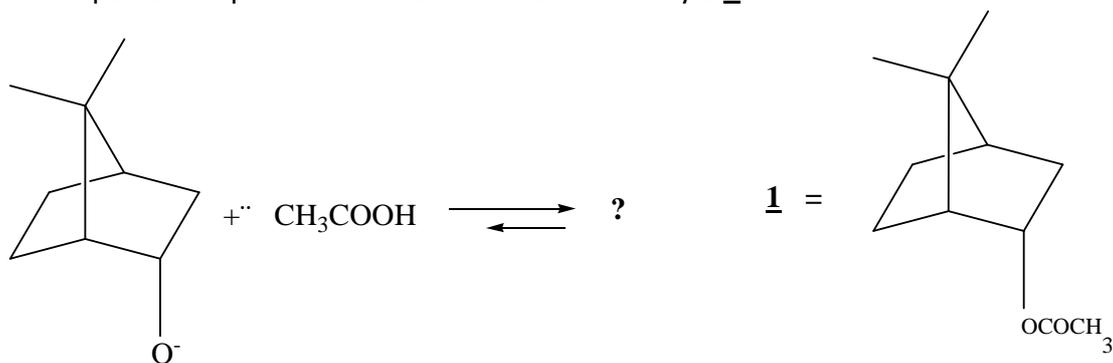
Montrer comment les transformations suivantes peuvent être effectuées (spécifier réactifs et conditions ; noter que plusieurs étapes peuvent être nécessaires).



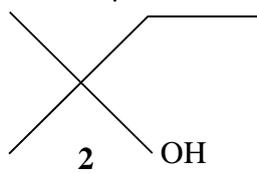


EXERCICE 72

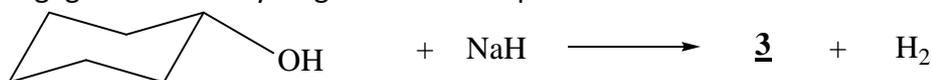
1. Compléter la réaction ci-dessous et commenter en comparant le pouvoir acide des deux couples acide-base concernés. On notera que cette réaction est la dernière étape de la saponification de l'acétate d'isobornyle 1.



2. Quelle est l'action du sodium métallique sur l'alcool tert-amyle 2 ?

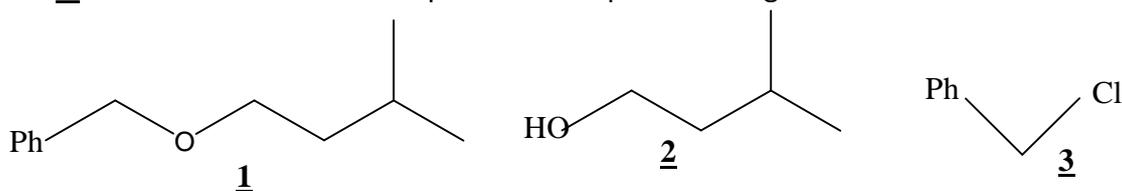


3. L'hydruure de sodium réagit sur cyclohexanol, pour donner le composé 3 et un dégagement de dihydrogène. Ecrire l'équation de la réaction.



EXERCICE 73

L'éther 1 est une des substances responsables du parfum des gardénias :



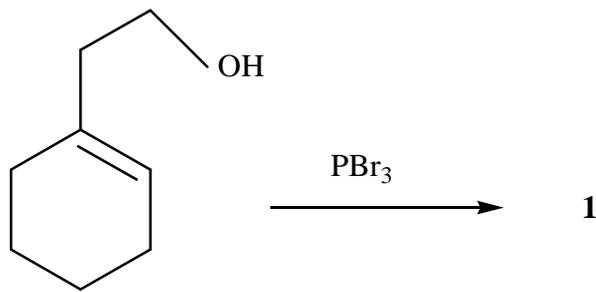
Comment le préparer à partir du 3-méthylbutanol 2, du chlorure benzylique 3 et d'hydruure de sodium ? Quel est le mécanisme de cette réaction ?

EXERCICE 74

Le *tert*-butanol est agité avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Ecrire le mécanisme de la réaction et le produit formé.

EXERCICE 75

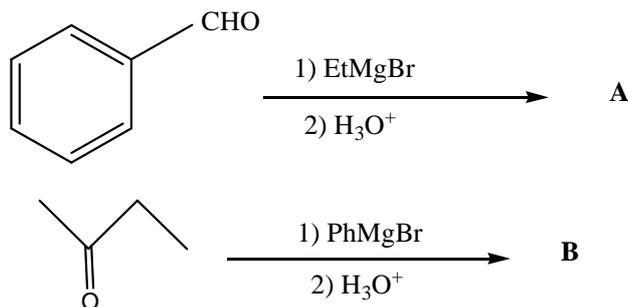
Compléter la réaction suivante :



Ecrire le mécanisme.

