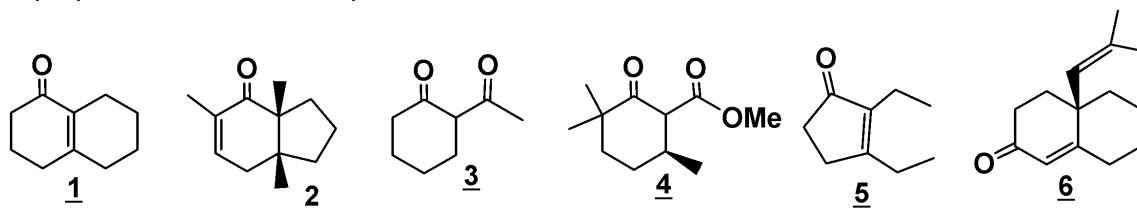


TD-Chimie Organique
SÉRIE N°2

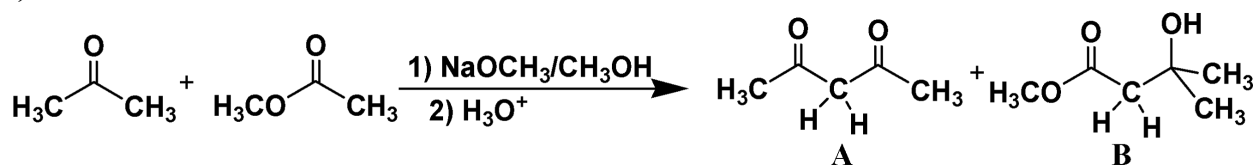
Exercice 1 :

Les produits 1 à 6 ont été préparés par des réactions de condensations faisant intervenir des composés dicarboxylés. Donnez la structure des produits de départ et le nom de la réaction impliquée au cours de chaque transformation.



Exercice 2 :

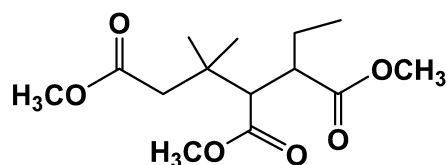
1) On considère la réaction de condensation suivante :



a) Dans les conditions de cette réaction, le produit A est obtenu majoritairement. Expliquer ce résultat.

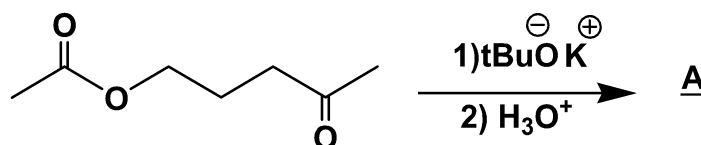
b) Comment est-il possible de préparer le composé B à partir de propanone et d'éthanoate de méthyle.

2) Même si le composé, représenté ci-dessous, possède trois groupes ester, un seul produit de Dieckmann est obtenu lorsque ce composé est traité successivement par NaOCH₃ dans CH₃OH et par H₃O⁺. Donner la structure du produit de cette réaction et expliquer pourquoi c'est le seul produit formé.



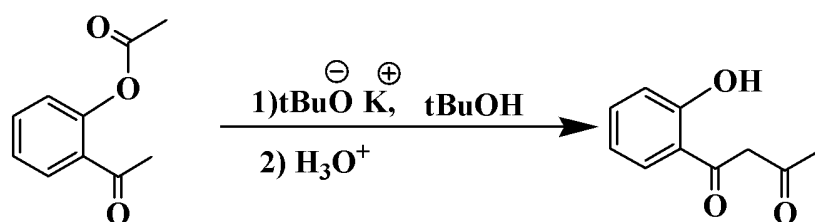
Exercice 3 :

1) Donner la structure du produit (A) en précisant le mécanisme de sa formation.

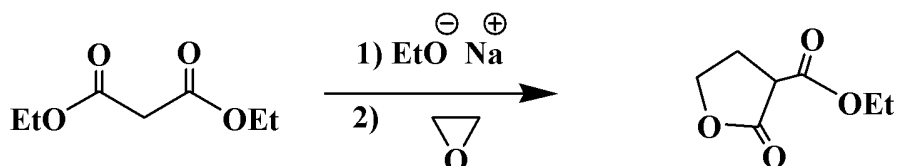


2) Proposer un mécanisme pour chacune des transformations suivantes :

a)



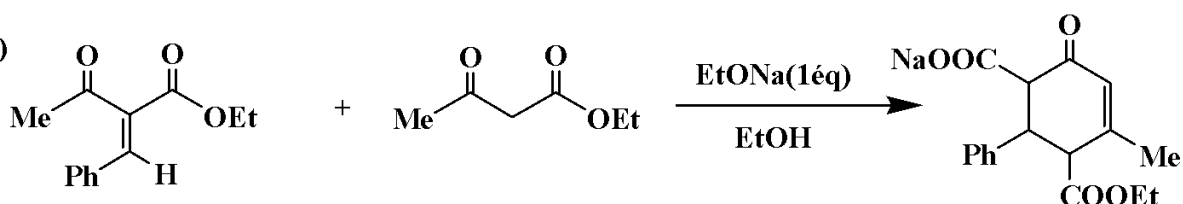
b)



