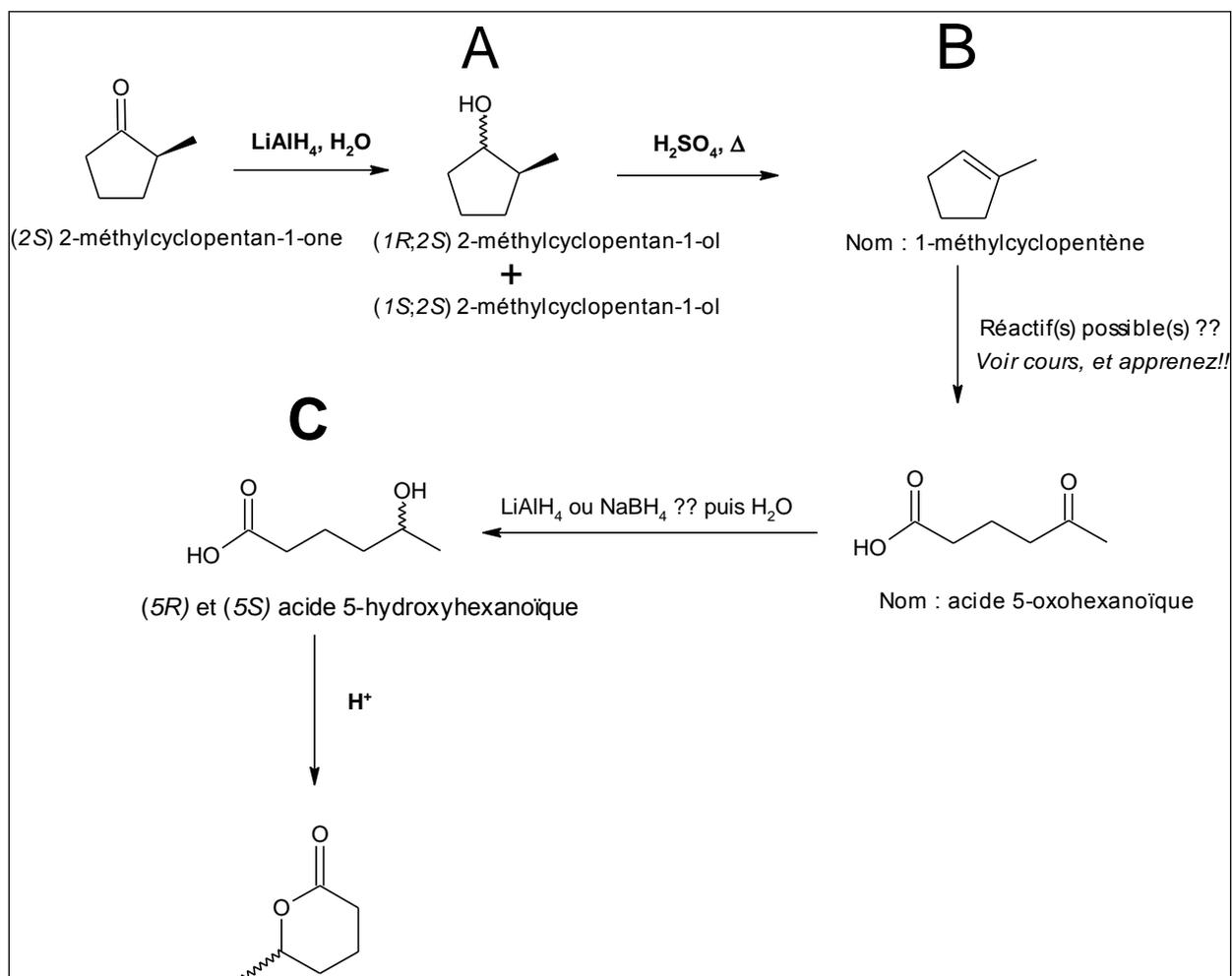
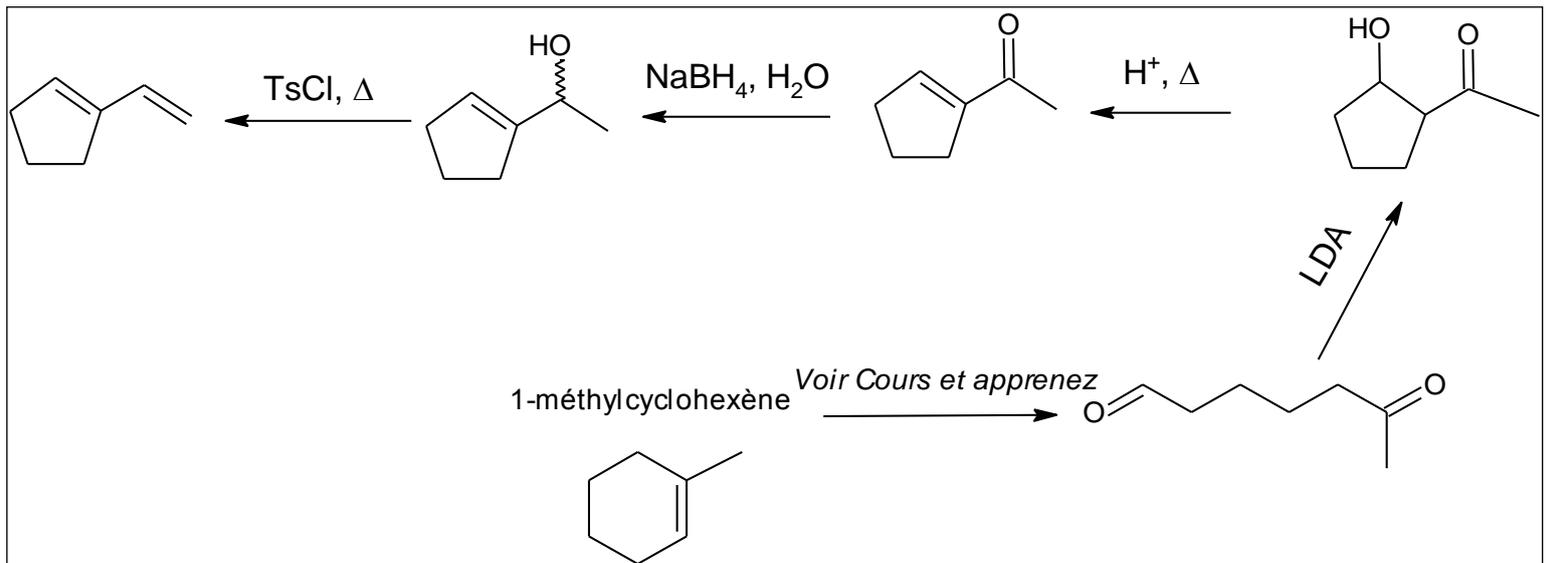


