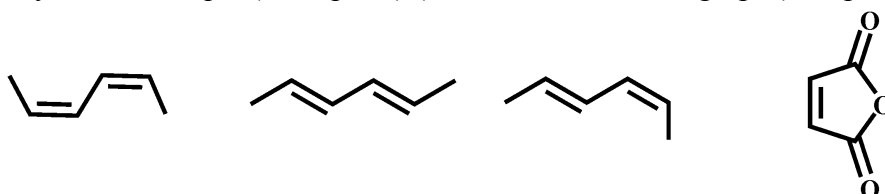


SMC (S6)
Travaux Dirigés de Chimie Organique
Série n°5

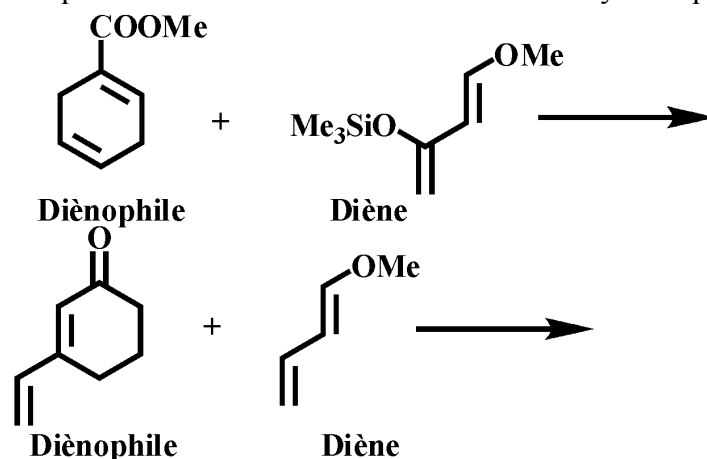
Exercice I :

Classer les trois diènes suivants par ordre de réactivité décroissante par rapport à l'anhydride maléique (diénophile) (l'un des diènes ne réagit pas). Expliquer.



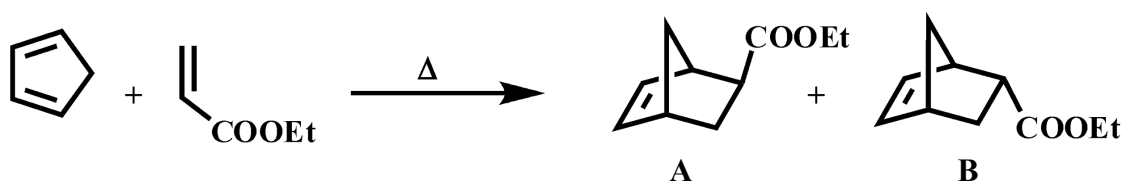
Exercice II :

Donner la structure le produit obtenu dans les réactions de Diels-Alder ci-dessous et indiquer la stéréochimie relative des centres asymétriques.

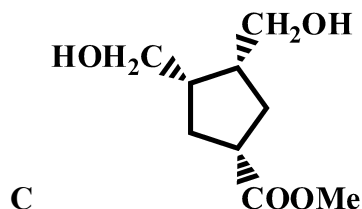


Exercice III :

Soit la réaction de Diels-Alder suivante qui donne l'isomère *endo* majoritaire et l'isomère *exo* minoritaire :



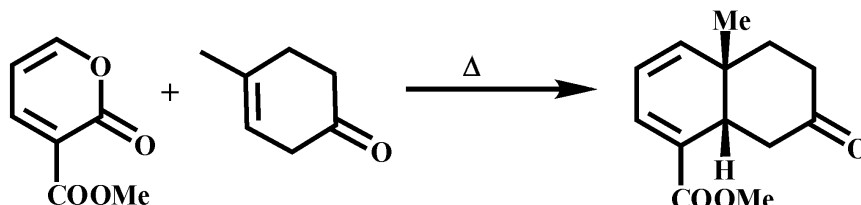
- Attribuer la dénomination *endo* et *exo* aux structure **A** et **B** ?
- Quelle relation y a-t-il entre **A** et **B** ?
- La réaction de Diels-Alder est-elle : régiosélective, énantiosélective, diastéréosélective et (ou) sous contrôle cinétique.
- Si on prolonge le temps de réaction seul l'isomère **A** est obtenu. Expliquer pourquoi ?
- Montrez comment on peut préparer le composé **C** à partir de l'isomère *endo*.



- f) On fait subir à l'isomère *exo* le même traitement que l'isomère *endo* dans la question e) indiquez la stéréochimie relative du composé obtenu.

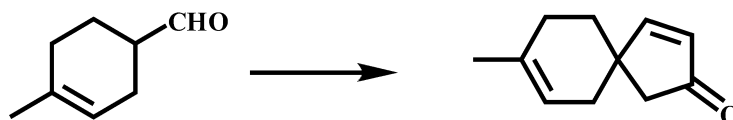
Exercice IV :

Suggérer un mécanisme pour cette réaction et expliquer les stéréo et la régiochimie.



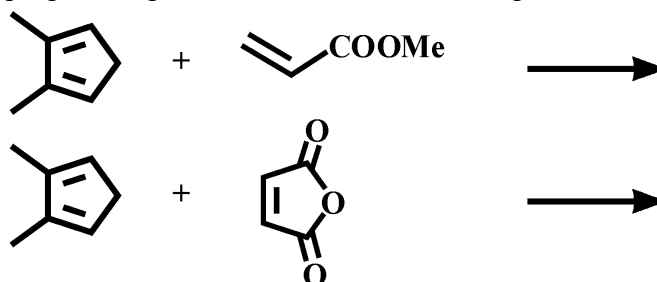
Exercice V :

Suggérer une synthèse de cette cétone spirocyclique à partir de produit de départ indiqué. Proposer une préparation de l'aldéhyde de départ.



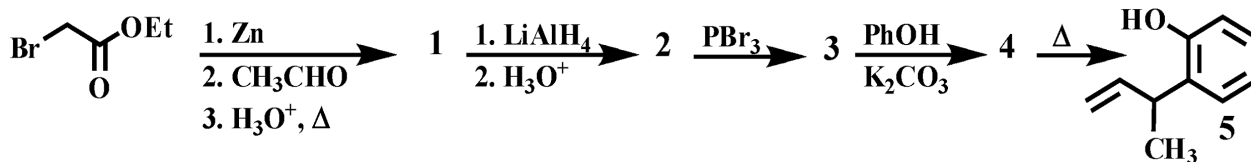
Exercice VI :

Dans la réaction avec le 2,3-diméthylcyclopentadiène, l'un des diénophiles ci-dessous donne une proportion plus élevée d'addition *endo* que l'autre. Lequel et pourquoi ?



Exercice VII :

Soit la séquence de réactions suivante.



- Donner la structure des composés 1, 2, 3 et 4.
- Donner le mécanisme de l'obtention du composé 5 à partir du composé 4.

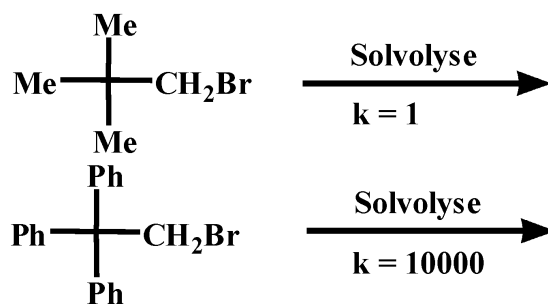
Exercice VII :

Prédire le produit majoritaire de réarrangement obtenu lorsqu'on traite les diols suivants en milieu acide sulfurique :

- 1-Phényl-1,2-éthanediol.
- 1,1,2-Triphényl-1,2-propanediol.