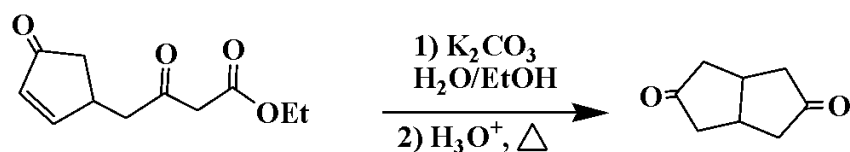
Exercice 4 :

1) Proposer un mécanisme pour chacune des transformations suivantes :

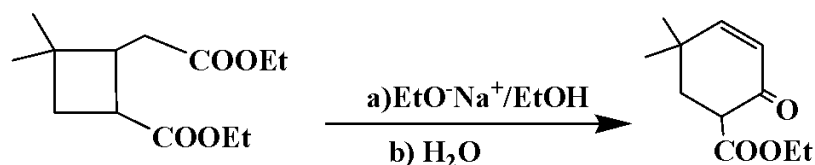
a)



b)

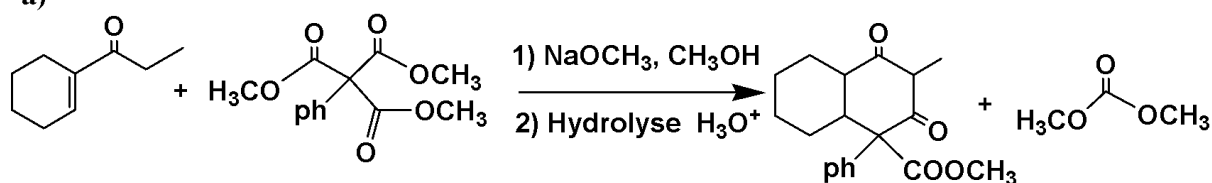


c)

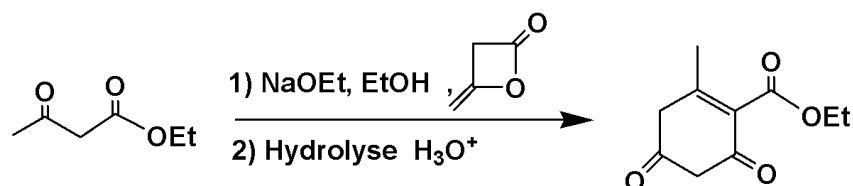


2) Expliquer les synthèses suivantes en précisant la nature des réactions mises en œuvre et les mécanismes réactionnels.

a)

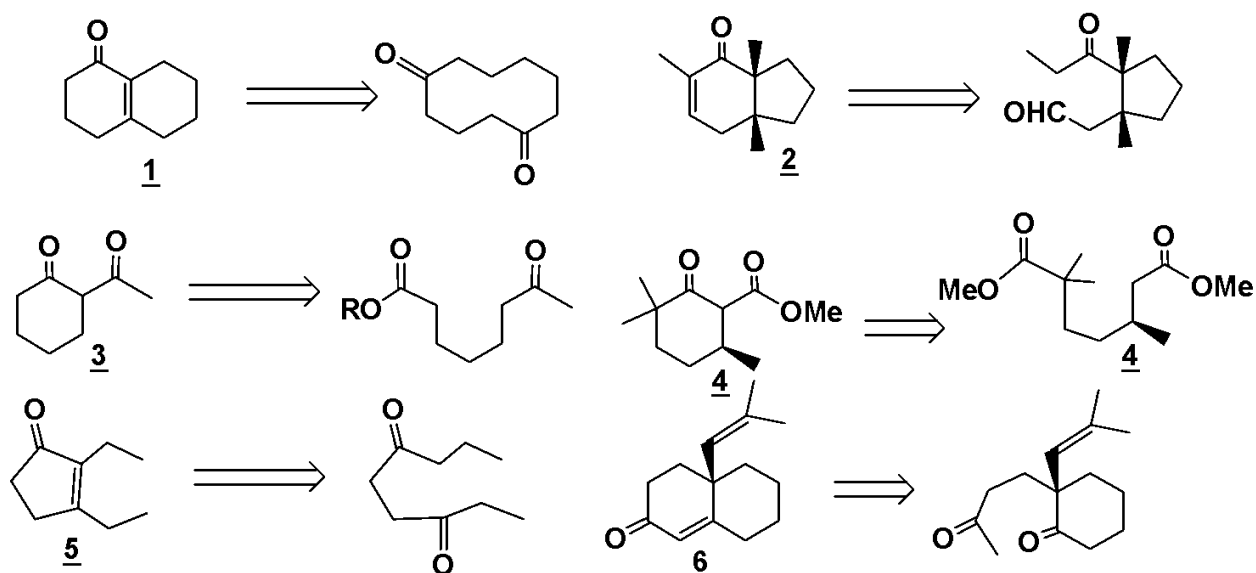


b)



TD-Chimie Organique
SERIE N°2 (corrigé)

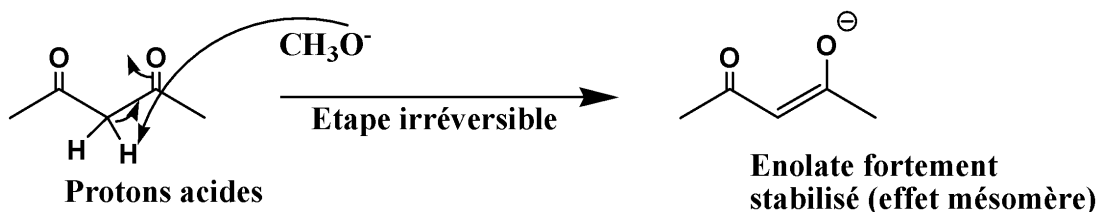
Exercice 1 :



Exercice 2 :

1) a) Le produit **A** résulte de la réaction de Claisen entre la propanone et l'acétate de méthyle. Le produit **B** résulte de la réaction d'aldolisation entre l'acétate de méthyle et la propanone.

