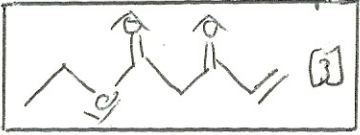


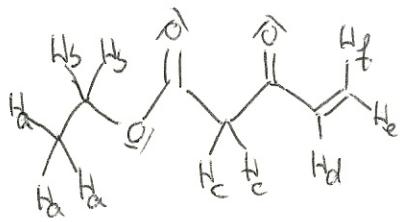
Entraînement 1

1 La réaction (2) → (3) met en jeu le réactif de Jones, il s'agit d'une oxydation d'un alcool en cétone. Le composé (3) est:



2 Analyse du spectre de RMN<sup>1</sup>H de (3)

δ (ppm)	S	St. fine	Affectation
1,25-1,31	3H	m → voisins	H <sub>a</sub>
2,63	2H	q → pas de voisins	H <sub>c</sub>
4,2	2H	m → voisins	H <sub>b</sub>
5,58	1H	m → voisins	H <sub>d</sub> /H <sub>e</sub> /H <sub>f</sub> *
5,95-5,98	2H	m → voisins	H <sub>d</sub> /H <sub>e</sub> /H <sub>f</sub> *



\* l'affectation fine parmi H<sub>d</sub>/H<sub>e</sub>/H<sub>f</sub> est délicate.

↳ Total 10H cohérent

Signal à 4,2 ppm: 2H<sub>b</sub> qui possèdent 3 voisins équivalents H<sub>a</sub> ⇒ quadruplet

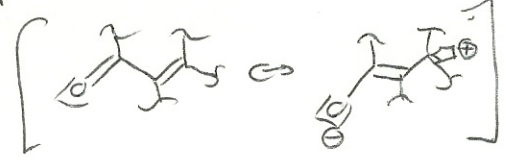
Signal à 1,25-1,31 ppm: 3H<sub>a</sub> qui possèdent 2 voisins équivalents H<sub>b</sub> ⇒ triplet

3 La température de fusion est mesurée avec un Sanc Köfler.

4 L'APTS joue le rôle de catalyseur afin d'effectuer une activation électrophile de la cétone.

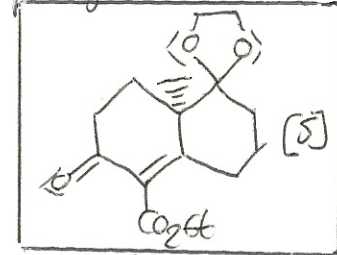
5 La fonction cétone la plus réactive est celle qui n'est pas conjuguée.