Exercice Tom-Tom**Exercice 1 :**

N.B : pour le composé C, il faut partir du produit final, et donc trouver son substrat, et l'on voit bien que notre produit final est un ester cyclique (une lactone pour les puristes), qui dit ester dit estérification, on voit que l'on est un milieu acide donc le seul substrat "logique" pouvant nous donner cette lactone est l'acide 5-hydroxyhexanoïque.

Et le seul moyen d'obtenir l'acide 5-hydroxyhexanoïque à partir de l'acide 5-oxohexanoïque, c'est de réduire sélectivement notre cétone avec NaBH_4 , car il ne peut pas réduire les acides carboxyliques!!

Exercice 2 :



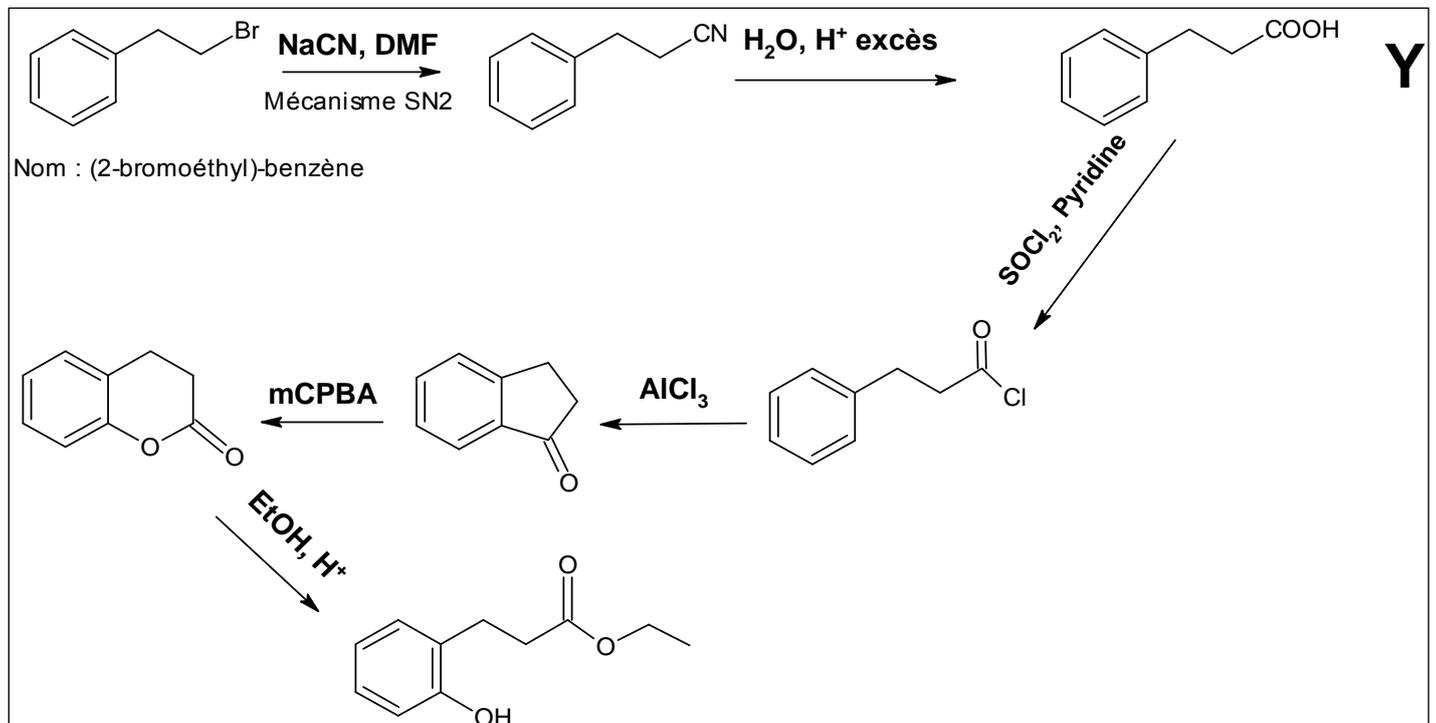
Réaction 1 : TsCl n'est utilisé (du moins dans le cours) que sur les alcools, associé avec un chauffage, vous comprenez donc que l'on a réalisé une déshydratation, la difficulté ici est de savoir où!! Pour cela comparez votre composé, aux différents composés intermédiaires que je vous ai représenté et vous devinez alors la position de l'alcool. (cet exercice est fait à la fois pour vous faire un peu réfléchir, mais aussi pour voir si vous connaissez bien vos réactions)

