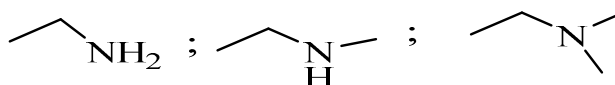
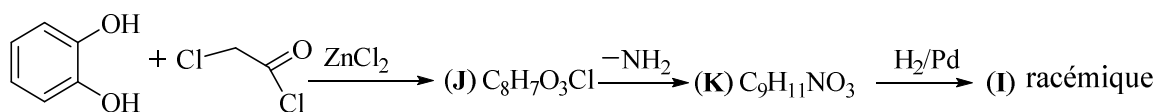


Fiche de TD/ L3 Chimie 2015-2016

- En partant de la *p*-toluidine, préparer le *m*-bromotoluène
- Montrez comment par le test de Hinsberg, les amines aliphatiques suivantes peuvent être classées ?

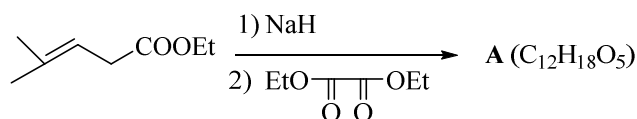


- La réaction de la N-méthylaniline avec l'anhydride acétique fournit un composé A et de l'acide éthanoïque.
 - Quelle est la nature de la réaction ?
 - Quel est le solvant usuellement utilisé ?
- L'adrénaline (I) de formule brute $C_9H_{13}NO_3$ est la première hormone isolée dont la synthèse a été réalisée comme suit :

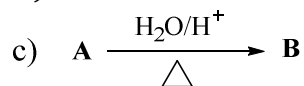


Par ailleurs, l'oxydation de (J) par l'hypoiodite de sodium suivie d'une hydrolyse acide conduit à l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque.

- Quelle est la formule développée de l'adrénaline (I)
 - Combien de stéréoisomères (I) peut-elle présenter ?
- Soit la séquence suivante de réactions :



- Quel est le rôle de NaH ?
- En déduire la formule de A.

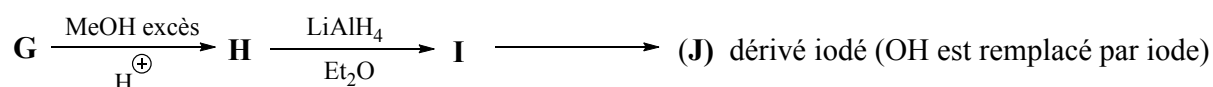
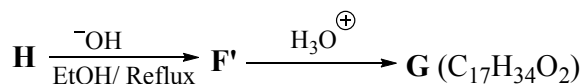
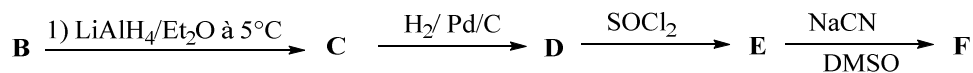
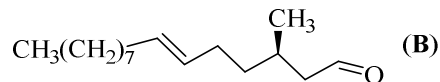


Montrez le mécanisme de A à B.

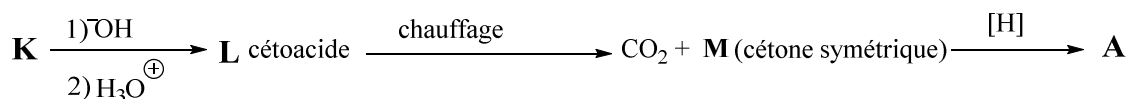
- Un composé (J) optiquement actif de formule $C_7H_{14}O_2$, traité par une solution d'hydroxyde de potassium, conduit après acidification à un acide ($C_2H_4O_2$) et à un composé K, optiquement actif ($C_5H_{12}O$). L'oxydation ménagée de K par le permanganate de potassium conduit à un dérivé L ($C_5H_{10}O$) qui réagit de manière positive au test avec la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) mais pas aux autres tests.

- a) Les réactions précédentes permettent-elles de préciser sans ambiguïté la structure du composé (J) ?
 b) Sachant que (J) est de configuration R, donnez la (ou les) représentation(s) spatiale(s) de CRAM de K.