En effet, par l'autre fonction on peut donner les formes

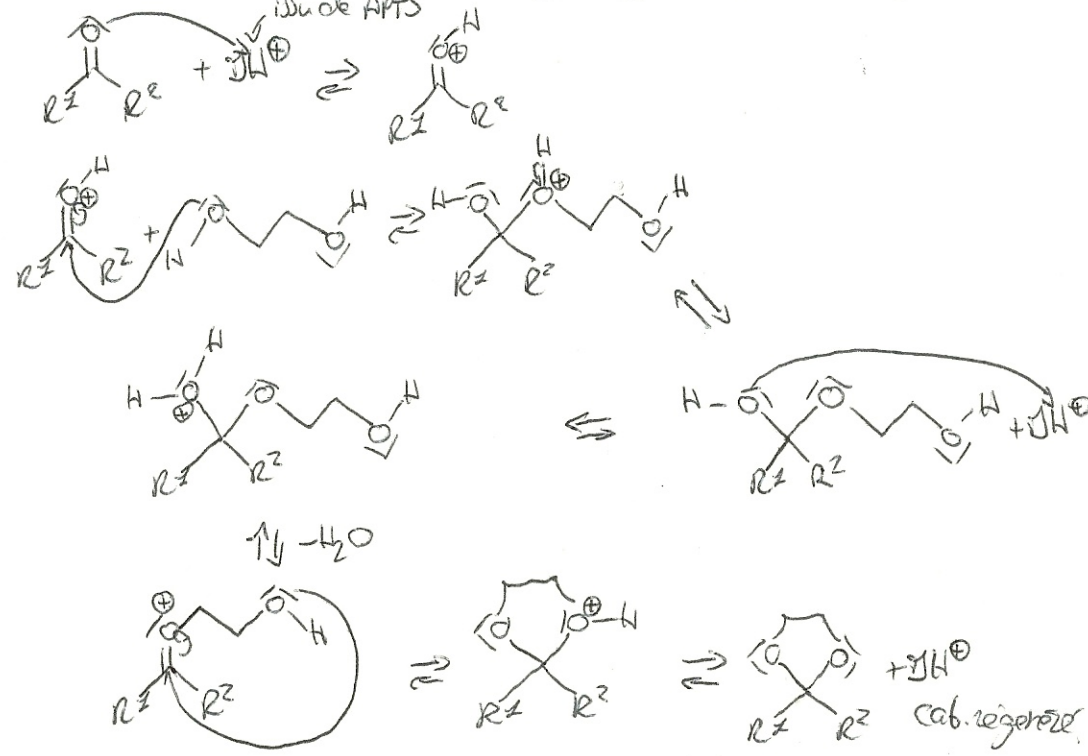


qui montre que l'électrophile est partagé sur un deuxième atome de carbone

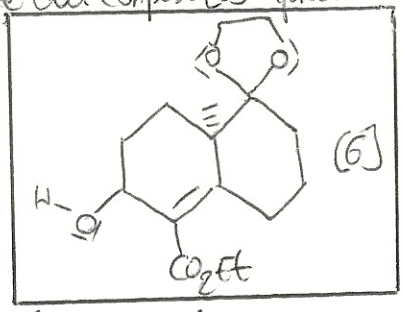
6 Structure du composé (5):



mécanisme d'acétalisation: (on note R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> le composé cétone)



7 Structure du composé (6) (produit de réduction en alcool): (3)

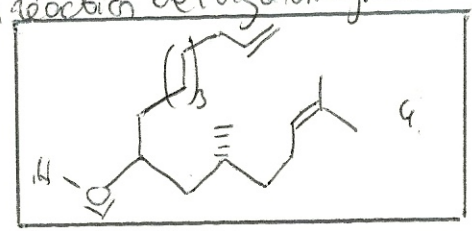


Rq: NaBH<sub>4</sub> est chimioselectif et ne réagit pas avec la double liaison C=C de l'ester

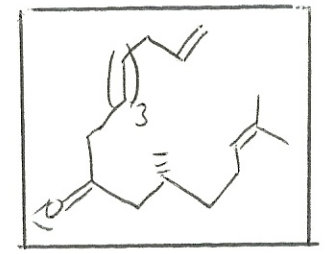
8 La transformation (13) → (14) est une oxydation ménagée d'alcool primaire en aldéhyde

Entraînement 2

1 Le composé 4 est obtenu par réaction de l'ozonolyse de 3 avec la fonction aldéhyde: (après hydrolyse)

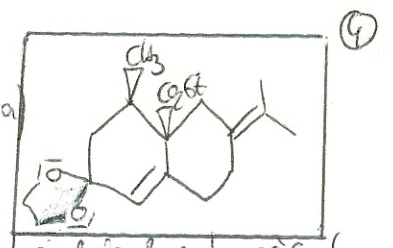


2 Le réactif de Swern oxyde la fonction alcool de 4 en cétone:



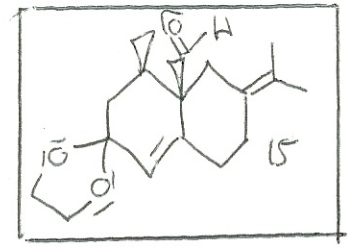
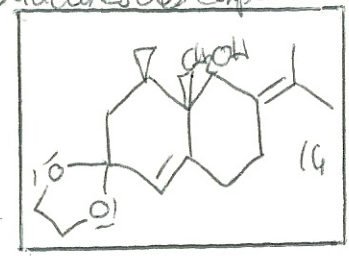
Entraînement 3

