

Exercice chap 2 orga suite

Exercice 9:

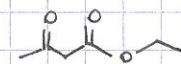
1) - On peut envisager:

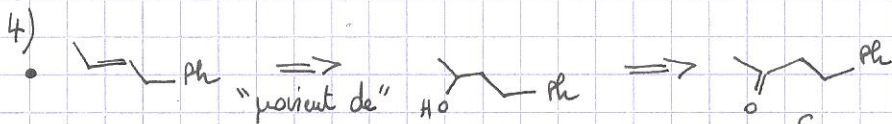
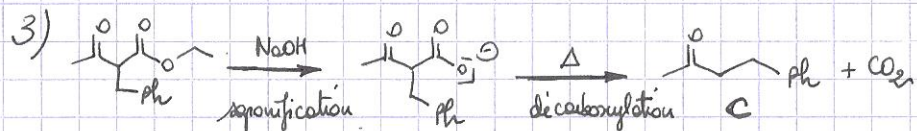
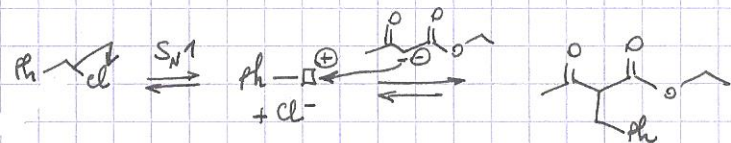
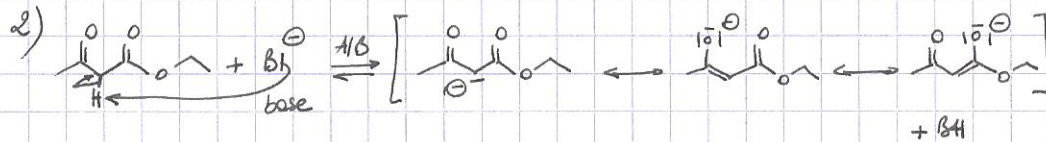
* un groupement $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\leftarrow$ 3H : signal à 1,3ppm, triplet car 2H voisins
2H : signal à 4ppm, quadruplet car 3H voisins et H déblindés par l'oxygène voisin.

* un groupement $-\text{CH}_2-$, non couplé car singulet à 3,5ppm.

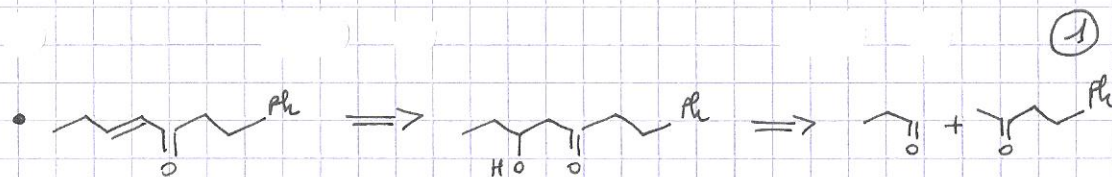
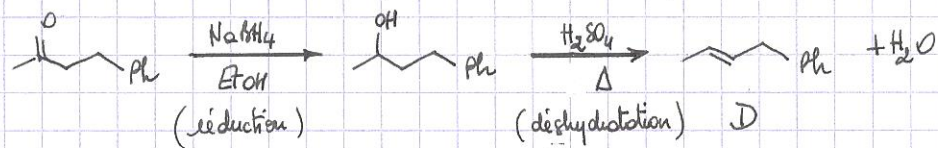
* un groupement $-\text{CH}_3$, non couplé car singulet à 2,2ppm.

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 \Rightarrow \text{nombre d'insaturations } n_i = \frac{6 \times 2 + 2 - 10}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

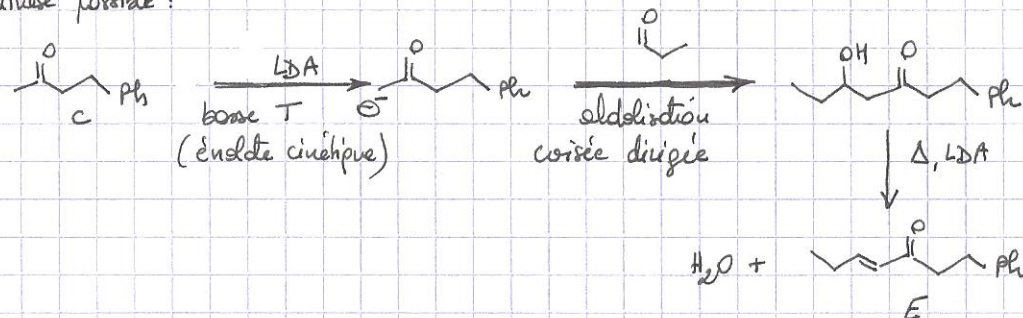
Structure compatible :  élimions $\text{C}=\text{O}$