7. Synthèse de la phéromone sexuelle A de la mouche Tsé-sé, un alcane A en C₃₃ :
 13,33-diméthylpentatriacontane à partir de l'aldéhyde (B) de structure

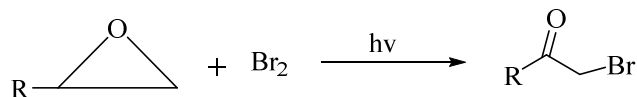


En milieu basique, le 3-oxobutanoate de méthyle donne un dianion (un sur C₂ et un sur C₄) qui réagit avec 2 molécules de (J) pour K, après neutralisation :



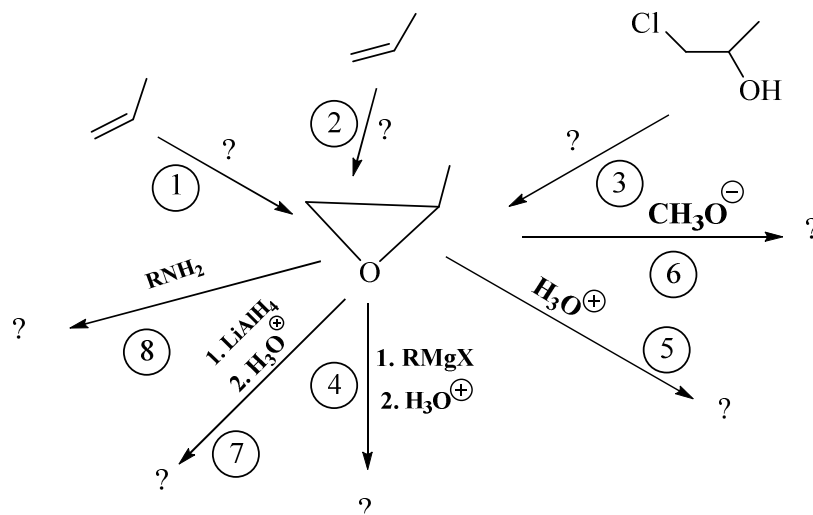
- a) Nom, structure de C puis mécanisme ?
 b) Indiquer le schéma réactionnel de C → D
 c) Equation bilan de D → E
 d) Equation bilan de E → F, nature de la réaction ?
 e) Equation bilan conduisant à G
 f) Structure de I ?
 g) Structure du dianion ?
 h) Nature de la réaction de l'action de (J) sur le dianion
 i) Structure de L et M
 j) Quelle méthode permet de passer de M à A ?

8. On donne le schéma réactionnel suivant :

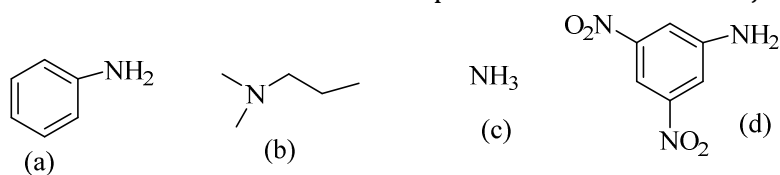


Expliquer pourquoi ?

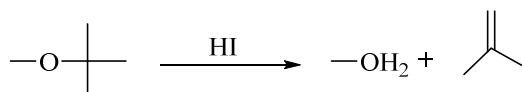
9. On donne :



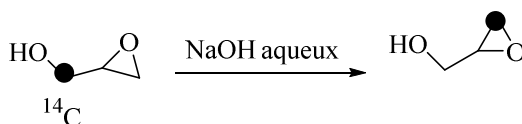
10. Classer par basicité croissante les amines représentées ci-dessous en justifiant :



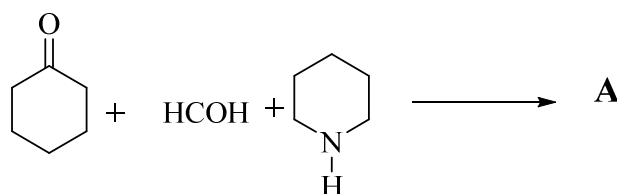
11. Proposez un mécanisme pour la transformation suivante :



12. La réaction ci-après est-elle possible ? Sinon que faut-il alors faire pour qu'elle le soit ?
Décrire le mécanisme

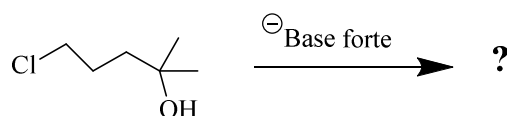


13.