1 Structure du produit 23 (produit d'acétalisation) técamère: voir entraînement 1 p.6.

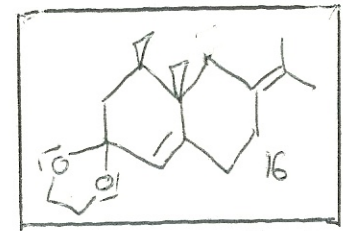


L'équilibre est déplacé en éliminant l'eau de milieu réactionnel grâce à un appareil de Dean-Stark

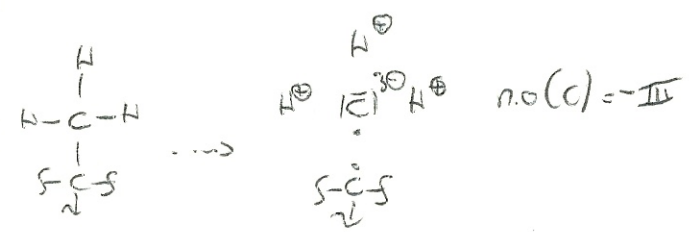
2 Structures des composés 14 et 15:



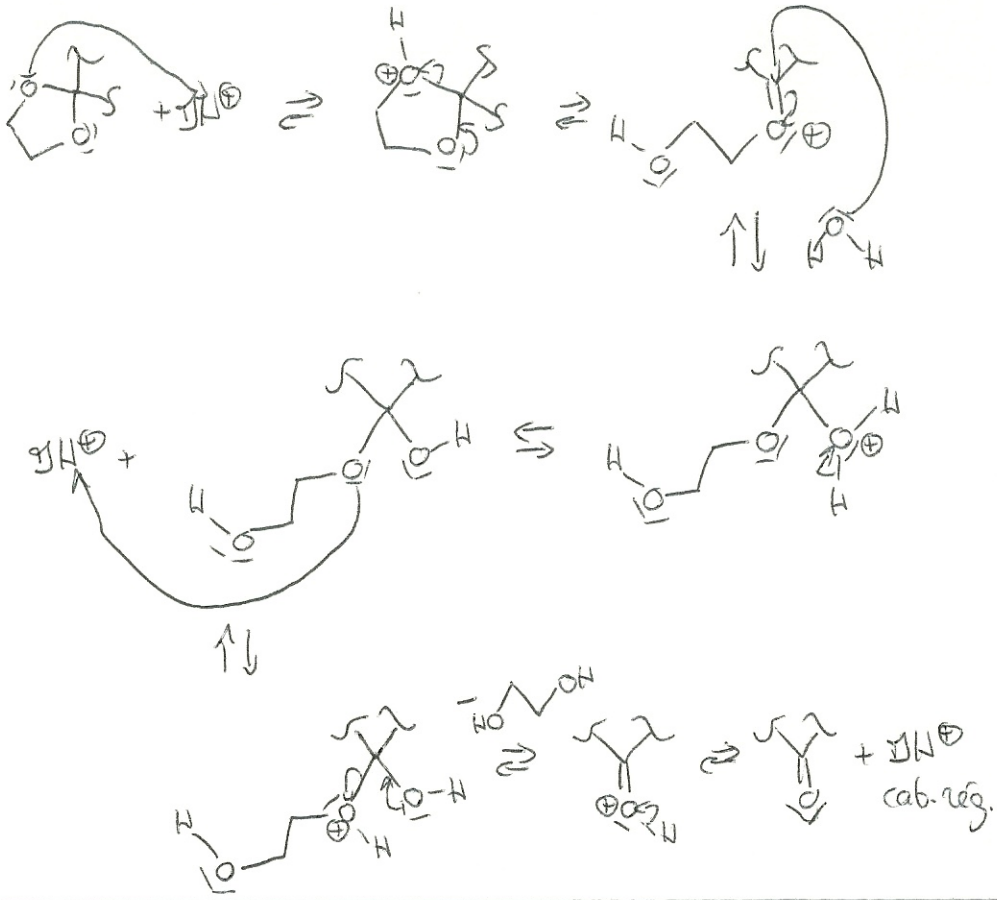
3 Structure du composé 16:



Il s'agit d'une réaction de réduction. En effet le nombre d'oxydation d'en cétone de carbone diminue:



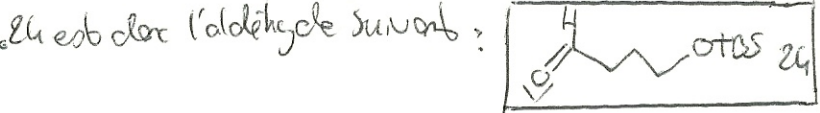
4. Mécanisme d'hydrolyse acide d'un acétal.