Réaction 2 : on peut utiliser soit NaBH_4 soit LiAlH_4

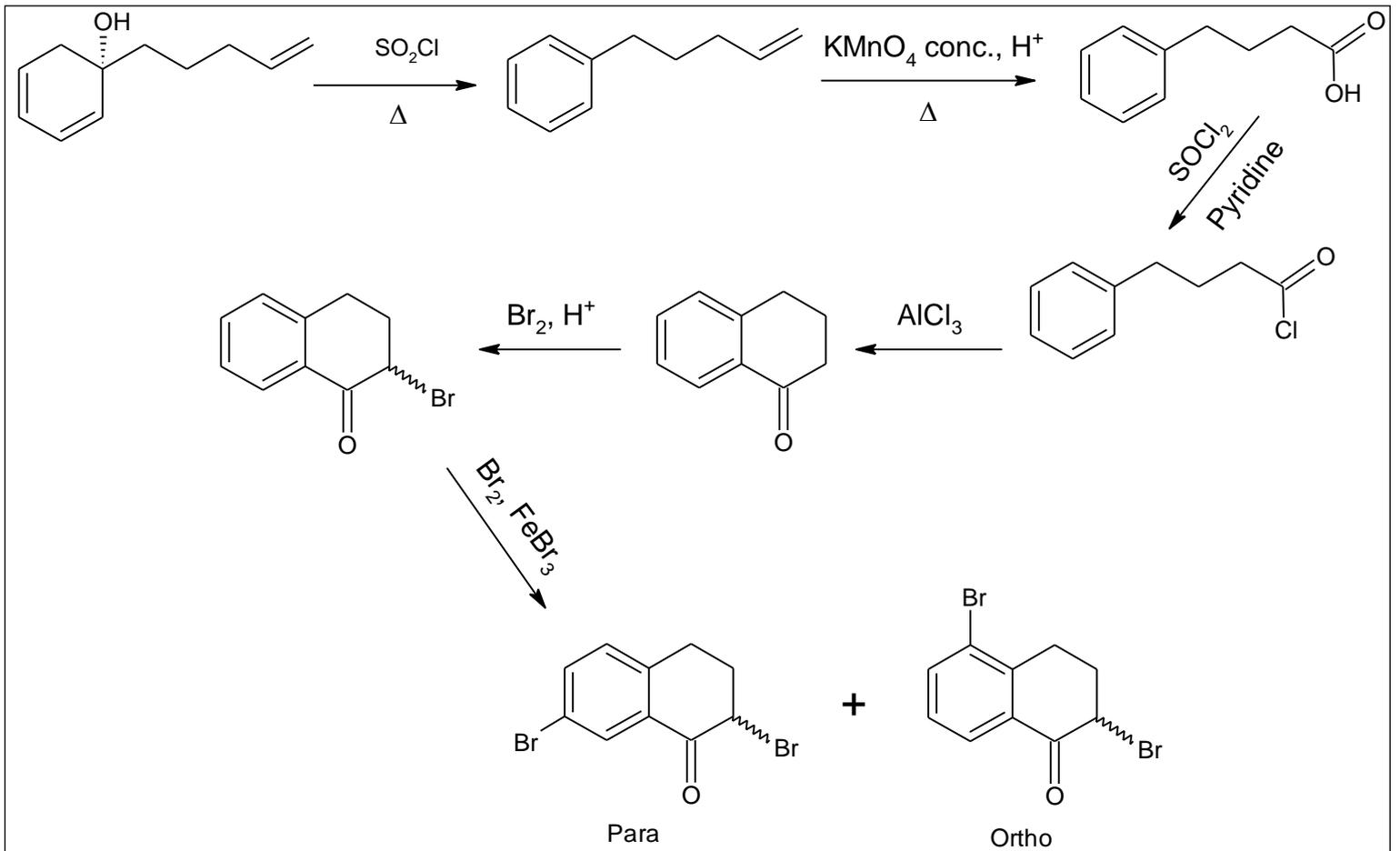
Réaction 3 : si vous savez ce qu'est une crotonisation, alors vous savez quel type de substrat vous donne un alpha bêta insaturé