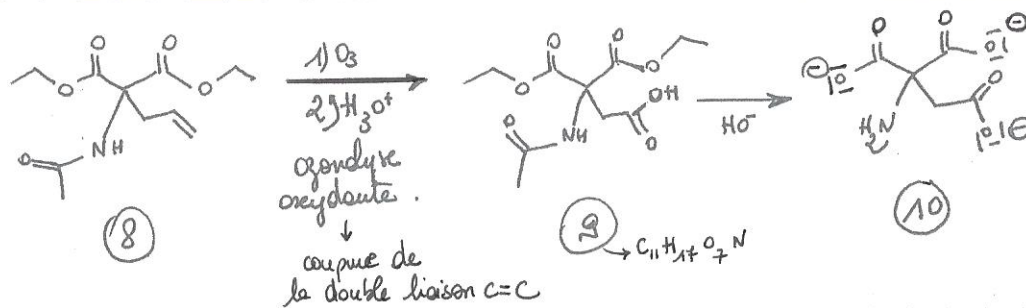
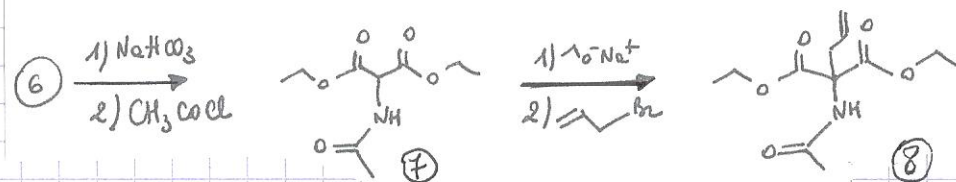
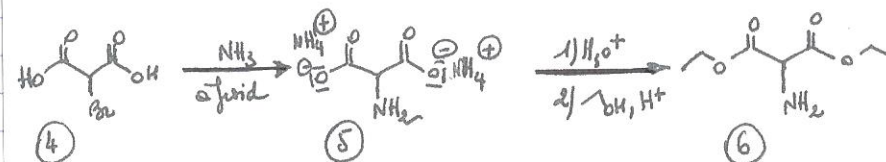
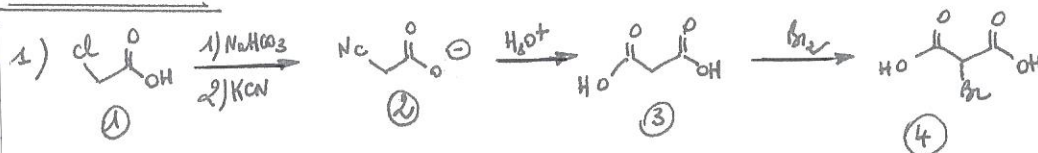
on peut donc proposer la synthèse suivante à partir de C:

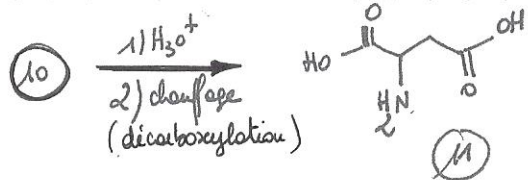


synthèse possible:



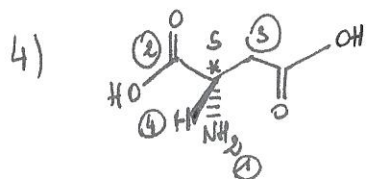
Exercice 10:



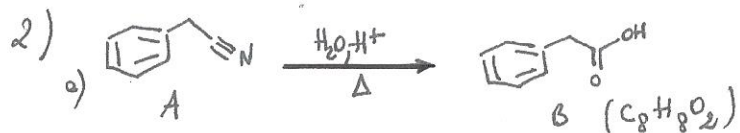
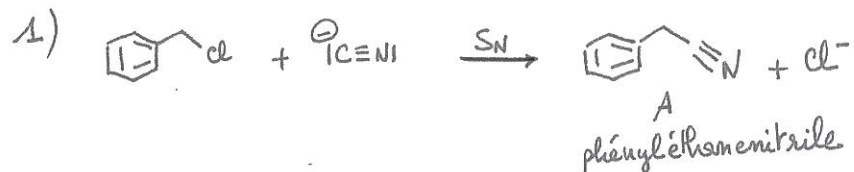


- 2)- 5 → 6 : estérification de Fischer (cf cours)
 7 → 8 : synthèse moléculaire ① réaction AIB : déprotonation en α des 2 fonctions ester par EtO^-
 ② S_N sur un halogénoalcane.

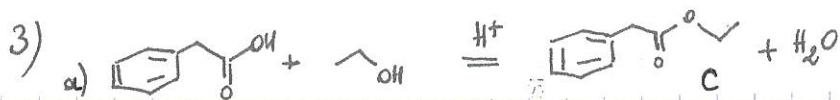
- 3)- le groupement amino est nucléophile en raison du doublet non liant de l'azote : il pourrait donc réagir avec l'halogénoalcane
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$



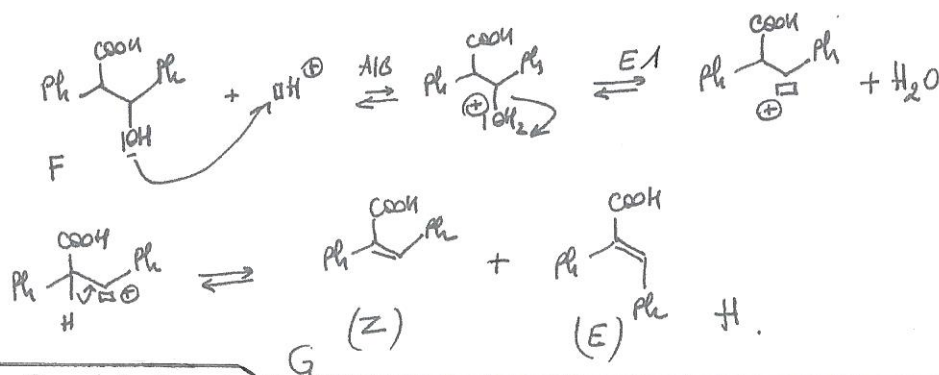
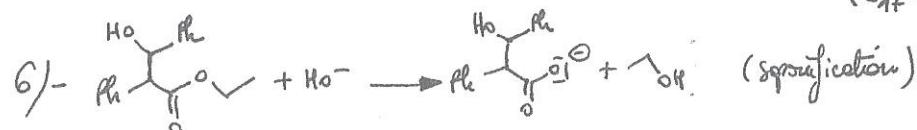
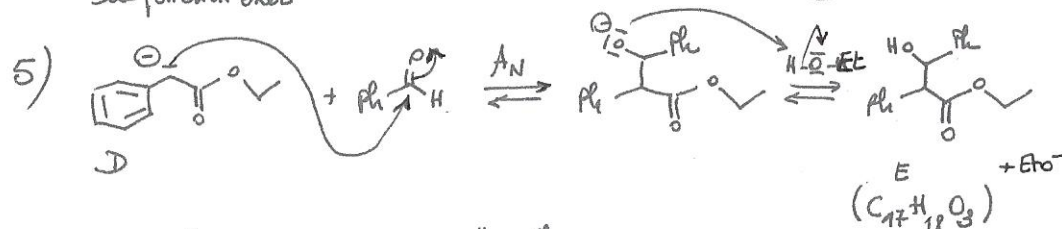
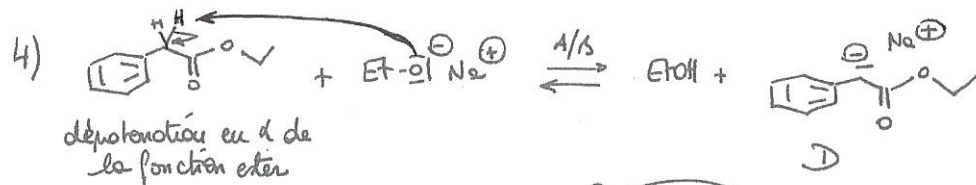
Exercice 11:



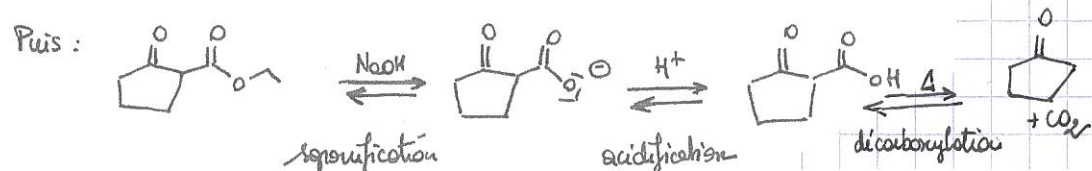
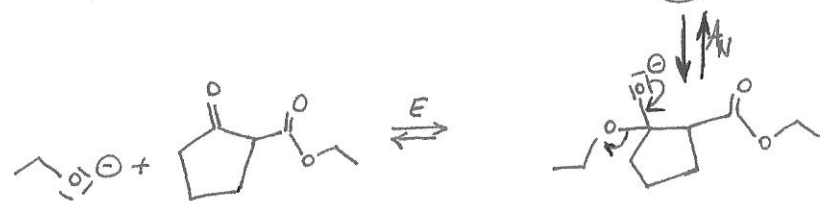
b) mécanisme (cf cours : hydrolyse des nitriles)



b) mécanisme : cf cours sur l'estérification de Fischer.