**Entraînement 4**

Donnée IR: bande intense à  $1730\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  vibration d'élongation de la liaison double C=O.

Donnée RMN  $^1\text{H}$ : signal à  $9,78\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  R-CHO



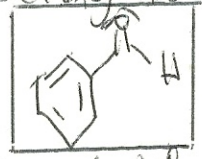
23  $\rightarrow$  24 est une oxydation ménagée, le réactif de Collins ( $\text{CrO}_3/\text{pyridine}$  /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) peut convenir.

5

**Entraînement 5**

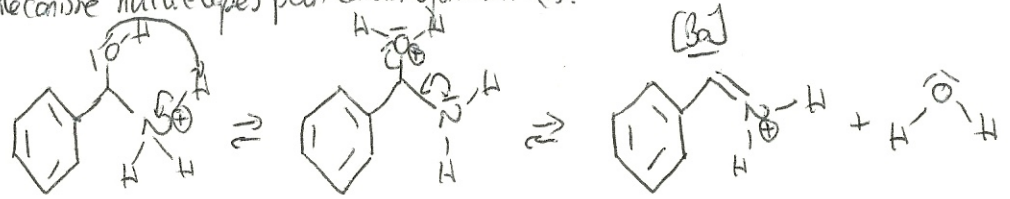
6

1 Le spectre IR fait apparaître une bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation d'une liaison double C=O et aucune bande large vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H. Cela confirme l'information de l'oxydation ménagée de l'alcool, en aldéhyde. A est le benzaldéhyde.

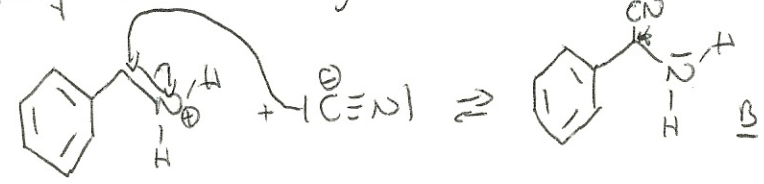


2 L'étape (1) est une addition nucléophile: c1ccccc1C=O + H2O >> c1ccccc1C(O)O

mécanisme multi-étapes par la transformation (2):



3 La formation de B est également une addition nucléophile:

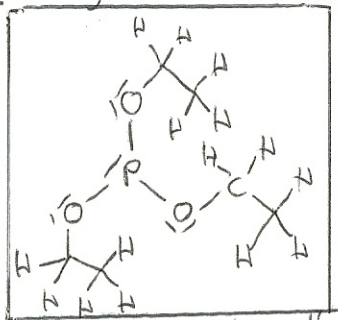
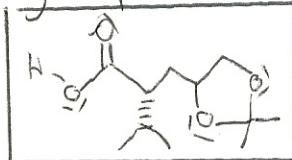


4 La molécule B contient un atome de carbone asymétrique, repéré par un astérisque. L'asymétrie est engendrée lors de la dernière étape d'addition nucléophile. L'attaque est équiprobable sur les faces de la double liaison C=O donc la transformation n'est pas stéréosélective.

**Entraînement 6**

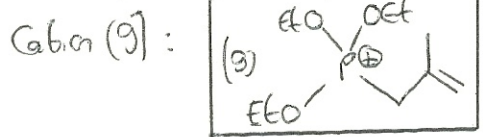
1 (6)  $\rightarrow$  (7) est une acylation, réalisée avec de la propanoyle et de l'APS en milieu non aqueux, avec déplacement d'équilibre par un montage de Dean-Stark. 2 Mécanisme à la question 6) de l'entraînement (1).