Réaction 4 : même chose pour les cétonisations

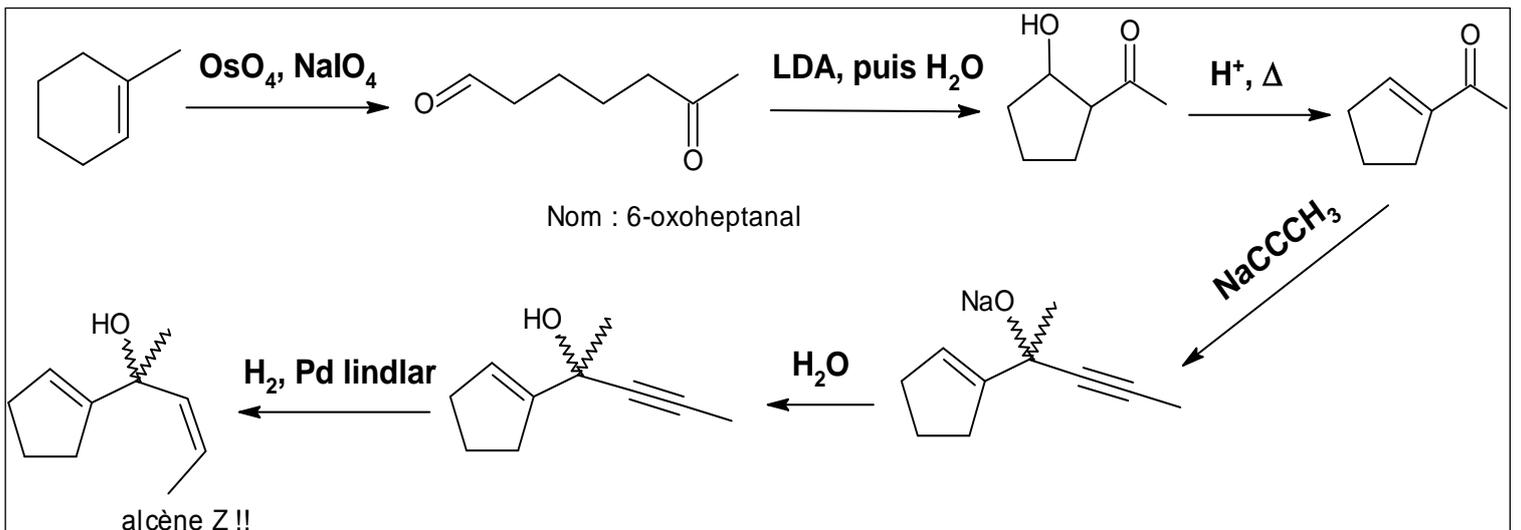
Exercice 3 :