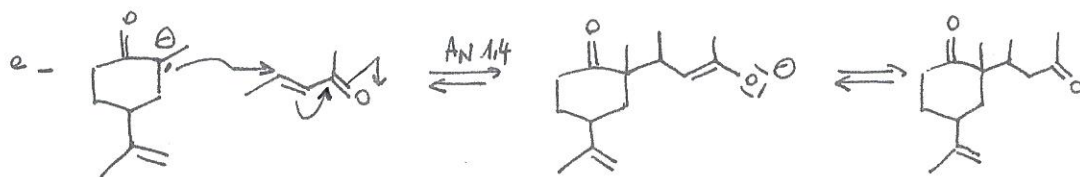
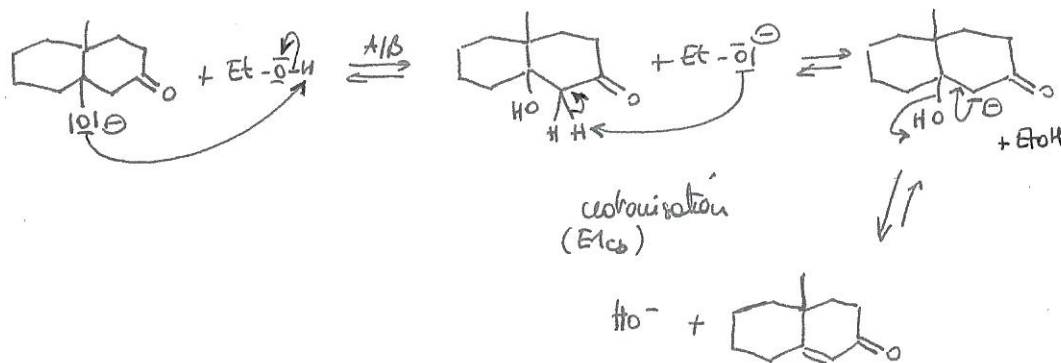
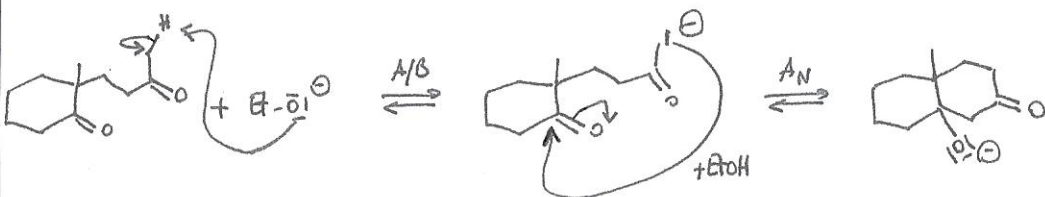
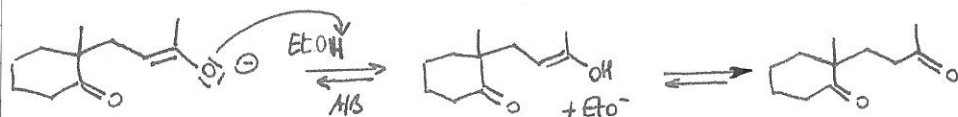
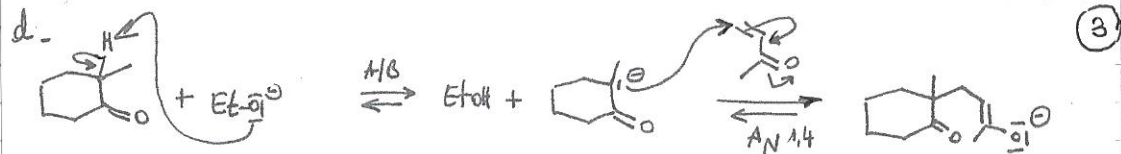
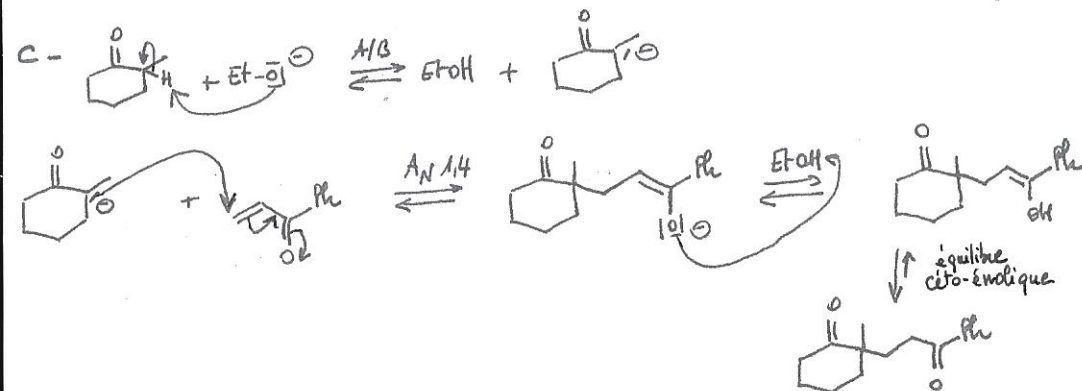
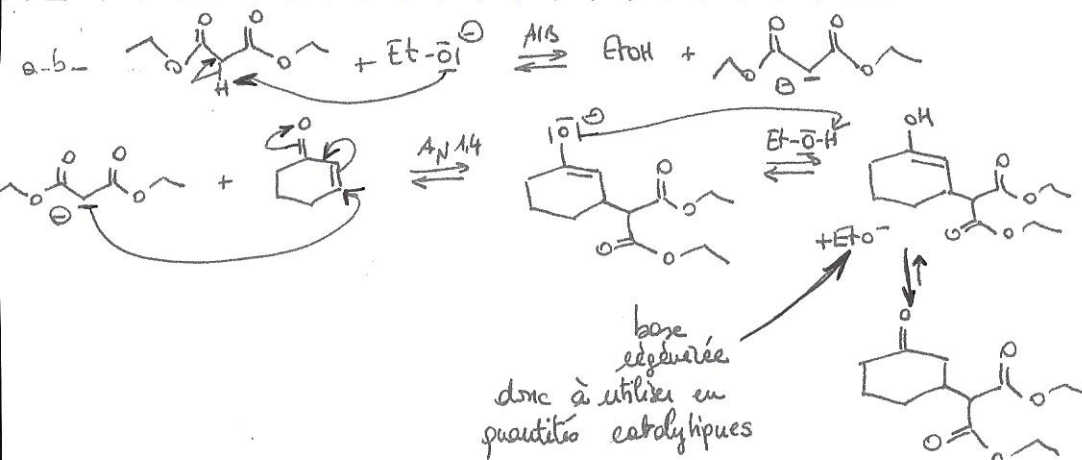
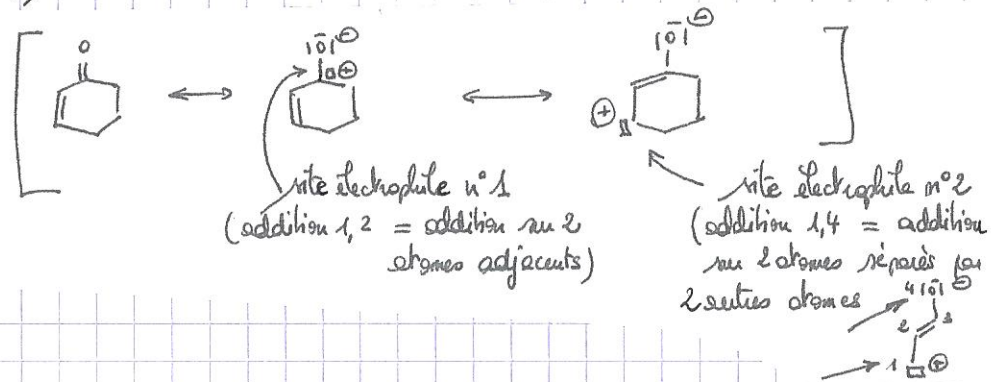


Exercice 12:

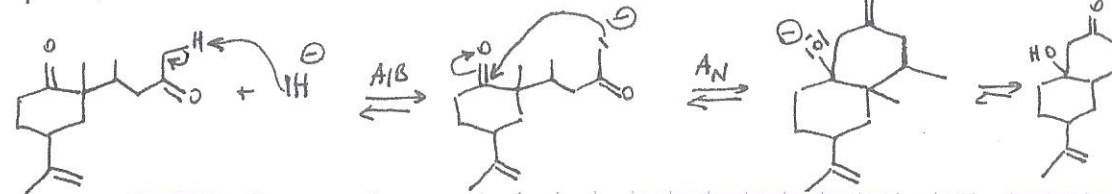


Exercice 13:

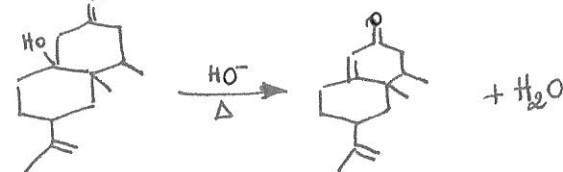
a)



spéc. déprotonation par NaH

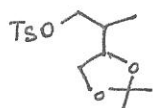


cyclisation :

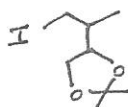


11.

(14)

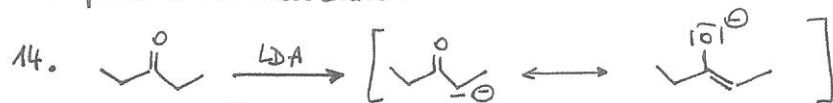


12. Par S_N2 on obtient :

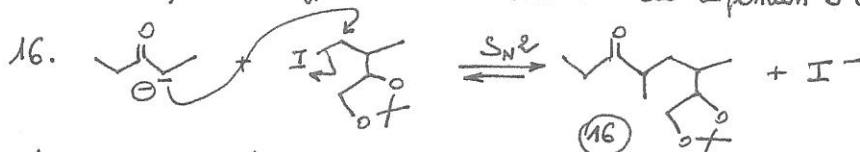


(15)

13. produit 14 = alcool activé.

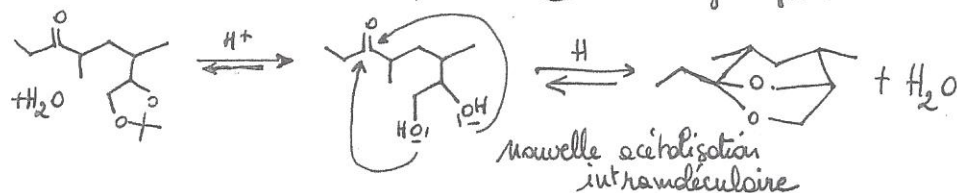


15. on risquerait d'effectuer la cyclisation de la pentan-3-one.



(16)

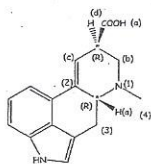
17. En présence d'eau acidulée, l'acétal (16) est hydrolysé :



PARTIE II : SYNTHÈSE DU LSD

A. Etude de la molécule d'acide lysergique

23.

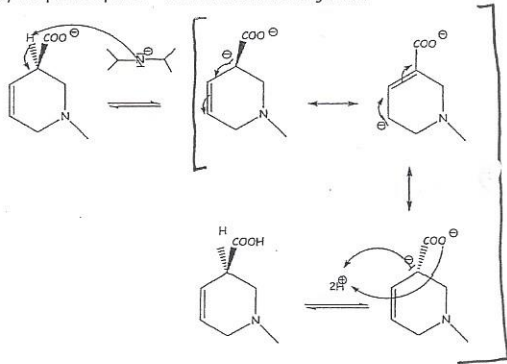


24. La molécule a un pouvoir rotatoire non nul car elle est chirale puisqu'elle n'a ni plan ni centre de symétrie et qu'elle est non superposable à son image dans un miroir plan. Le (+) signifie que la molécule est dextrogyre.

25. H(a) a deux voisins, il sortira sous la forme d'un triplet.

26. La molécule possède deux carbones asymétriques (sans plan, ni centre de symétrie), les doubles liaisons C=C ne peuvent donner lieu à des stéréoisomères puisqu'elles sont bloquées par les cycles, il y aura par conséquent $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration.

27.



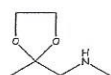
(1)

30. Le chlorure d'aluminium a un rôle de catalyseur. Il permet de générer l'intermédiaire de Wheland. Il doit être introduit dans une quantité supérieure à deux équivalents du composé 2 car il forme un complexe avec les fonctions amide et cétone.

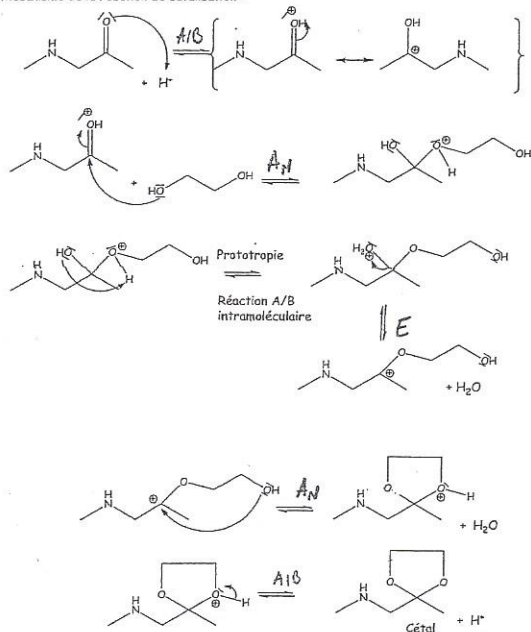
31. L'hydrolyse acide permet de détruire le complexe formé entre les liaisons C=O et le catalyseur.