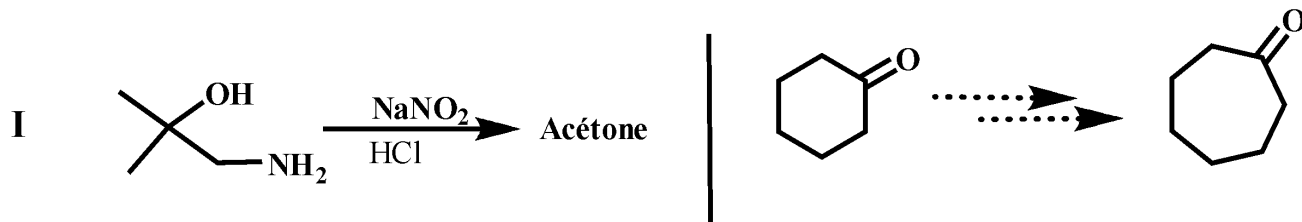
Exercice VIII :

La solvolysé du bromure de néophényle est dix mille fois plus rapide que la solvolysé du bromure de néopentyle. Pourquoi ?



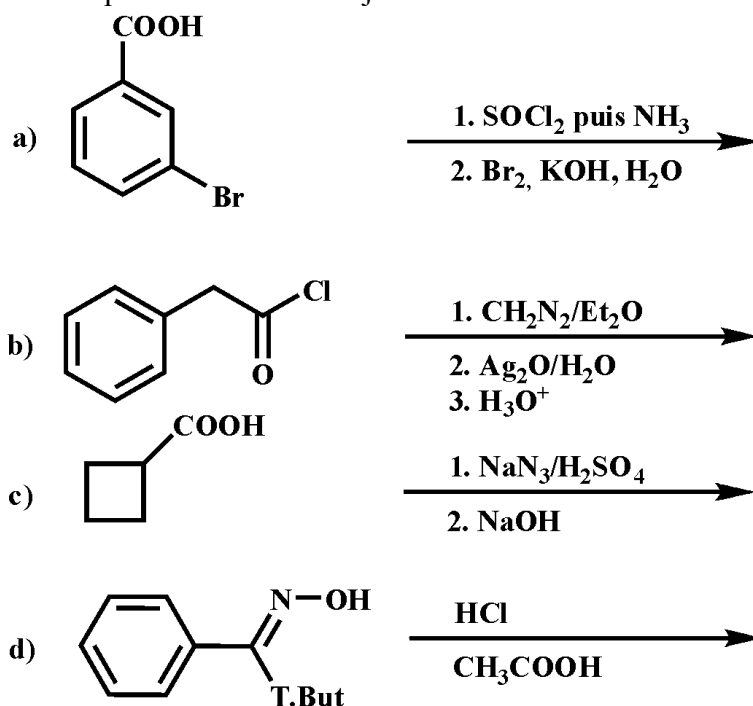
Exercice IX :

Les aminométhylméthanols (structure générale selon 1) donnent des cétones par action de l'acide nitreux HNO_2 . Utilisée pour former des cétones cycliques à cycle étendu, c'est la réaction de *tiffeneau-Demjanov*. Décrire un schéma synthétique pour passer de la cyclohexanone à la cycloheptanone. On dispose de tous les réactifs nécessaires.



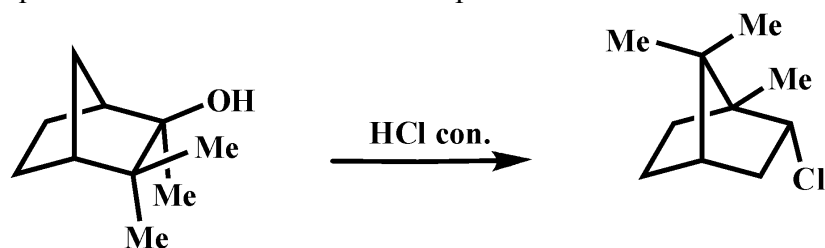
Exercice X :

Déterminer les produits obtenus majoritairement à l'issue des réactions suivantes.



Exercice XI :

Expliquer la transformation suivante en précisant le mécanisme et stéréochimie.



Exercice XII :

Prévoir le produit obtenu dans la réaction ci-dessous, donner le mécanisme de la réaction et préciser la stéréochimie du produit obtenu.