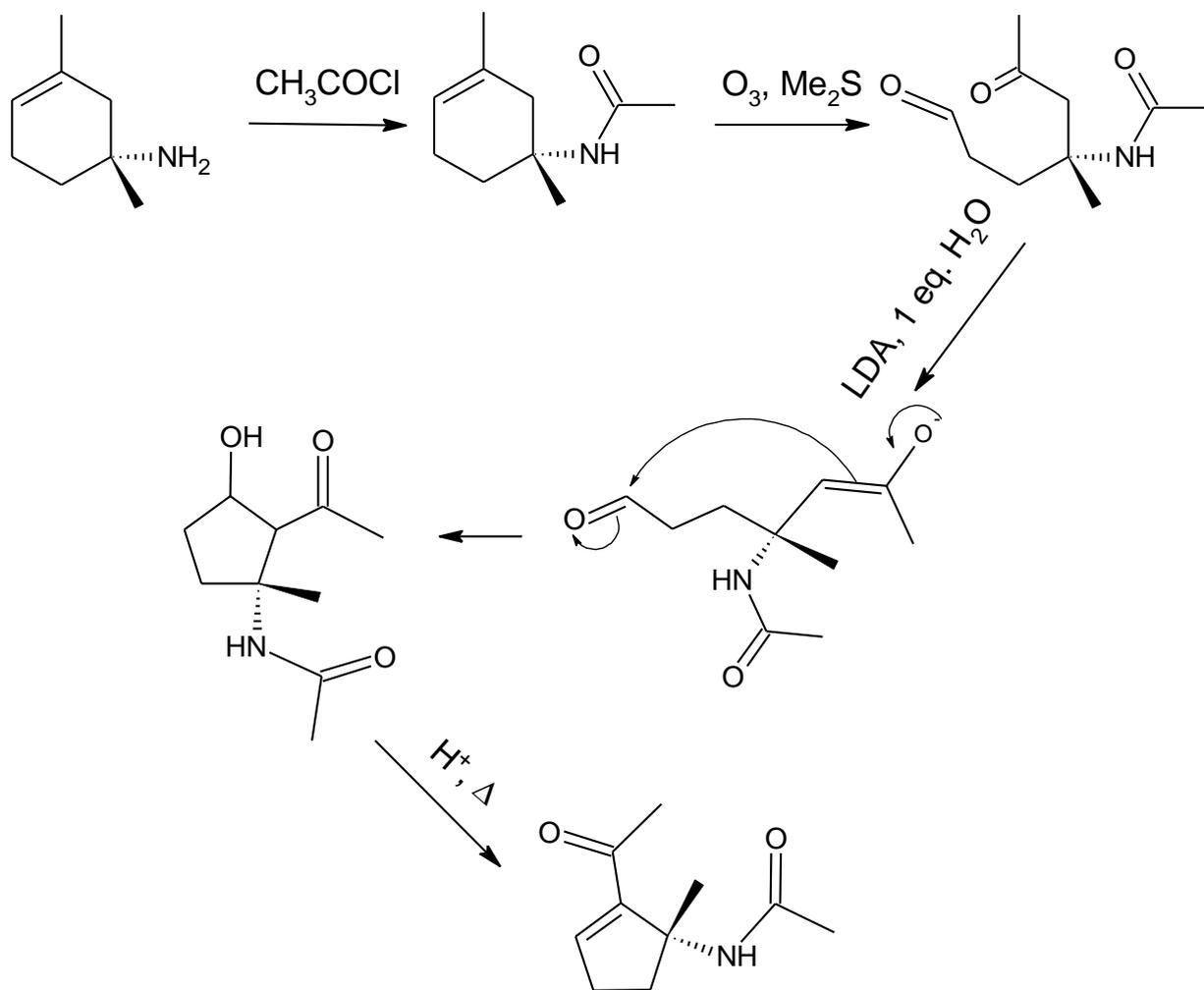
Exercice 4 :



Exercice 5 :