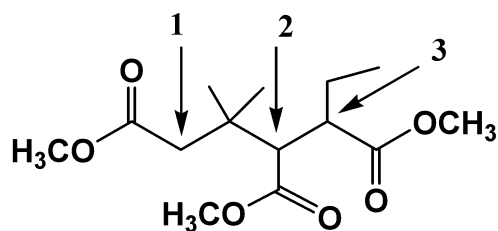
Dans les conditions de cette réaction, les deux produits se forment suivant un processus réversible. Le produit **A** se forme majoritairement car, il est piégé par une étape irréversible.



Le produit **B** est un β -hydroxyester, ce composé peut subir facilement une réaction de rétro-aldolisation en donnant les réactifs de départ.

b) Pour préparer le composé **B** à partir de la propanone et de l'acétate de méthyle, il faut travailler dans des conditions non réversibles : déprotonation de l'acétate de méthyle par une base forte en milieu non protique tel que NaH/THF, puis addition de la propanone.

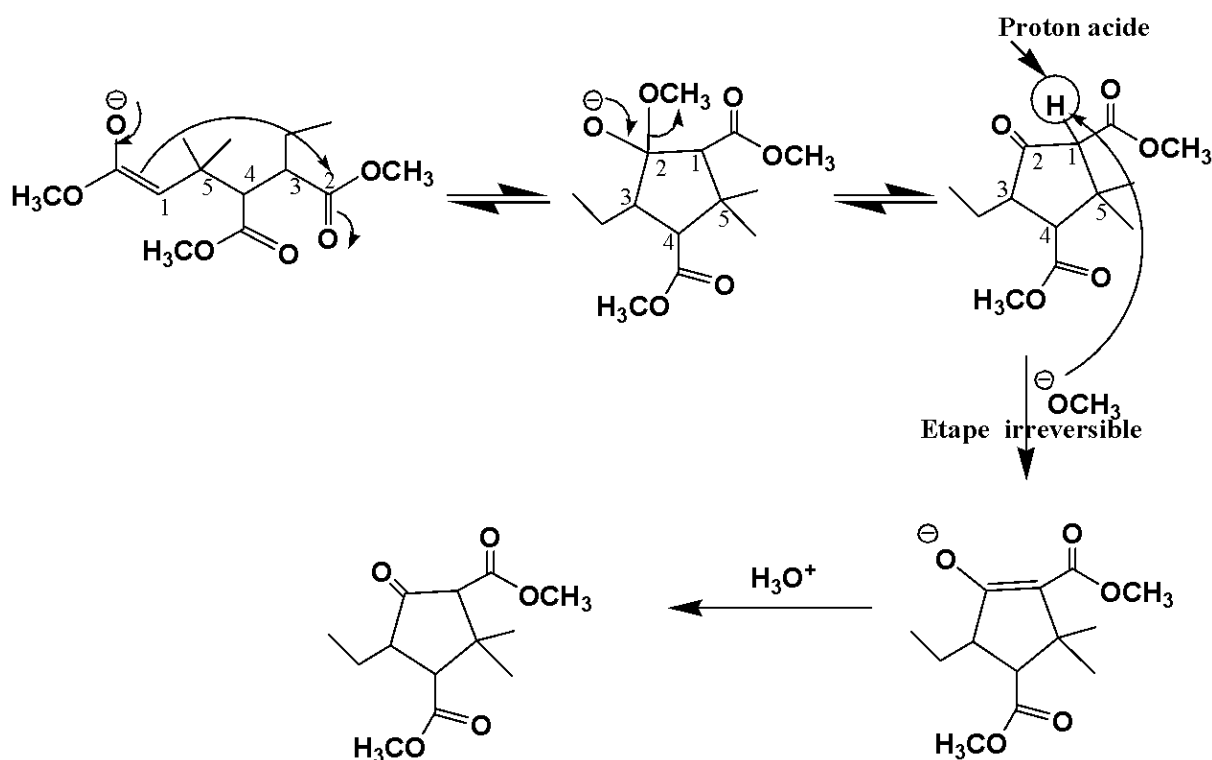
2)