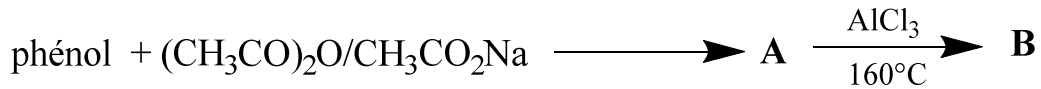
Complétez la réaction puis décrire le mécanisme

14. On donne

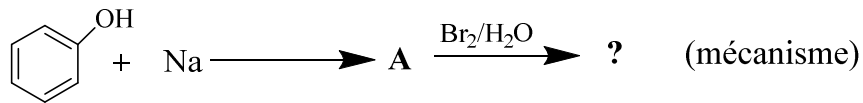


Proposez un mécanisme réactionnel.

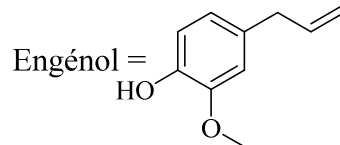
15. Compléter les suites réactionnelles tout en décrivant les mécanismes impliqués.



16.



17. L'eugénol est présent à l'état naturel dans le clan de gironfle auquel il donne son goût et son odeur caractéristique. Il est utilisé comme antiseptique par les chirurgiens-dentistes. Proposer sa synthèse à partir d'un éther allyle du gaïcol que vous obtiendrez.

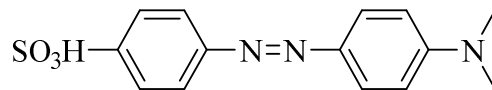


18. Une mononitration est effectuée sur 200 g de paracrésol. On extrait après purification 75% de **A**. **A** est dissout dans une solution diluée de potasse et traitée par le sulfate de diméthyle $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (qui joue le même rôle que CH_3Cl). On extrait par l'éther un produit **B** de la phase aqueuse avec 80% de rendement. **B** est traité par la poudre de Fe en milieu chlorhydrique pour donner **C** avec 90% de rendement après purification.

18.1. Trouver **A**, **B** et **C**

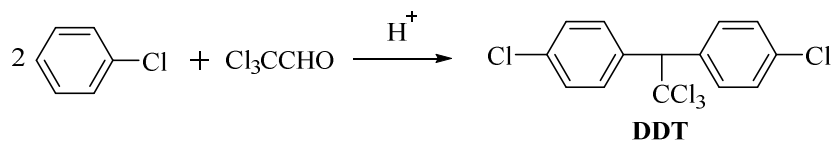
18.2. Mécanisme de **A** et **B** ?

19. Proposez la synthèse de l'hélianthine (méthyle orange) un indicateur coloré dont la structure chimique est la suivante :

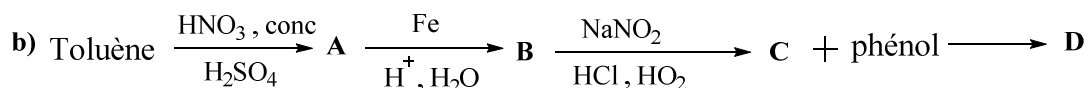
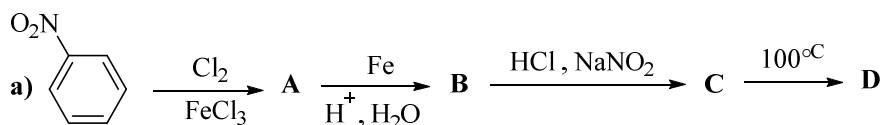


20. Ecrire le mécanisme de l'acylation selon Friedel et Crafts du toluène par le chlorure d'acétyle, le chlorure d'aluminium étant employé comme catalyseur.