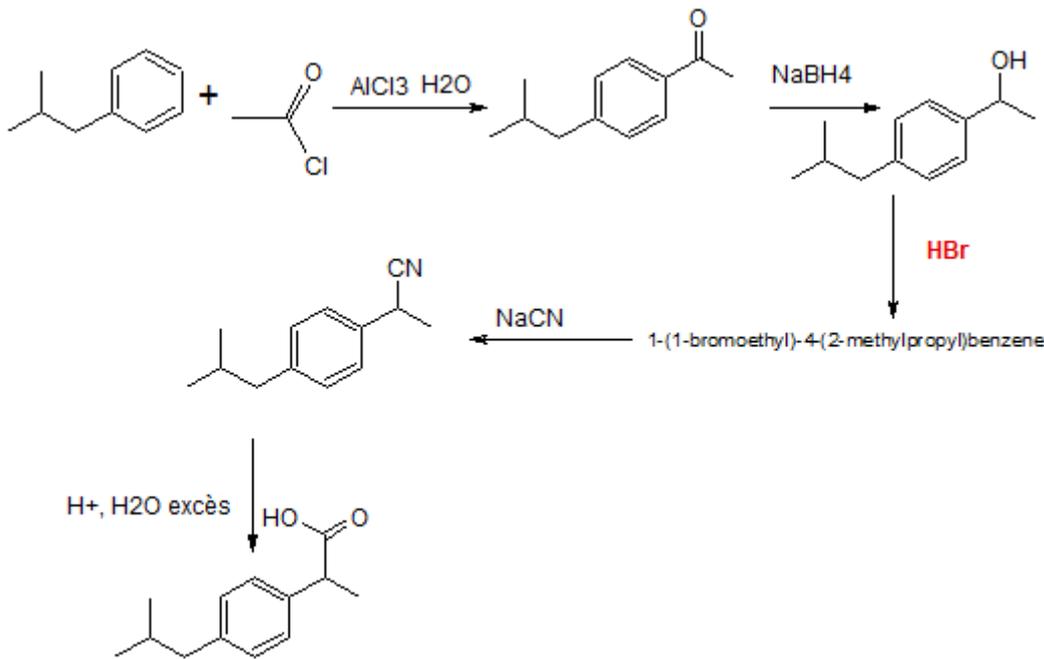


Mon dernier exercice en tant que tuteur ;-(



Exercice Buddy

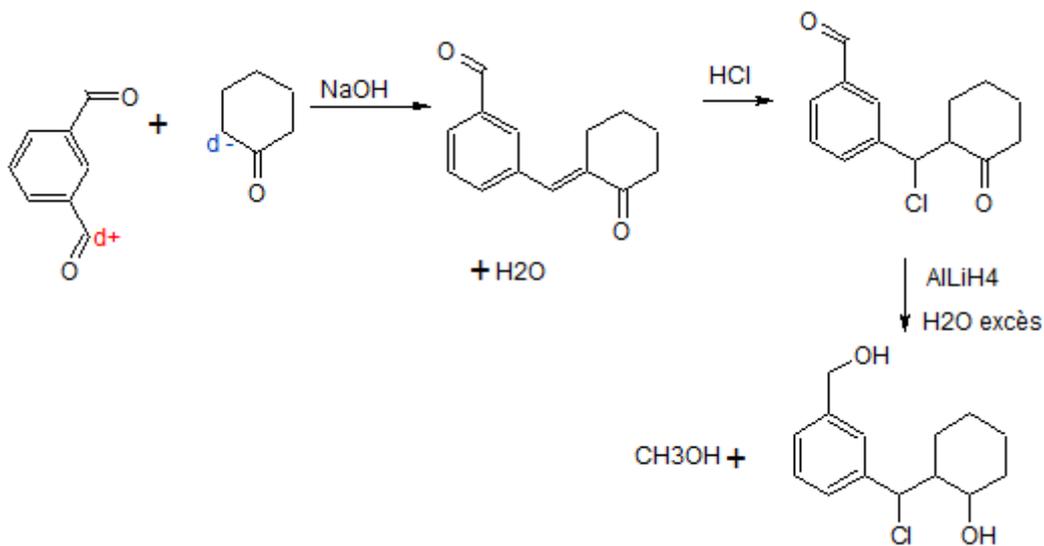
Exercice 1



- 1- On fait une acylation de Friedel-Crafts page 50 poly 2.
- 2- On réduit la cétone en alcool.
- 3- Il s'agit d'une substitution nucléophile, on forme H_2O^+ , bon groupe partant, formation d'un carbocation et Br se fixe dessus.
- 4- Rebelotte^^
- 5- On oxyde le nitrile en acide carboxylique, page 36,

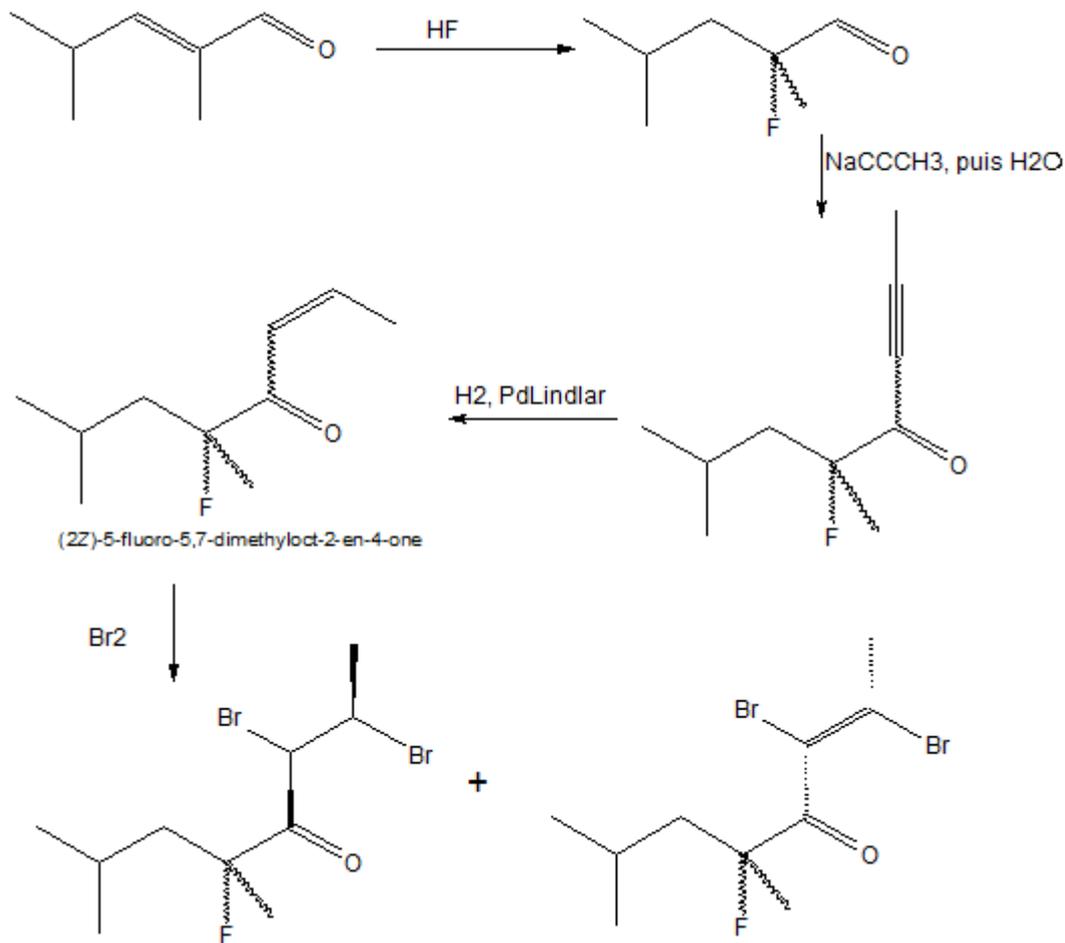
H_2O en excès car à partir du nitrile, il faut $2\text{H}_2\text{O}$ pour former l'acide.