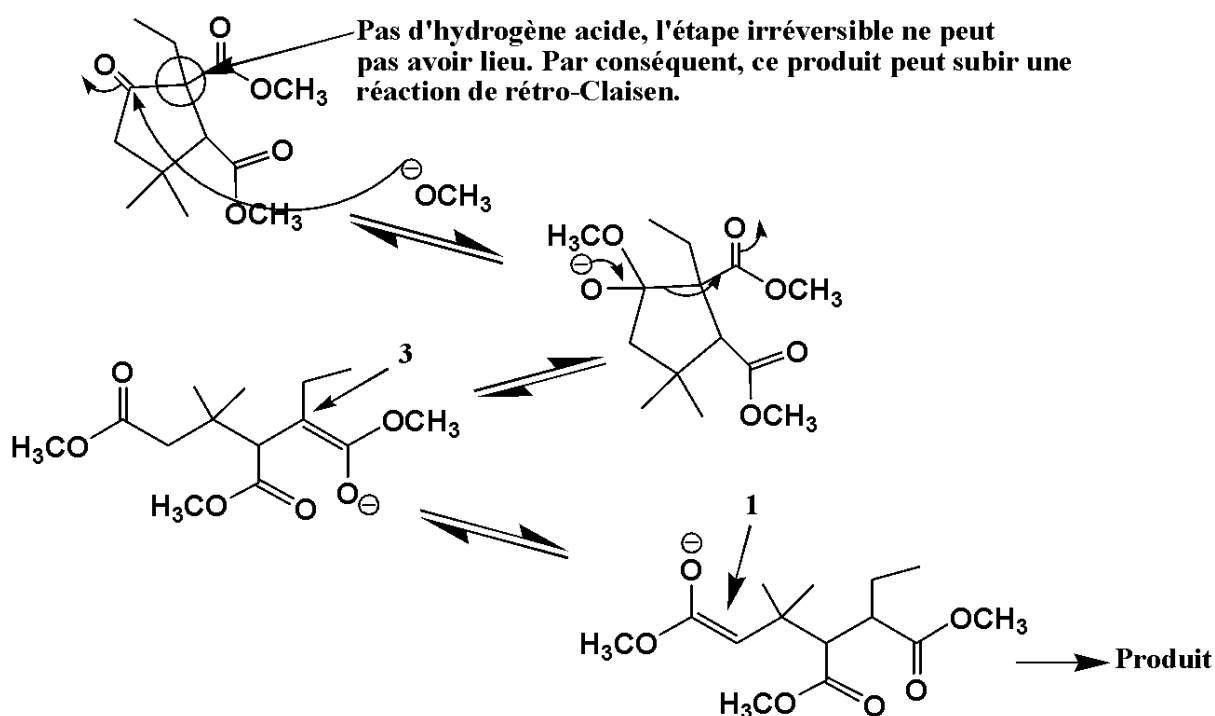
Trois énolates sont susceptibles de se former

Lorsque l'énolate **2** réagit, il conduit aux composés peu stables thermodynamiquement (cycle à trois ou cycle à quatre chaînons), ils peuvent s'ouvrir facilement via des réactions de rétro-Claisen.

L'énolate **1** conduit à un produit cyclique à cinq chaînons (très stable thermodynamiquement) qui possède un hydrogène acide, ce proton assure la transformation du produit formé en énolate, fortement stabilisé, suivant un processus irréversible.



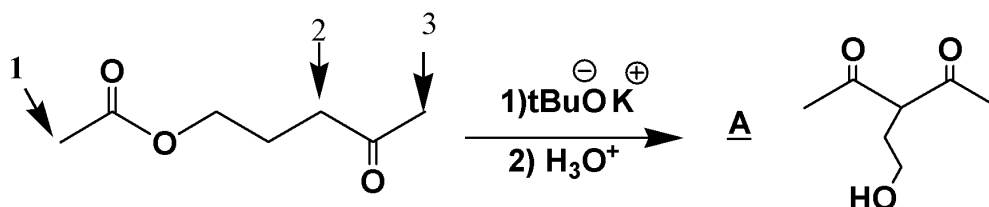
L'énolate **3** conduit également à un produit cyclique à cinq chaînons, mais ce produit est dépourvu d'hydrogène acide ce qui favorise la réaction de rétro-Claisen.



Le seul produit formé est celui qui résulte de l'énolate 1

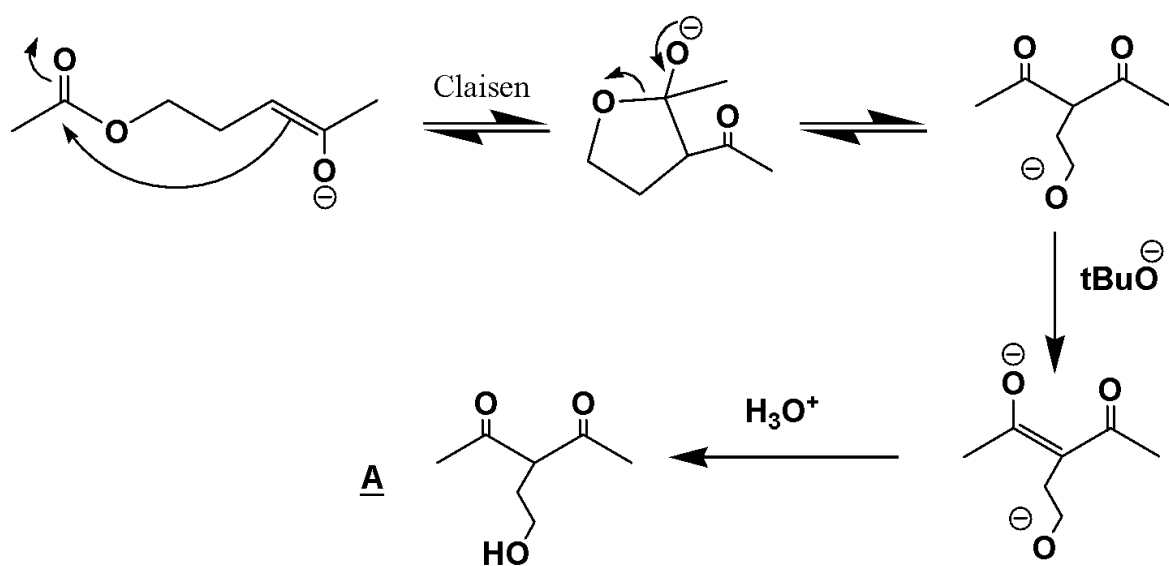
Exercice 3 :

1)



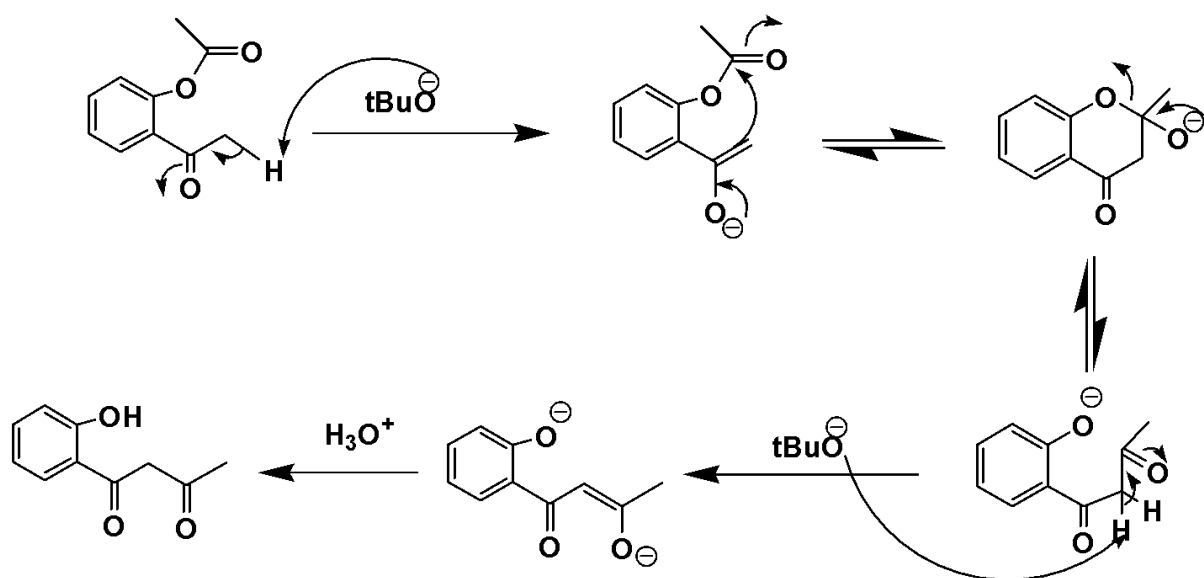
tBuO^- : base encombrée ne peut donner une réaction de transesterification

Les énolates 2 et 3 se forment majoritairement (les protons 2 et 3 sont plus acides que le proton 1). L'énolate 3 conduit à un produit cyclique à sept chaîons (difficile à obtenir), de même pour l'énolate 1. Seul l'énolate 2 conduit à un produit à cinq chaîons.

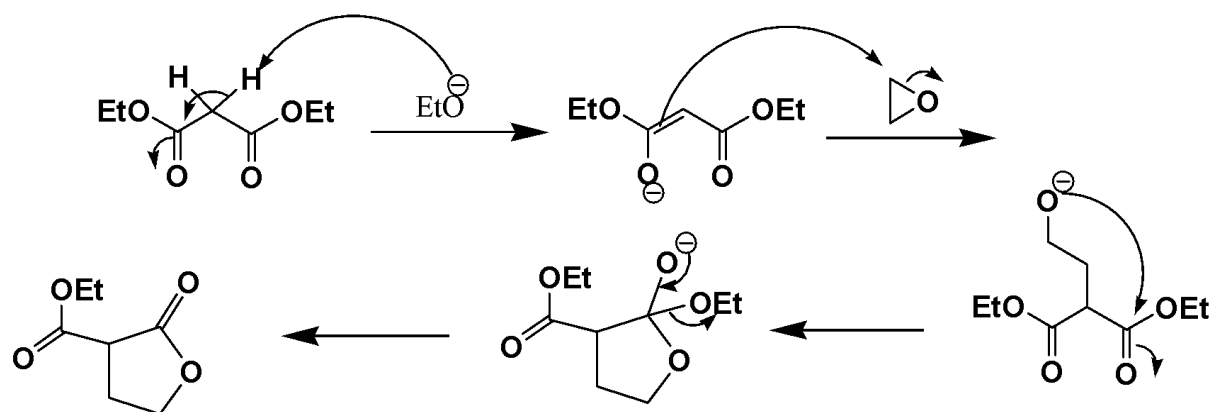


2)

a)