C. Synthèse latérale

32. Composé 6 :



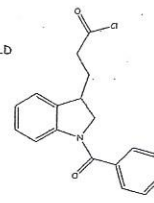
33. Mécanisme de la réaction de cétylation :



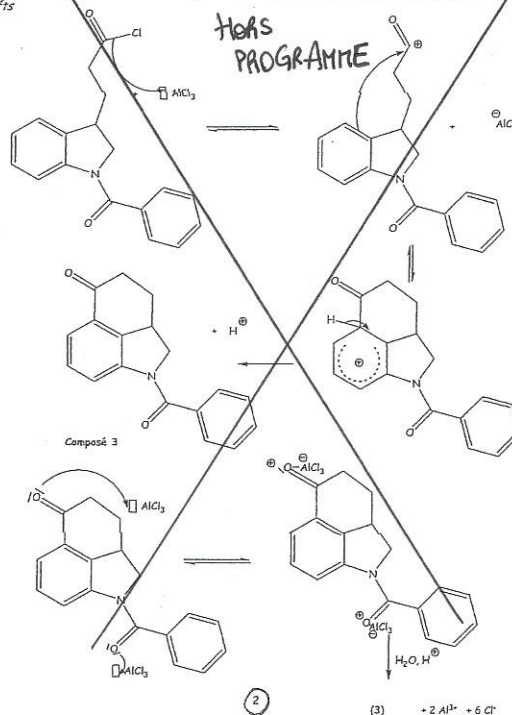
3

B. Synthèse de la cétone de KORNFIELD

28. Formule du composé 2 :



29. Mécanisme de formation du composé 3 : réaction intramoléculaire d'acylation de Friesel et Crafts



(2)

(3) + 2 AlH₃ + 6 Cl⁻

34. Cette réaction permet la protection de la fonction cétone.

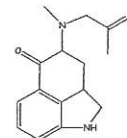
35. APTS : donneur de proton pour catalyser la réaction de cétylation. Molécule soluble en phase organique, base conjuguée peu nucléophile, pas de réactions parasites d'oxydation.

36. Comme la réaction est réversible, le milieu doit être anhydre. On utilisera un appareil de Dean Stark afin de déplacer l'équilibre en retirant l'eau du milieu réactionnel.

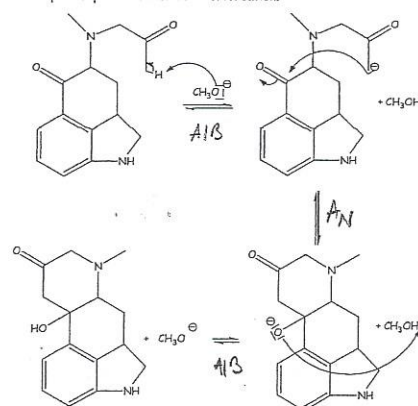
D. Formation de la structure tétracyclique

37. Groupes susceptibles d'être hydrolysés : cétal, amide

Formule du composé 8 :

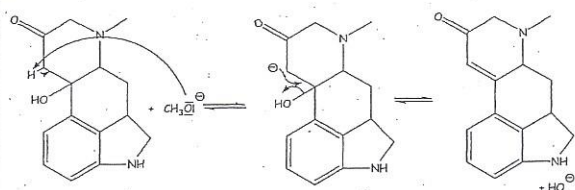


38. On obtient le composé 9 par une réaction de cétylation.

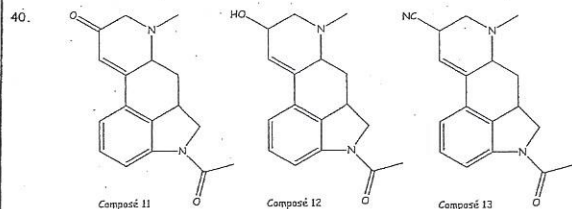


4

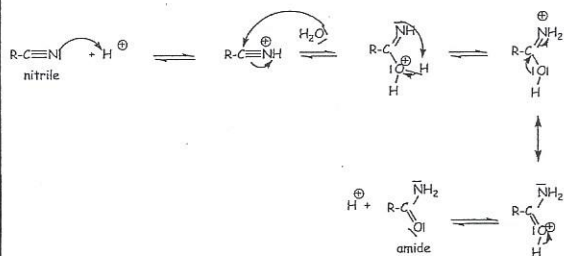
39. On obtient le composé 10 par une réaction de craténisation suivant un mécanisme E1c. Le composé se forme facilement car la double liaison formée est conjuguée avec la liaison C=O et avec le cycle benzénique.



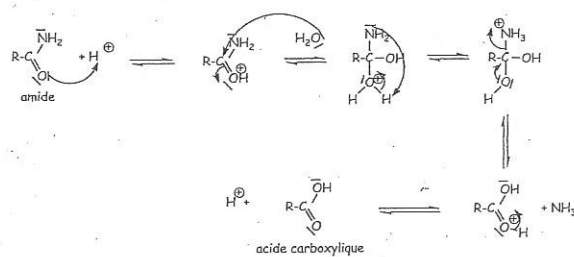
E. Fin de la synthèse



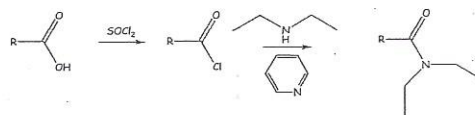
41. - Hydrolyse de la fonction nitrile en acide carboxylique ;
 - Déprotection de la fonction amide : hydrolyse de l'amide en amine ;
 - Formation d'une double liaison C=C ; on peut supposer que cette liaison se forme facilement car elle est conjuguée avec le cycle aromatique et avec le doublet non liant de l'atome d'azote. Les deux cycles accolés sont par ailleurs aromatiques (10 électrons délocalisés).



5

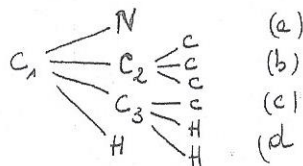
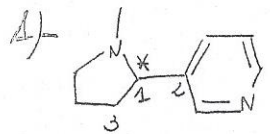


42. On note l'acide lysérigique R-COOH.

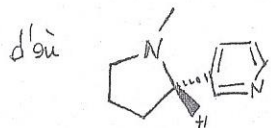


6

CORRIGÉ PARTIE II (G2E)

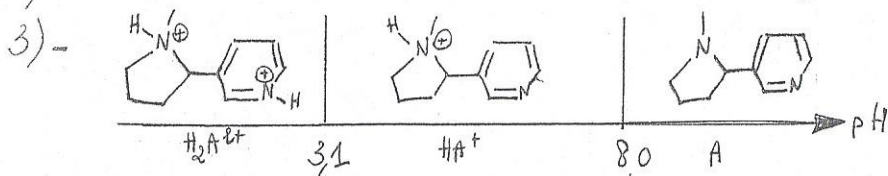


ordre de priorité décroissante.



descripteur : S

2)- le symbole (-) signifie que la molécule est lévogyre.



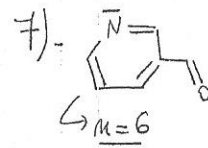
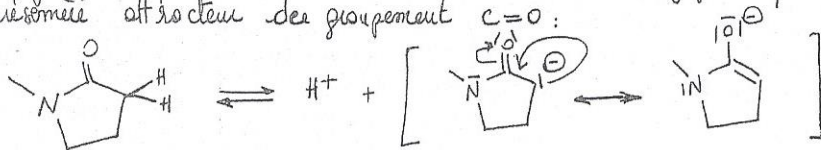
4)- A pH=7,4 on a : $Ka_2 = \frac{h[A]}{[HA^+]}$ et $c = [A] + [HA^+]$ avec c la concentration totale en nicotine.
(HA^{2+} est négligeable)
et $h = [H_3O^+] = 10^{-7,4}$

Alors $\frac{[A]}{c} = \frac{[A]}{[A] + [HA^+]} = \frac{1}{1 + \frac{[HA^+]}{[A]}} = \frac{1}{1 + \frac{h}{Ka_2}}$ A.N. $\frac{[A]}{c} = 0,20$ soit 20% de A.

Il n'y a que 20% de la nicotine passant la membrane des poumons.

5)- L'ajout d'ammoniac, espèce basique, entraîne une augmentation du pH donc une proportion plus grande de nicotine passe dans le sang.

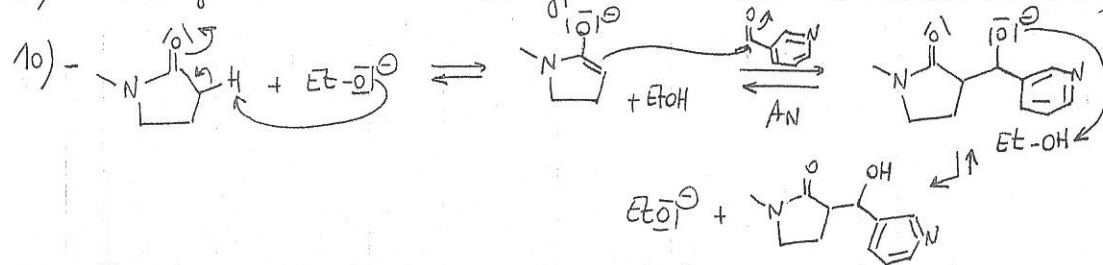
6)- Il s'agit de l'acidité en α d'un groupe C=O électro attracteur se justifiant par la stabilisation de la base conjuguée par effet mésomère attracteur des groupement C=O :



cette molécule est aromatique d'après la règle de Hückel (4n+2 électrons délocalisables sur un cycle plan) - Mais le doublet non liant de l'azote ne participe pas à cette délocalisation.

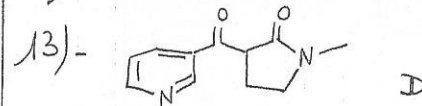
8)- éthanolate de sodium : $CH_3-CH_2-O^- Na^+$ base forte, servant en la forme suivant : $CH_3CH_2OH + Na(s) \rightarrow CH_3CH_2O^- Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g)$ à déprotoner B.

9)- Il s'agit d'une réaction de type aldolisation (aldolisation croisée)

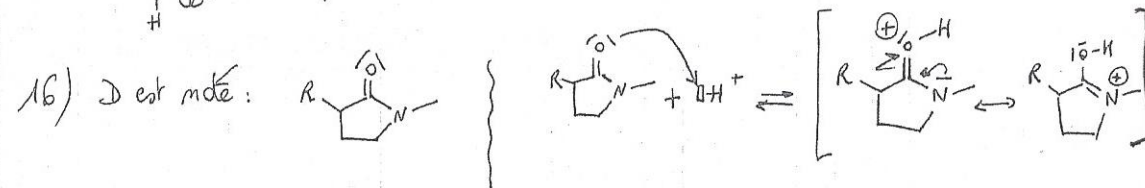
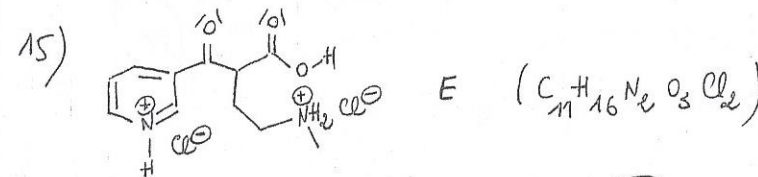


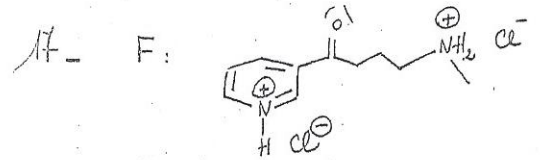
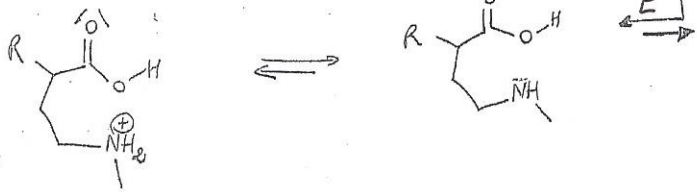
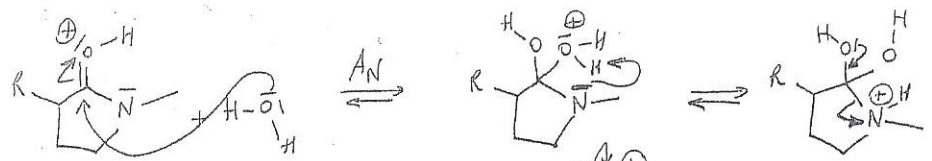
11)- Il vaut mieux introduire B goutte à goutte dans une solution basique de A, car A n'est pas soluble et B peut s'agiter sur lui-même en milieu basique (la fonction amide peut même s'hydrolyser).

12)- C'est une réaction d'oxydation.



14)- la large bande de vibration de valence de la liaison O-H (vers 3500 cm⁻¹) disparaît au profit d'une forte bande fine associée à la vibration de valence de la liaison C=O vers 1700 cm⁻¹.

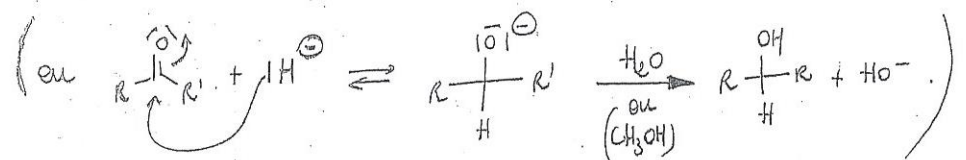
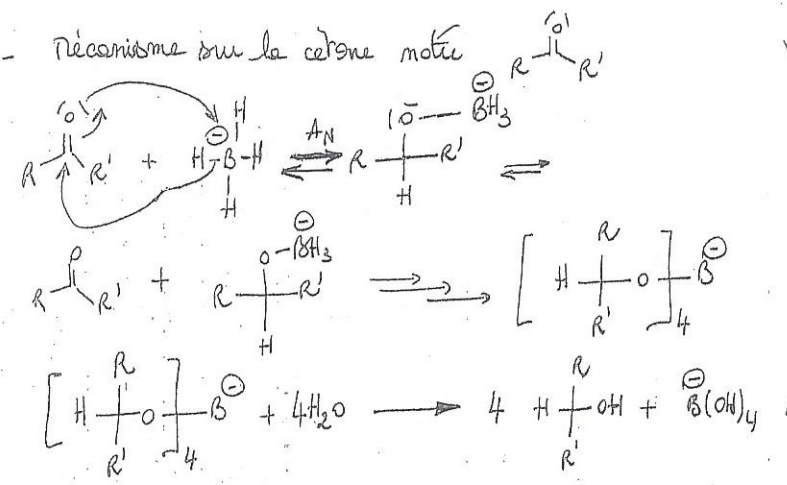




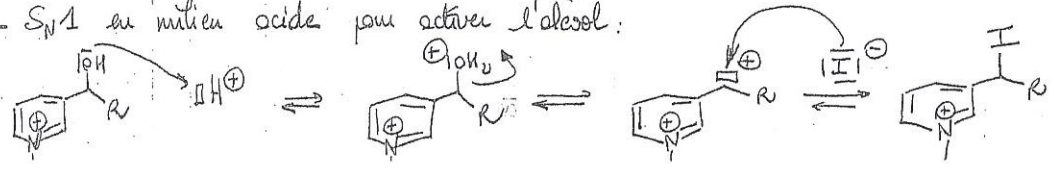
18 - C'est une réduction de cétone en alcool secondaire.

19 - Mécanisme du la cétone motte

Hors programme



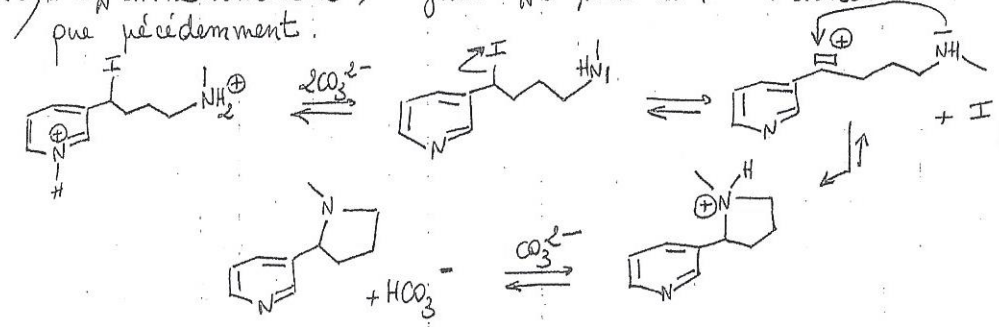
20 - S_N1 en milieu acide pour activer l'alcool:



S_N1 car le carbocation secondaire formé est stabilisé par l'effet mésomère donneur du groupement aromatique adjacent.

21) - La nicotine présente 3 doubles liaisons et 2 cycles aromatiques

22) - S_N intramoléculaire, toujours S_N1 pour les mêmes raisons que précédemment.



23) - Aucune des réactions envisagées n'est stéréosélective. On obtient la nicotine racémique.