Exercice 2



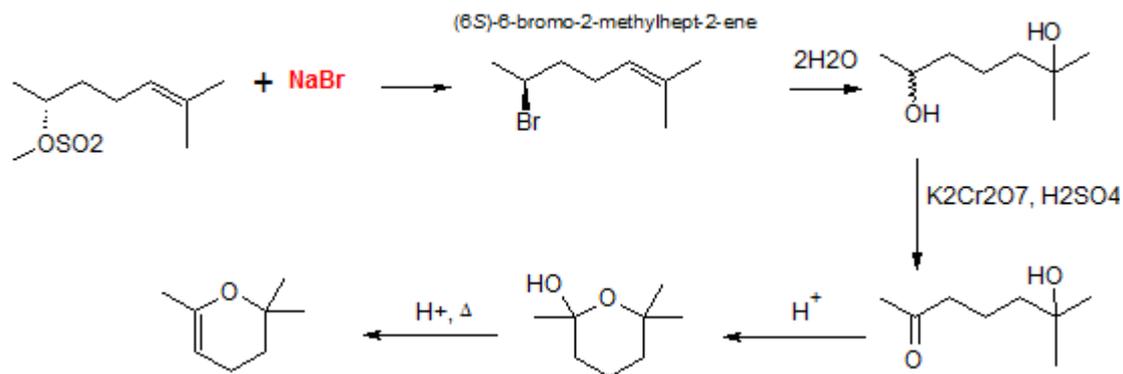
- 1- Réaction de crotonisation ou aldolisation croisée avec déshydratation entre l'aldéhyde et le carbone en alpha de la cétone, page 28.
- 2- Hydrohalogénéation le Cl se fixe sur le carbocation le plus stabilisé, c'est-à-dire celui stabilisé par le benzène.
- 3- On fait une réduction de l'ester, seul LiAlH_4 peut réduire les esters, acides carboxyliques, et les cétones.

Exercice 3



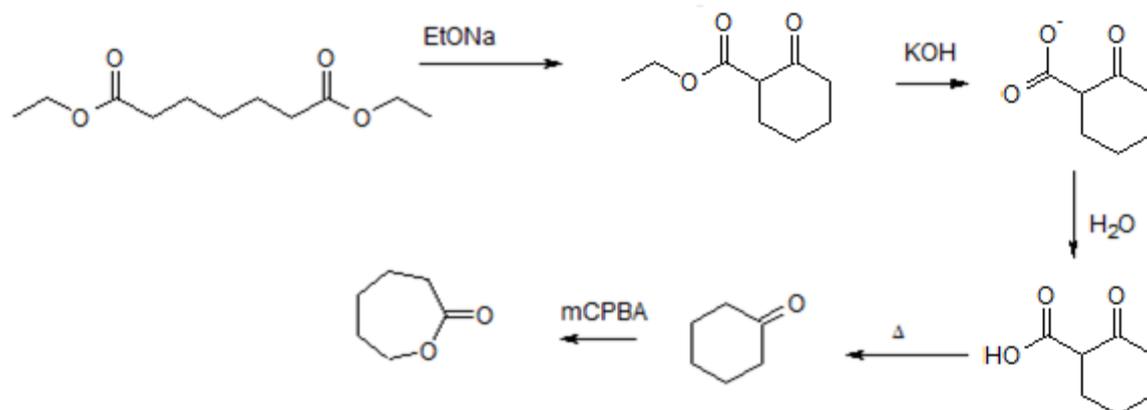
- 1- Addition nucléophile sur la double liaison, H⁺ se fixe sur le C le moins substitué, de manière à former le carbocation le plus stable, F⁻ se fixe sur le carbocation, de manière aléatoire, on forme un mélange racémique.
- 2- On fait une addition d'alcynure suivi d'une réaction acido-basique, ici aussi, la réaction est non stéréosélective.
- 3- On obtient le (2Z)-5-fluoro-5,7-diméthyl-2-oct-4-yn-2-ol par H₂, PdLindlar qui est une réaction stéréosélective Z sur l'alcyne.
- 4- On fait une dibromation, on forme donc un mélange racémique de 2 énantiomères, la dibromation est stéréospécifique anti et stéréosélective.