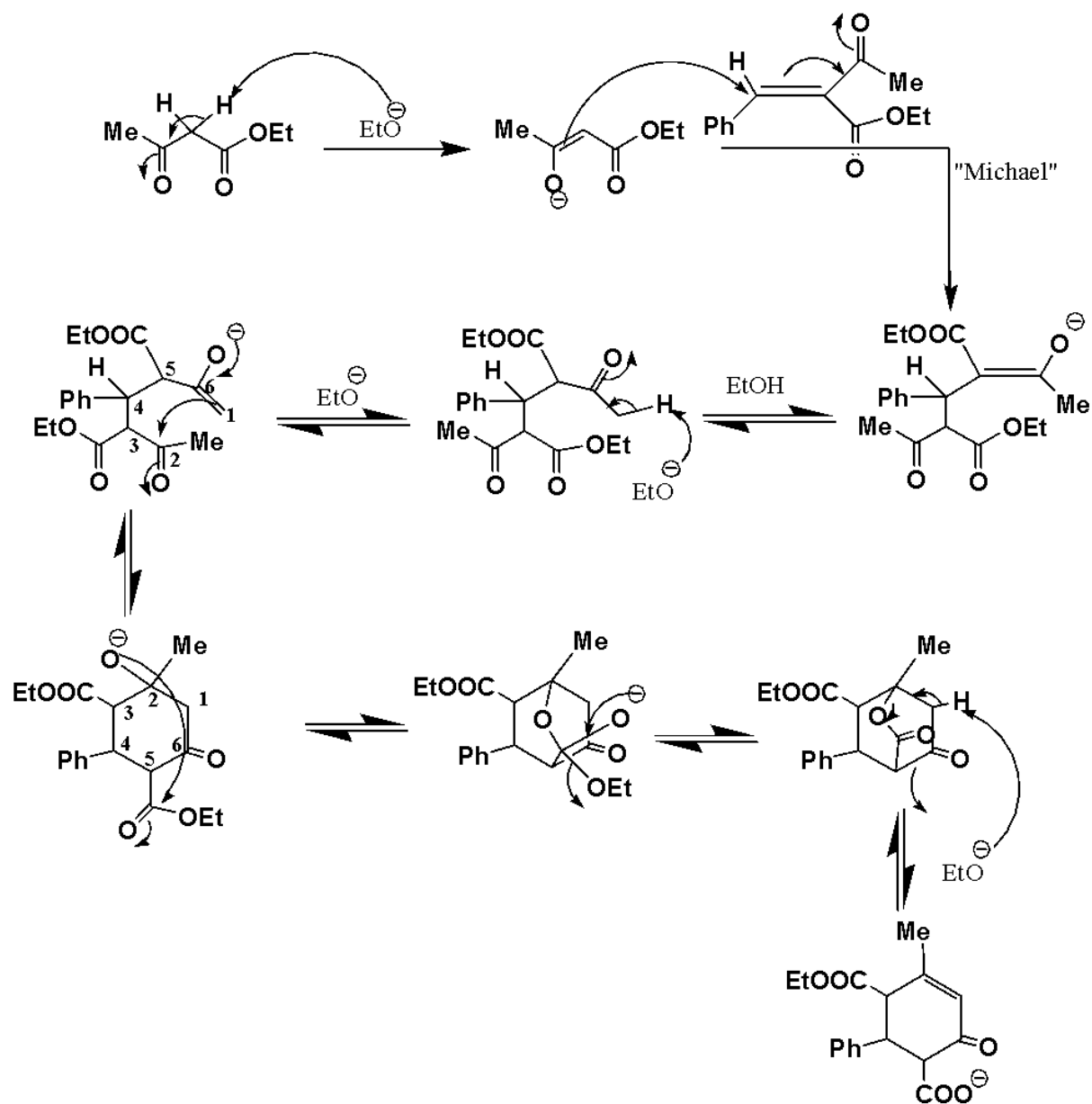
b)



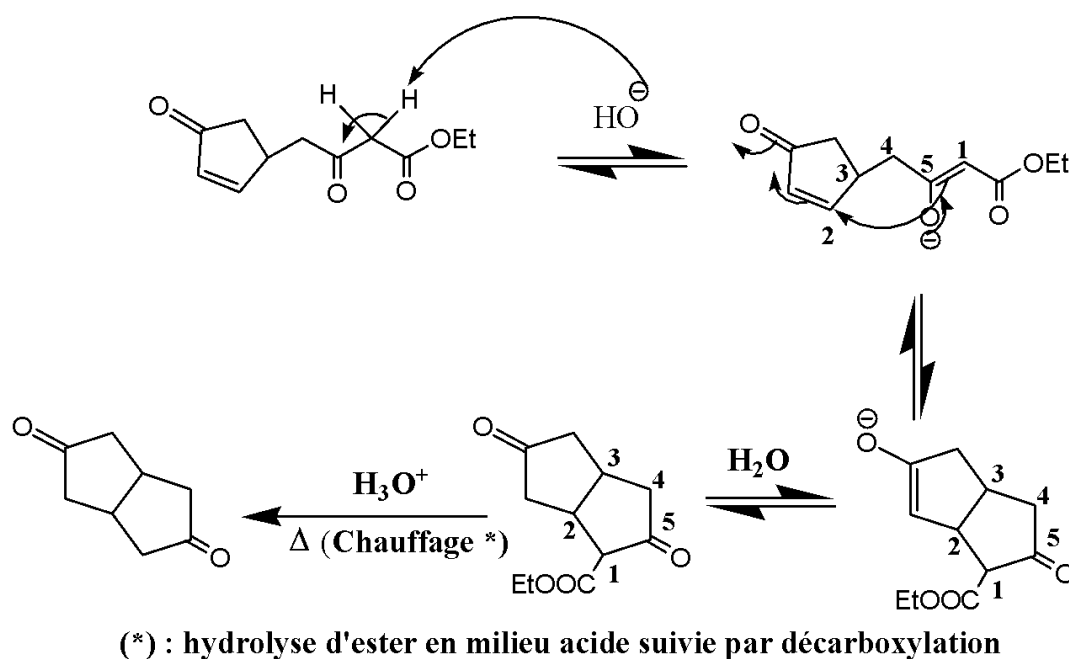
Exercise 4 :

1)

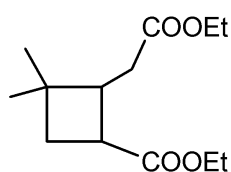
a)



b)

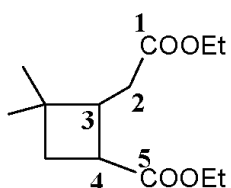


c)



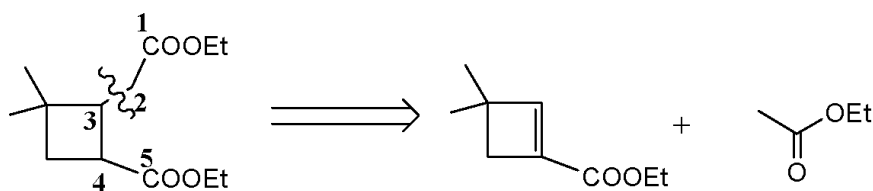
Dérivé 1,5-dicarbonyl : Adduit de Michael

Ce produit peut subir une réaction de rétro-Michael, puisque le processus est réversible (EtO⁻/EtOH). Dans les conditions de la réaction, le cycle à quatre chaînons peut s'ouvrir facilement :

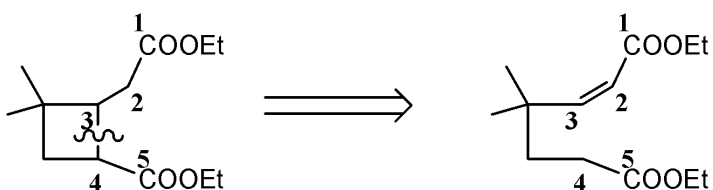


Ce produit peut être formé selon deux approches :

La réaction de Michael peut être réalisée de manière à former la liaison 2,3

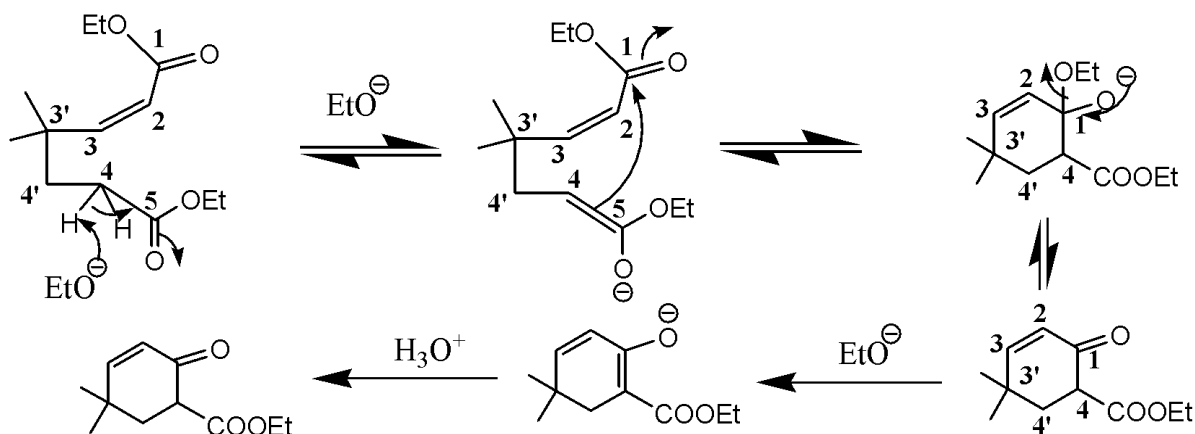


La réaction de Michael peut être réalisée de manière à former la liaison 3,4



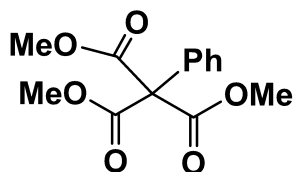
La structure du composé final qui est un produit de Claisen indique que la réaction de rétro-Michael passe par la deuxième approche.

Etant donné que le produit de Michael (cycle à quatre chaînons) est instable, ce produit peut évoluer pour donner un produit plus stable. On assiste ici à une réaction compétitive qui peut conduire à un produit de Michael moins stable ou un produit de Claisen (cycle à six chaînons) plus stable. L'énolate qui résulte de la déprotonation du carbone 4 peut réagir sur le carbone 1 (réaction de Dieckmann).

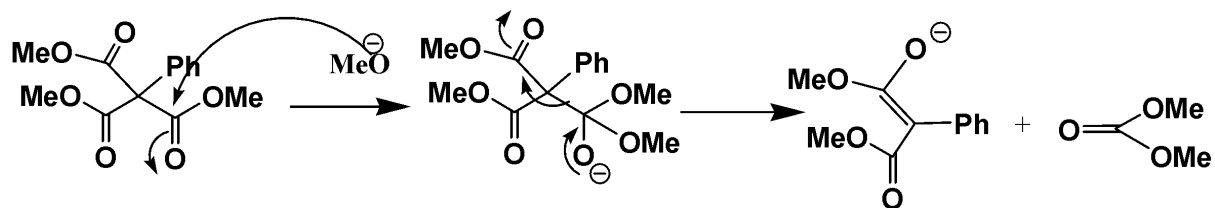


2)

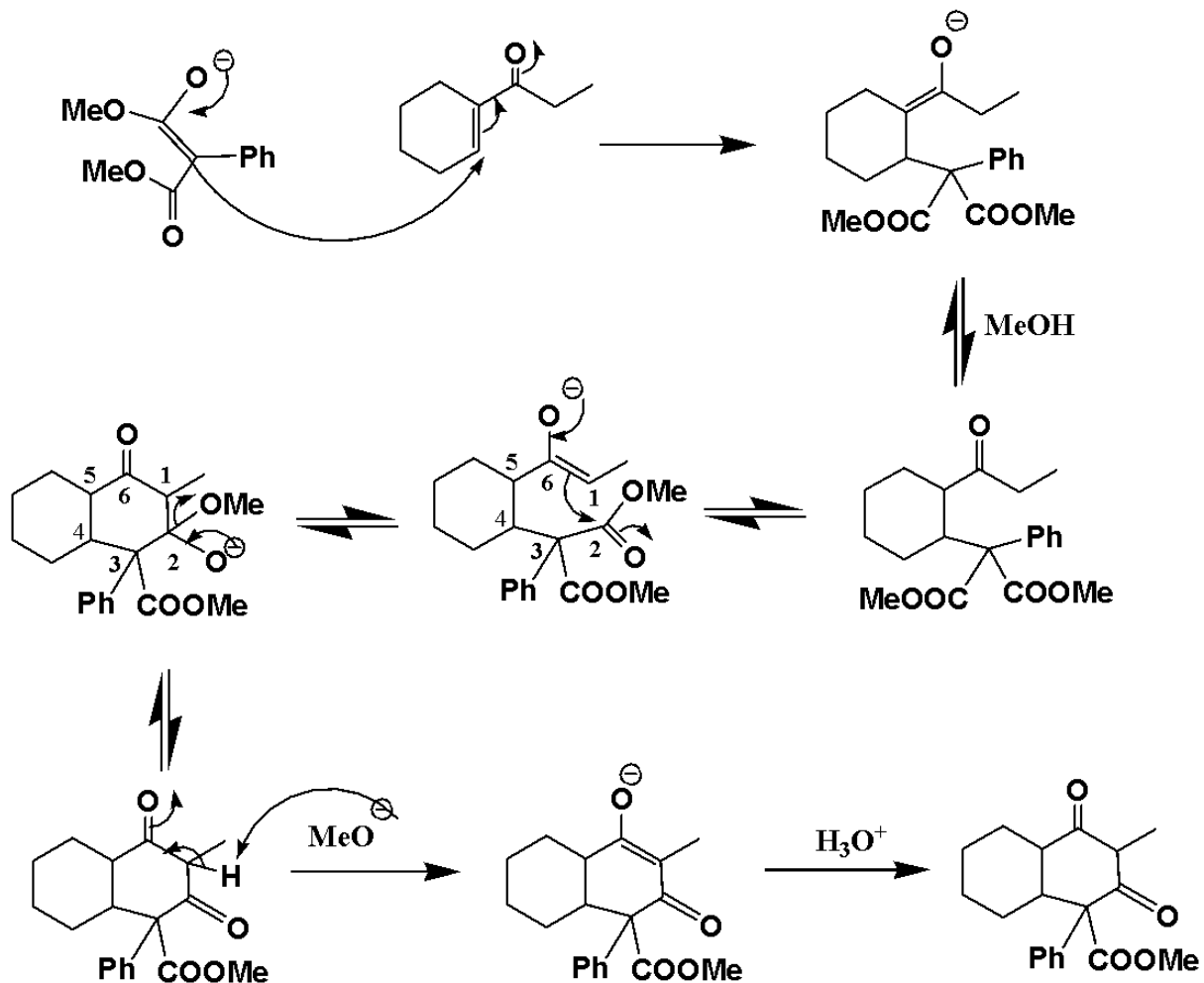
a)



Ce produit de Claisen (système 1,3) ne porte pas d'hydrogène acide. Dans les conditions de la réaction (CH₃O-/CH₃OH), ce produit peut subir une réaction de rétro-claisen.



L'énolate ainsi formé réagit sur le carbone β (réaction de Michael), fortement favorisée, car, l'énolate a un caractère « mou ».



b)