3. Avec un oxydant fort l'alcool se voit oxydés en acide carboxylique:

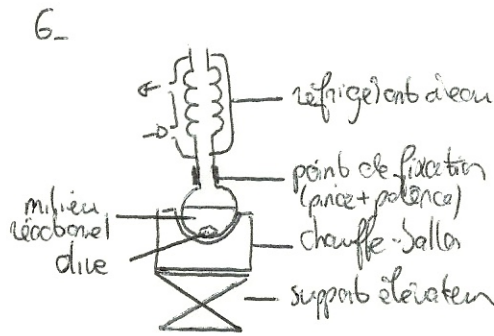


4. Schema de Lewis de  $POCl_3$ :

Cette espèce est nucléophile par le doublet non liant sur l'atome de phosphore.



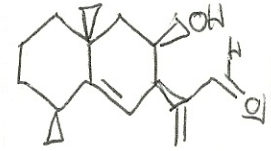
5. Le chauffage d reflux sert à accélérer la réaction (augmentation de la température) sans perdre de matière (reflux).



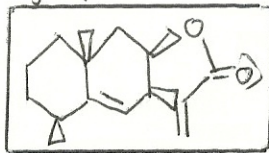
7. Par application des règles de priorité la double liaison C=C non terminale est de configuration E. Seul ce stéréoisomère étant formé, la réaction est stéréosélective.

Entraînement 7

1. La disparition de la bande IR vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  montre qu'il n'y a pas de liaison O-H dans le produit, donc qu'il ne s'agit pas d'un acide carboxylique. L'oxydation est donc menée, et conduit à l'aldéhyde: La bande à  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison double C=O.

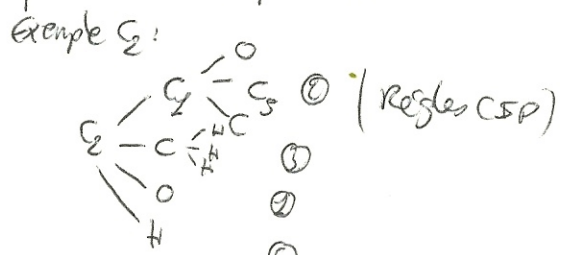
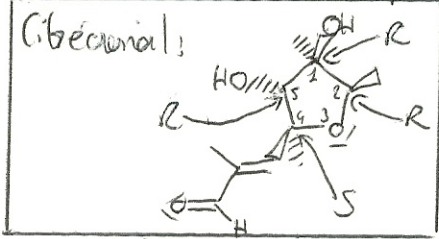


Cette interprétation n'est toutefois pas cohérente avec le fait que le produit soit un ester cyclique. Il faut donc envisager une oxydation jusqu'à l'acide carboxylique puis une réaction intramoléculaire conduisant à: "Racémique" signifie "comportant deux énantiomères en même quantité".



(7)

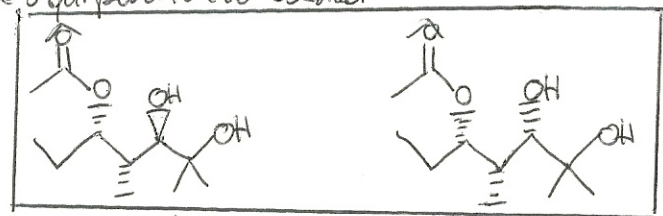
2. Le critérium principal de l'atome de carbone asymétriques dans ceux présents (8) sur le composé (12) sont inchangés. Seul l'alcool primaire est cyclisé, en aldéhyde. Complétons les données spectroscopiques (bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation d'une liaison double C=O, signal à  $9,9\text{ ppm}$  spécifique de  $\text{C}_2\text{H}_5$ ). La bande à  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspond aux fonctions alcools présentes.



3.  $\text{AlO}_2$  effectue une oxydation menée sur (12) et complète sur (9) alors que les deux composés sont des alcools allyliques. Cela provient peut-être du fait de la possibilité de la réaction intramoléculaire par (9).

Entraînement 8

1. Stéréoisomères de 5 qui peuvent être obtenus:



Ces deux composés sont diastéréoisomères (non image l'un de l'autre par un miroir plan).

2. Schema mécanistique:

