PC\* 2021/2022

Bellevue

TD 10 : Création de liaisons C-C

***Exercice préliminaire*** : faire une synthèse des méthodes de création d’une liaison simple C-C et d’une liaison double C=C en synthèse organique ( à l’exception des réactions de couplage vues au travers des cycles catalytiques )

***Exercice 1 :*** Proposer une séquence réactionnelle mettant en œuvre un organomagnésien et permettant de réaliser la transformation suivante :



***Exercice 2*** : 2.On envisage la séquence réactionnelle suivante :



*Indiquer la formule de I et J*

Proposer un mécanisme pour le passage de **J** à **K**, sachant que lors de cette réaction, on forme du chlorométhane(on ne cherchera pas à justifier la stéréochimie).

*Indiquer la formule de L , M , N*

***Exercice 3*** :

Les pyrroles non substitués en  de l’atome d’azote comme le 2,3-diméthylpyrrole **12** réagissent avec le *p*‑diméthylaminobenzaldéhyde **13** en milieu acide pour conduire à un iminium de coloration rouge-violet **14**. Il s’agit du test d’Ehrlich. Cette réaction implique une addition nucléophile du pyrrole **12** sur l’aldéhyde **13**.



Quel est le rôle de l’acide chlorhydrique ?

Proposer un mécanisme pour la formation de l’iminium **14**.

Pourquoi le composé **14** est-il coloré ?

***Exercice 5* :** Le lilial optiquement actif peut être préparé selon la méthodologie suivante



**1)**Justifier que le composé D est nucléophile **.**  Proposer un mécanisme de formation de **E** en symbolisant l’hétérocycle **D** par A-NH2.

Montrer qu’un pH trop élevé ou trop bas défavorise la réaction , et qu’il existe des conditions optimales de pH pour effectuer cette réaction.

**2)**Indiquer pourquoi la réactivité d’une double liaison carbone-azote est proche de celle d’un carbonyle. Proposer une méthode d’obtention du composé **F**  à partir de **E** . on explicitera les raisons de la réactivité observée , sans tenir compte de la stéréochimie , et on précisera les réactifs nécessaires.

**3)** Un composé de type **A** placé en milieu alcalin tend à se racémiser . Indiquer le mécanisme de cette réaction et expliquer ce phénomène.

**4)** Quelle réaction aurait-on pu envisager pour former A directement à partir du composé C ?

***Exercice 6*** :La coumarine peut être obtenue en présence d’acide sulfurique à partir du diacide (A) et du phénol en solution dans l’acide acétique. La première étape est une décomposition de (A) en eau, oxyde de carbone et (A1).



 (A) (A1)

1)Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2). Donner les noms de (A) et de (A1).

3). Représenter en projection de Newman les isomères de (A) et donner leur configuration absolue.

4). (A1) réagit ensuite avec le phénol en milieu acide pour donner la coumarine suivant une réaction qui fait intervenir, lors d’une première étape, une réaction d’estérification.



Écrire l’équation de la réaction d’estérification et détailler son mécanisme.

5) Écrire les équations des réactions qui conduisent au produit final.

6). Une seconde méthode (synthèse de Von Pechmann) consiste à faire réagir, en milieu acide, un phénol substitué ou non avec le composé (B) ci-dessous. On considère ici la réaction de (B) avec le résorcinol qui conduit à l’obtention de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine :



 (B)

6a)Donner le nom de (B).

6b)La première étape de cette réaction conduit à la formation d’un -hydroxyester (B1) :



Donner la nature de cette étape et en écrire le mécanisme.

7). En milieu acide le composé (B1) donne le produit (B2) :



Écrire l’équation de la réaction et préciser son mécanisme.

8). Enfin, toujours en milieu acide, (B2) réagit et on obtient la coumarine substituée. Écrire l’équation de la réaction et préciser son mécanisme.

9). En RMN du proton, préciser le nombre de signaux et leur multiplicité pour la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

10). On peut également suivant une réaction appelée réaction de Knoevenagel, faire réagir en milieu basique le 2-hydroxybenzaldéhyde avec le malonate d’éthyle. On obtient le composé (C) :

 

Malonate d’éthyle Composé (C )

Par élimination, (C) donne une coumarine substituée. Écrire les équations des réactions successives ; détailler le mécanisme de la réaction de Knoevenagel.