EXERCICE 76

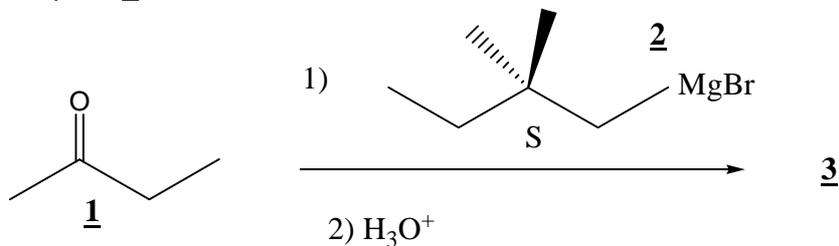
On considère les réactions suivantes :



1. Donner la structure des produits obtenus dans chaque cas.
2. Dans le cas de la formation de **A**, écrire le mécanisme réactionnel.
3. **A** et **B** présentent-ils une activité optique ?

EXERCICE 80

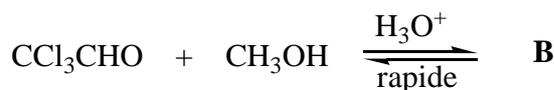
La butanone **1** réagit sur le bromure de (2S)-(2-méthyl-2-phényl)butylmagnésium **2** pour donner le composé **3**.



1. Donner la structure du composé **3**.
2. Combien de stéréoisomères obtient-on ? Les représenter dans l'espace. Le **3** est-il optiquement optique ?

EXERCICE 81

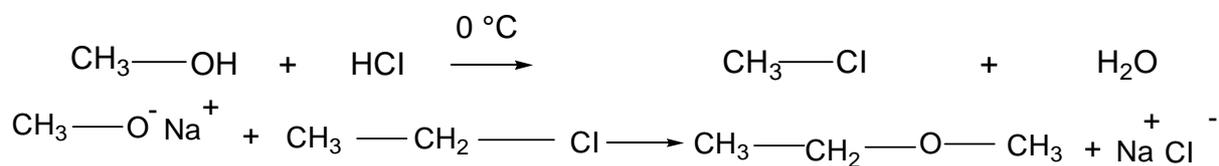
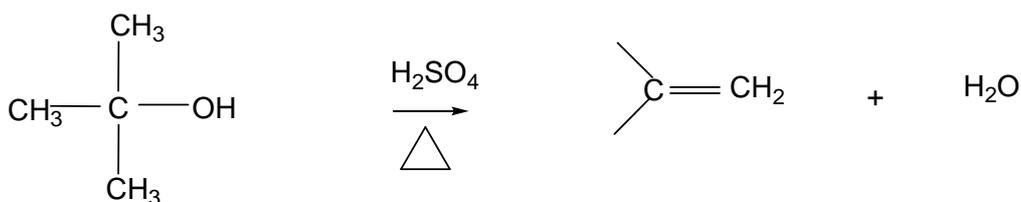
On considère les réactions suivantes.



1. Commenter les différences. Donner les structures de **A** et **B**.
2. Ecrire le mécanisme de la formation de **A**.

EXERCICE 82

Proposer un mécanisme pour les réactions suivantes :



EXERCICE 83

Trois alcools A, B, C ont pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Traité par le dichromate de potassium, A conduit à l'acide 2-méthylpropanoïque.

Représenter et nommer A. B est un alcool secondaire. Donner la formule topologique de B.

Représenter et nommer la molécule obtenue par oxydation de B par le dichromate de potassium. Le dichromate de potassium ne permet pas l'oxydation de C. L'action du permanganate de potassium à chaud et en milieu acide conduit à un alcène qui subit ensuite une coupure oxydante (rupture de la liaison double et formation d'une cétone et d'un acide carboxylique). A quelle classe appartient C ? Le représenter. Représenter l'alcène formé par la déshydratation de C. Nommer et représenter les produits obtenus lors de la coupure oxydante de cet alcène par le permanganate potassium.

EXERCICE 84

Ecrire le mécanisme réactionnel de l'hémiacétalisation et acétalisation en milieu acide.

Représenter le(s) produit(s) obtenu(s) à partir du 4-hydroxybutanal.

Donner la configuration absolue des centres asymétriques. Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

EXERCICE 85

Résoudre les suites réactionnelles ci-dessous :



EXERCICE 86

1. Expliquer la régiosélectivité de la céto-lisation en milieu basique de

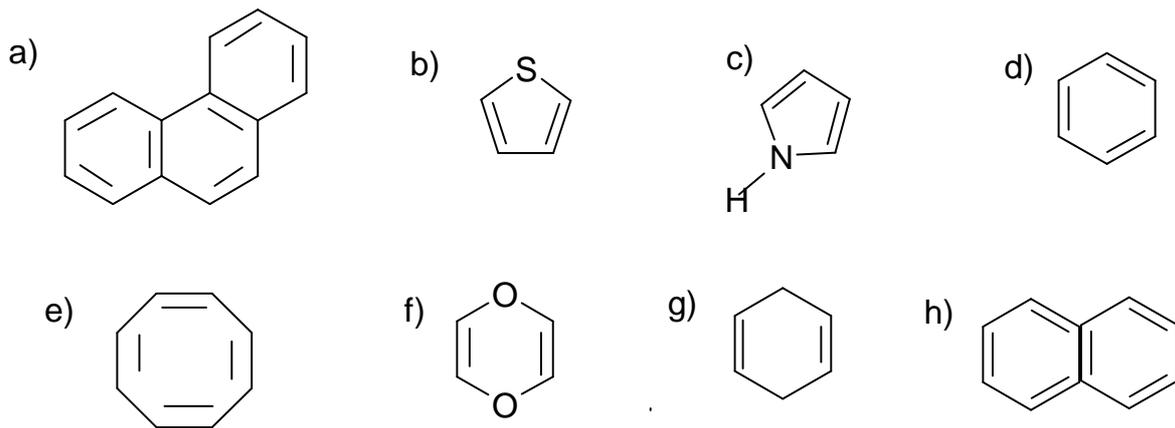
a) 3-méthylbutan-2-one

b) 3-phénylpropan-2-one

2. Expliquer la régiosélectivité de la céto-lisation en milieu acide de 3-méthylbutan-2-one. Comment évolue le céto-l en milieu acide ?

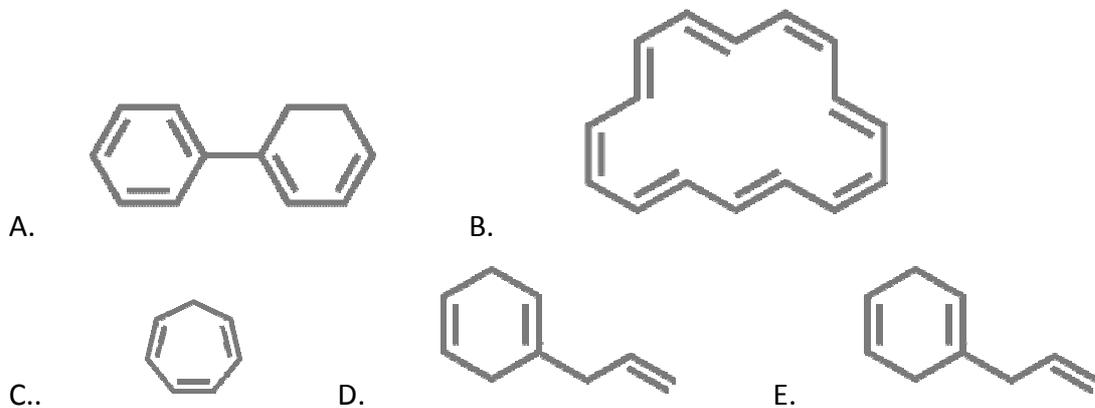
EXERCICE 87

Les composés suivants sont-ils aromatiques ?



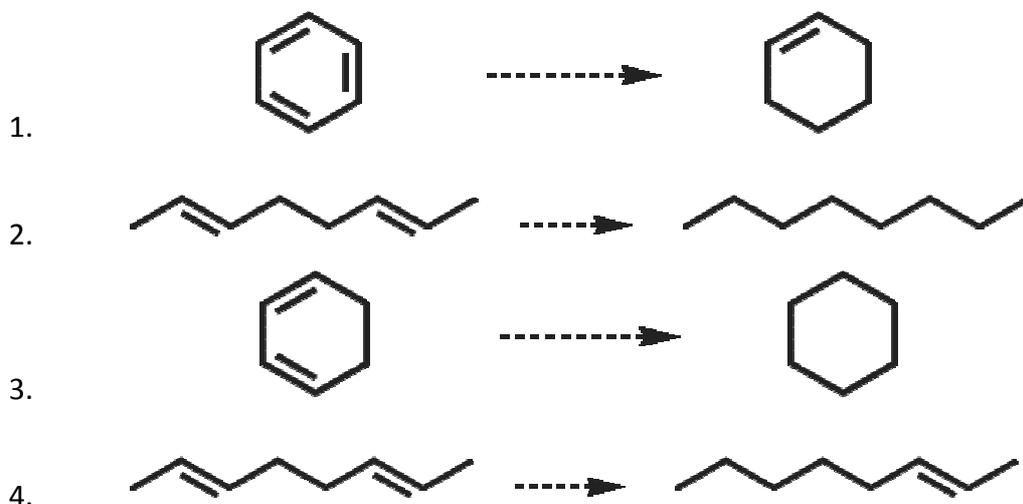
EXERCICE 88

Indiquez si les composés suivants contiennent **au moins un noyau aromatique** (Aromatique), s'il n'en contient pas, précisez **s'il s'agit ou non d'un système conjugué**.



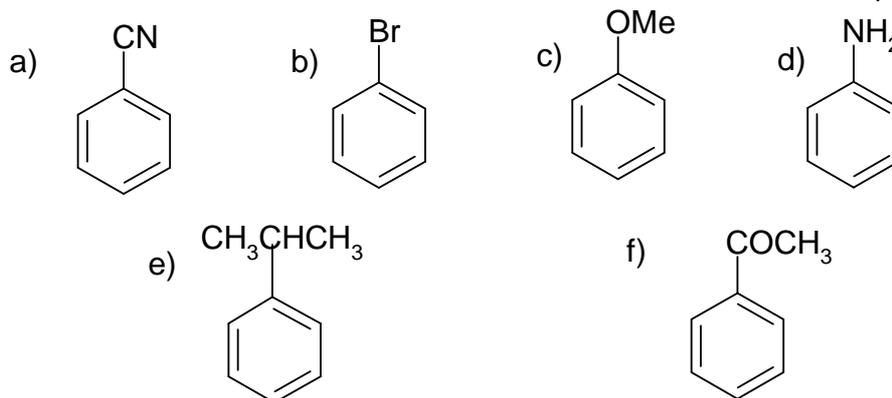
EXERCICE 89

Parmi les réactions suivantes, laquelle dégage la **plus grande quantité d'énergie** suite à une hydrogénation catalytique ?



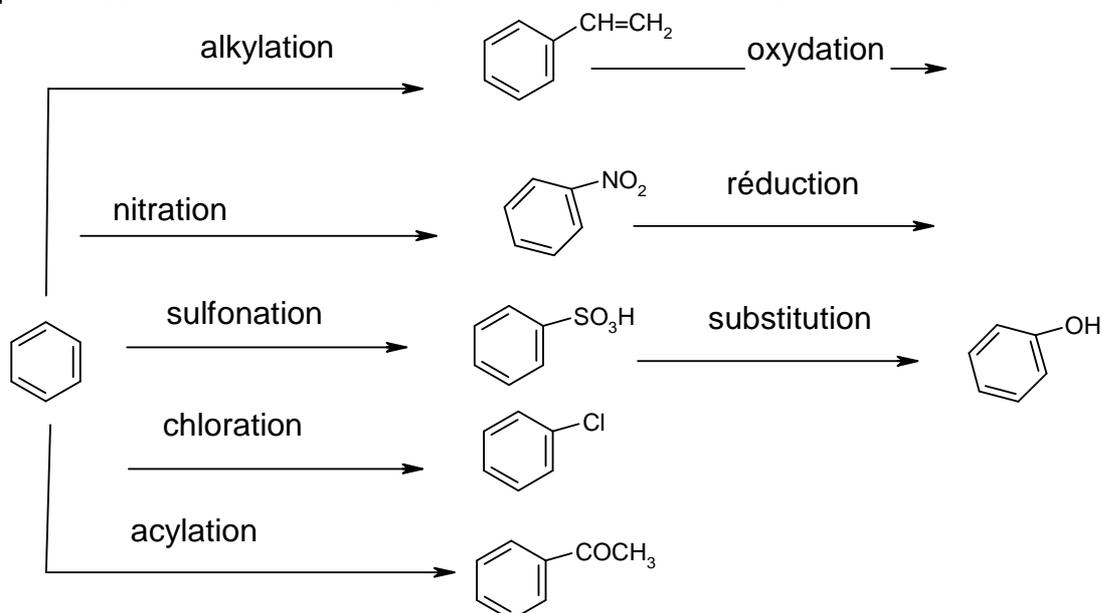
EXERCICE 90

Les composés suivants sont activés ou désactivés face à la substitution électrophile?



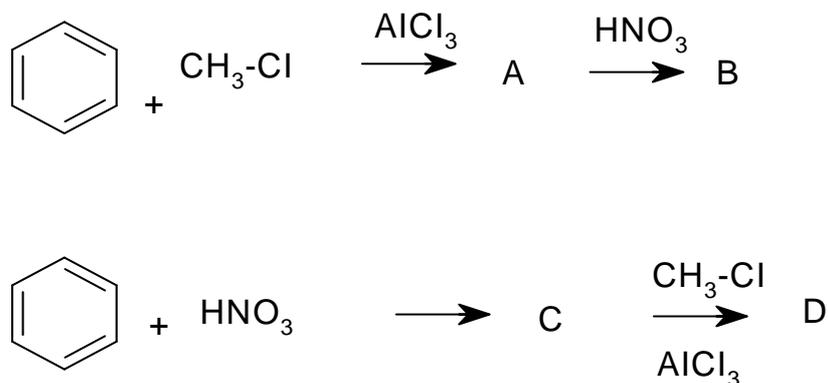
EXERCICE 91

Indiquer les réactifs qui permettraient de réaliser la première étape des synthèses présentées au dessous. Décrire le mécanisme de ces réactions.



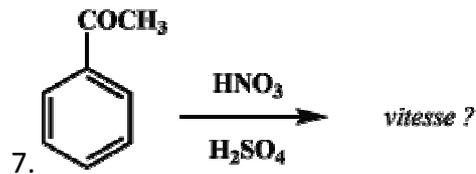
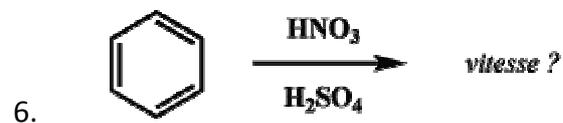
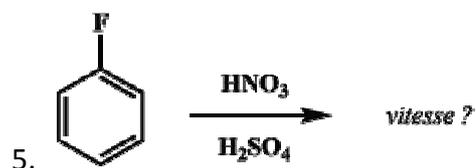
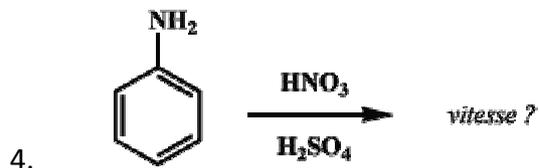
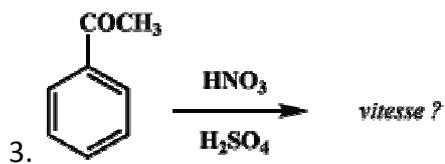
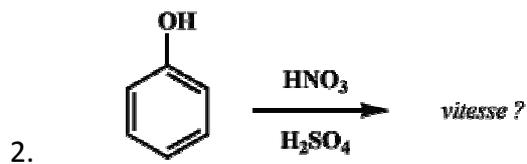
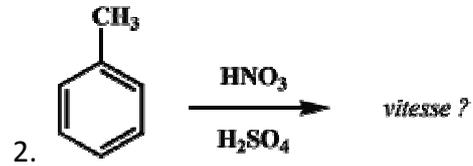
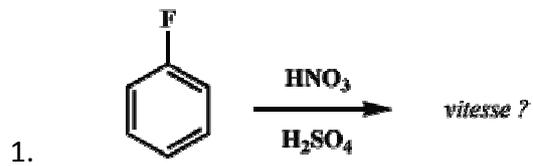
EXERCICE 92

Représenter les molécules A, B, C, D. Pourquoi les deux séquences réactionnelles ne conduisent-elles pas au même composé ?



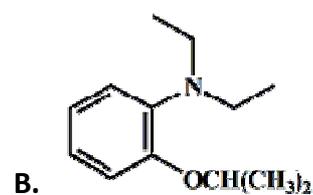
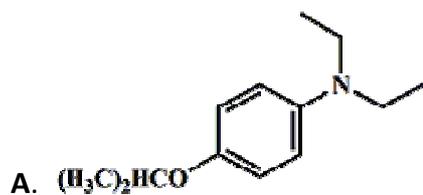
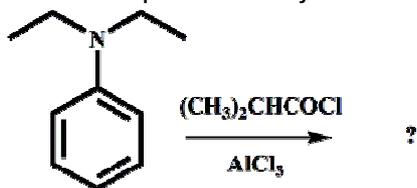
EXERCICE 93

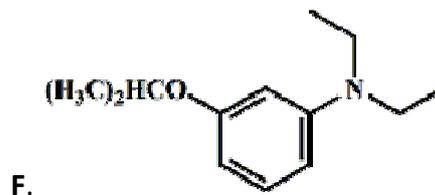
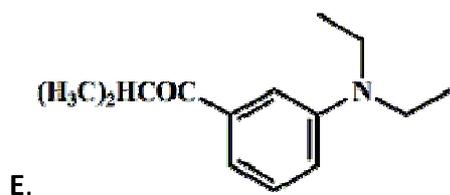
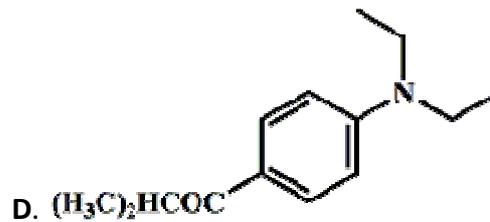
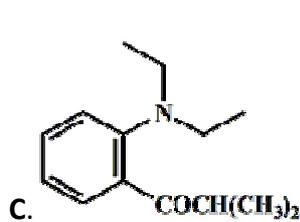
Quelle réaction parmi les suivantes se caractérise par une **plus grande vitesse** et la quelle par une **plus petite vitesse** dans des conditions équivalentes ?



EXERCICE 94

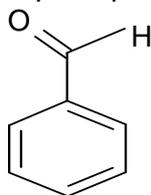
Sélectionnez le ou les produits majoritaires obtenus par la réaction suivante :





EXERCICE 95

Le benzaldéhyde a pour formule :



On effectue la mononitration du benzaldéhyde par action de l'acide nitrique. Représenter le composé majoritairement formé. Donner le mécanisme de la réaction.

EXERCICE 96

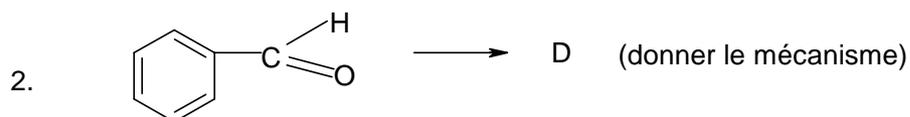
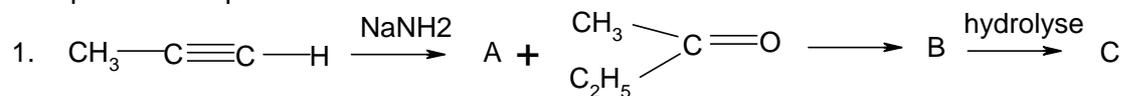
Suggérer un procédé pour transformer le benzène en p-méthylphénol.

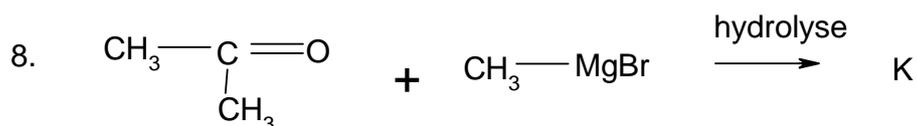
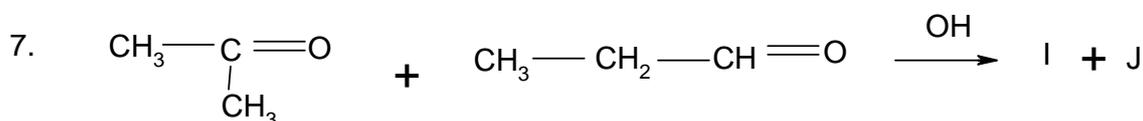
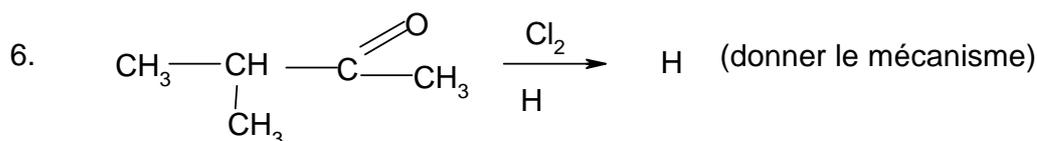
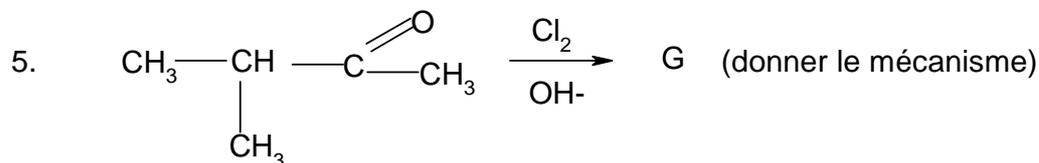
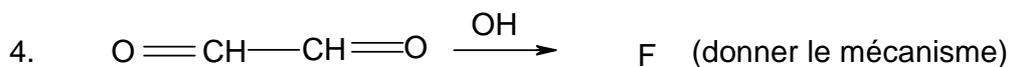
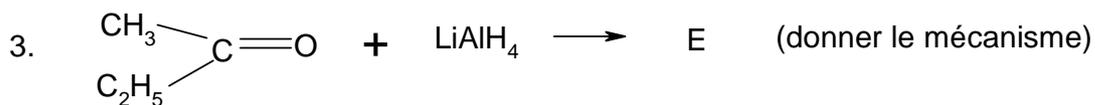
EXERCICE 97

Suggérer un enchaînement de réactions pour transformer le phénol en cyclohexène.

EXERCICE 98

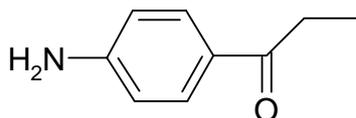
Compléter les équations-bilans suivantes :





EXERCICE 99

On souhaite pr\u00e9parer la mol\u00e9cule suivante not\u00e9e A :



Quels sont les r\u00e9actifs n\u00e9cessaires \u00e0 la formation de A \u00e0 partir de l'aniline ?

Quelle est l'orientation induite par le regroupement $-\text{NH}_2$? Obtient-t-on l'isom\u00e8re souhait\u00e9 ? Obtient-on un isom\u00e8re ? Comment peut-on qualifier une telle r\u00e9action ?

EXERCICE 100

1. Donner le m\u00e9canisme de la r\u00e9action en milieu acide entre l'ac\u00e9tone et la m\u00e9thylamine.
2. Donner deux st\u00e9roisom\u00e8res de l'oxime obtenu \u00e0 partir du propanal.
3. Commenter la st\u00e9ochimie du r\u00e9arrangement de Beckmann de l'oxime de l'\u00e9thylm\u00e9thylc\u00e9tone.

EXERCICE 101

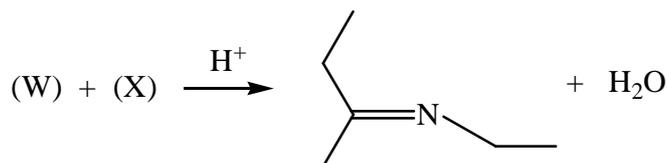
Ecrire les \u00e9quations-bilans des r\u00e9actions entre l'\u00e9thanamine et :

- a. $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ \u00e0 0°C .
- b. CH_3I (1 \u00e9quivalent).
- c. HCl .
- d. CH_3COCl .

e. CH_3COCH_3 .

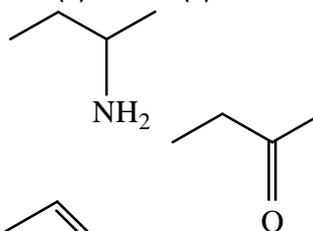
EXERCICE 102

On considère la réaction suivante



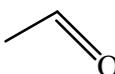
Parmi les quatre propositions, cocher la ou les réponse(s) exacte(s) :

A - le composé (W) a la structure suivante :

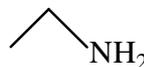


B - le composé (W) a la structure suivante :

C - le composé (X) a la structure suivante :



D - le composé (X) a la structure suivante :



EXERCICE 103

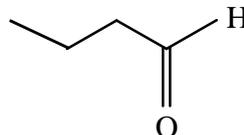
Soit un hydrocarbure (1) de formule brute C_2H_2 . On réalise la séquence réactionnelle suivante à partir du composé (1) :

Parmi les cinq propositions suivantes, cocher la ou les réponse(s) exacte(s) :

A - le composé (4) est un aldéhyde

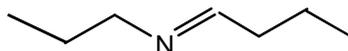
B - le composé (4) est une méthylcétone

C - le composé (4) a pour structure :



D - le composé (5) est une imine

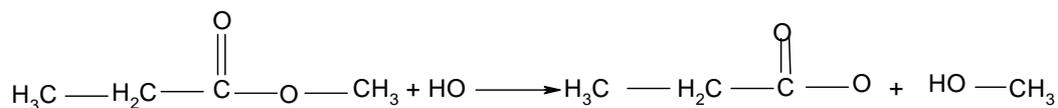
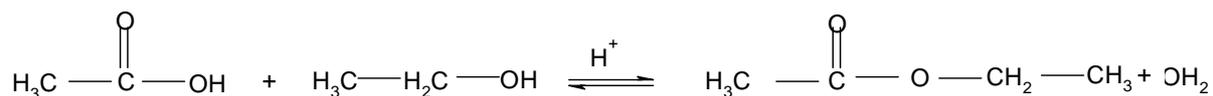
E - le composé (5) a pour structure:



EXERCICE 104

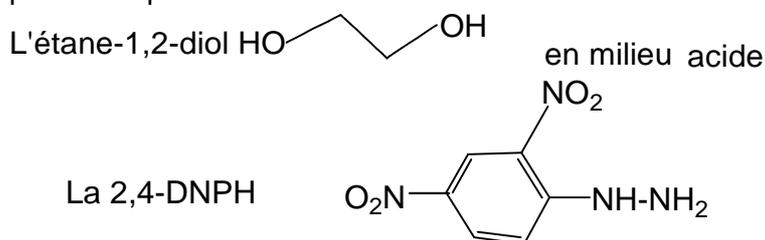
1. Proposer un mécanisme pour la réaction entre le 2-chloro-2-méthylpropane et l'éthanamine (1 équivalent).

2. On traite le (2R)-2-clorobutane par la méthamine (1 équivalent). Sachant qu'il s'agit d'un mécanisme d'ordre 2, représenter le composé formé. Donner le mécanisme de la réaction



EXERCICE 105

On souhaite préparer le propanoate d'éthyle à partir de l'éthanol et des différents composés minéraux. On propose la séquence réactionnelle suivante :



EXERCICE 106

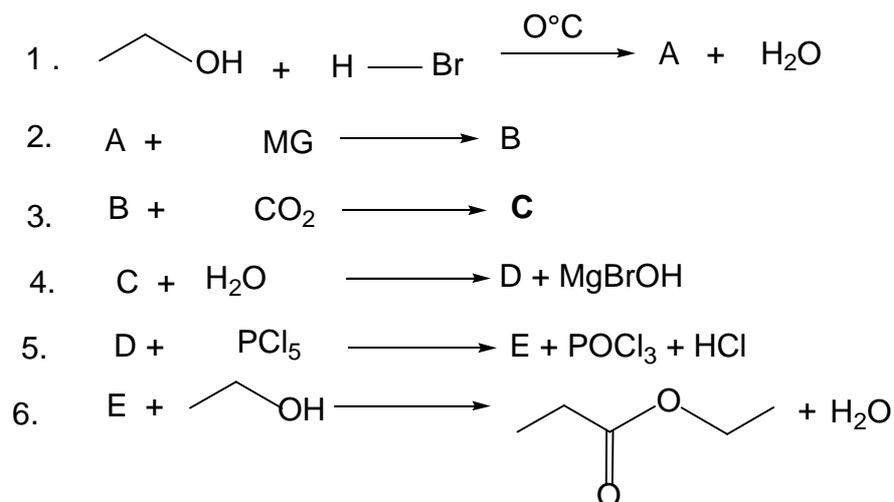
Représenter le composé obtenu lorsque l'on fait réagir la propanone avec les réactifs suivants :

- NaBH_4 suivi d'une hydrolyse.
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-MgBr}$ suivi d'une hydrolyse.

EXERCICE 107

- L'acide tartrique ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque est diacide existant sous forme de trois stéréoisomères de configuration absolue des centres asymétriques.
- On fait réagir un mélange racémique d'acide (+)-tartrique et d'acide (-)-tartrique avec du (2S)-butan-2-ol. Les deux fonctions acides sont estérifiées. Représenter les différents composés pouvant se former en indiquant la relation de stéréoisomères existant entre eux.

EXERCICE 108



Donner les formules des composés A, B, C, D, E.

Pourquoi passe-t-on par le composé E plutôt que de faire la réaction directement entre D et l'éthanol ?

EXERCICE 109

Pour les composés ci-après, représenter les formules en projection de Fischer pour tous les isomères, l'activité optique et les composés méso :

- 1,4-dibromo-2,3-dihydroxybutane
- 1-hydroxy-2,3-dichlorobutane
- acide tartrique $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$

EXERCICE 110

Nommer les molécules suivantes :