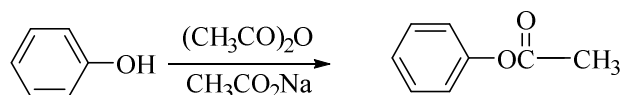
21. Le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) est un insecticide préparé à partir du chloral et du chlorobenzène. Décrire le mécanisme de la réaction.



22. Compléter les séquences réactionnelles suivantes et indiquer la nature des réactions et la formule développée des produits obtenus en justifiant s'il y a plusieurs possibilités.

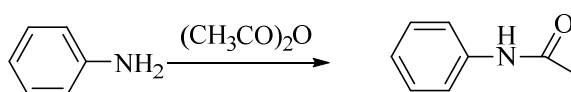


23. Le phénol réagit avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, pour produire un ester, l'acétate de phényle.



Le groupe $\text{CH}_3\text{COO-}$ de l'acétate de phényle, comme le groupe $-\text{OH}$ d'un phénol est un orienteur ortho-para.

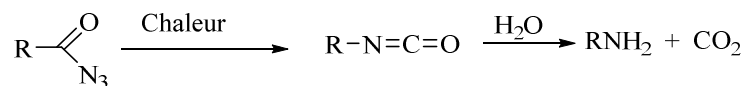
- Quelle caractéristique structurale du groupe $\text{CH}_3\text{COO-}$ explique cette propriété ?
- L'acétate de phényle, même s'il subit une réaction aux positions *o* et *p*, est moins réactif par rapport à la substitution électrophile aromatique que le phénol. A l'aide de la théorie de la résonance, expliquer pourquoi il en est ainsi.
- L'aniline est tellement réactive dans plusieurs substitutions électrophiles que des réactions non souhaitées surviennent, un moyen d'éviter ces réactions indésirables consiste à transformer l'aniline en acétanilide en la traitant avec du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique.



Quelle sorte d'effet orienteur le groupe acétamido ($\text{CH}_3\text{CONH-}$) exerce-t-il ?

- Expliquer pourquoi ce groupe est moins activant que le groupe amino $-\text{NH}_2$.

24. Les azotures d'acides subissent une réaction (appelée réarrangement de *Curtius*) assez semblable à la dégradation de Hofmann.



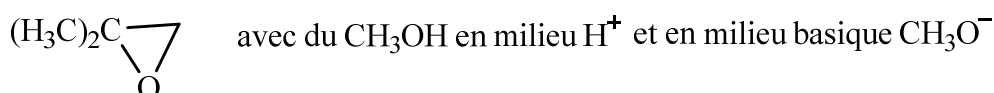
Donner le mécanisme de cette réaction.

25. Peut-on préparer la *ter*-butylamine par la méthode de Gabriel ? Expliquer.

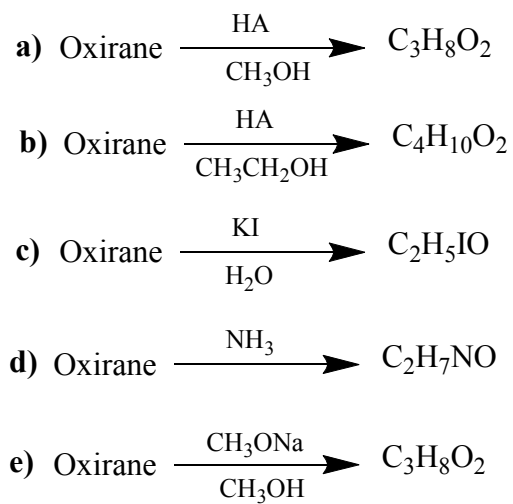
26. Qu'obtient-on en traitant par le diazométhane : (a) le chlorure de benzoyle ; (b) l'acide *p*-bromobenzoïque ; (c) l'acide *méta*-hydroxybenzoïque ?

27. Suggérer un mécanisme pour la réaction de l'oxyde d'éthylène avec H_3O^+ .

28. Proposer des mécanismes qui permettent d'expliquer la formation des différents isomères lors de la réaction de



29. Proposer une structure pour chacun des produits suivants.



30. Proposer une méthode de préparation de l'oxyde d'isopropyle et de méthyle faisant appel à la synthèse de Williamson.