Exercice 4



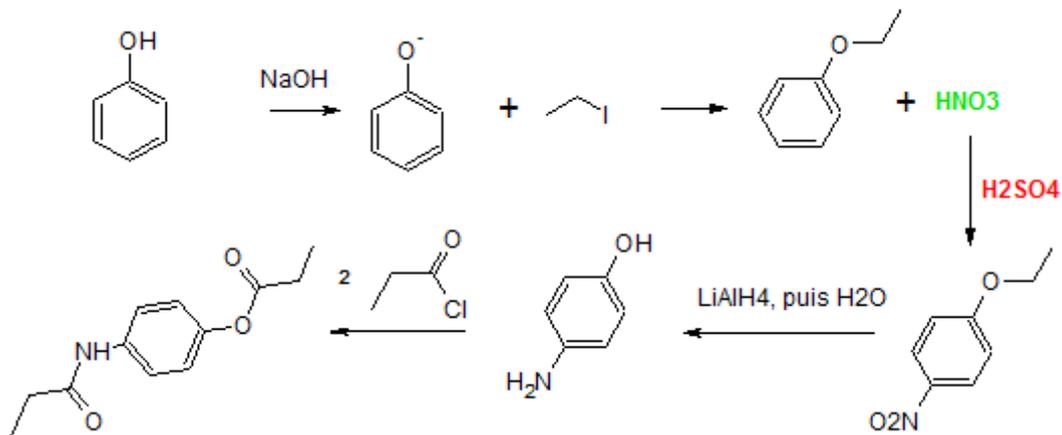
- 1- Substitution nucléophile avec NaBr ATTENTION on n'aurait pas pu mettre HBr du fait de la compétition avec l'alcène.
- 2- Substitution nucléophile sur Br d'une part et hydratation de l'alcène d'autre part.
- 3- On oxyde UNIQUEMENT l'alcool secondaire.
- 4- H⁺ se fixe sur la cétone, on fait une hémiacétalisation intramolécule comme pour les sucres.
- 5- Et on termine par une jolie E1, avec une belle mésométrie stabilisatrice de la forme finale du produit.

Exercice 5



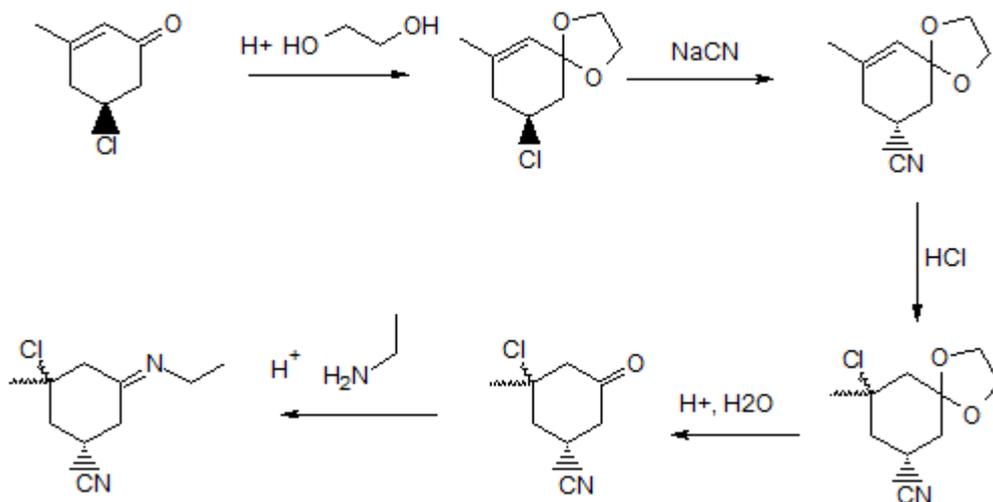
- 1- On déprotone en alpha, on forme l'énolate et on fait une condensation de claisen intramolécule.
- 2- Saponification des esters en présence d'une base forte en général le prof utilise KOH ou NaOH.
- 3- Hydratation pour former l'acide carboxylique en protonant le carboxylate.
- 4- Décarboxylation par chauffage sur le beta-cétoacide carboxylique.
- 5- Réaction de Bayer Villiger formant un ester.

Exercice 6



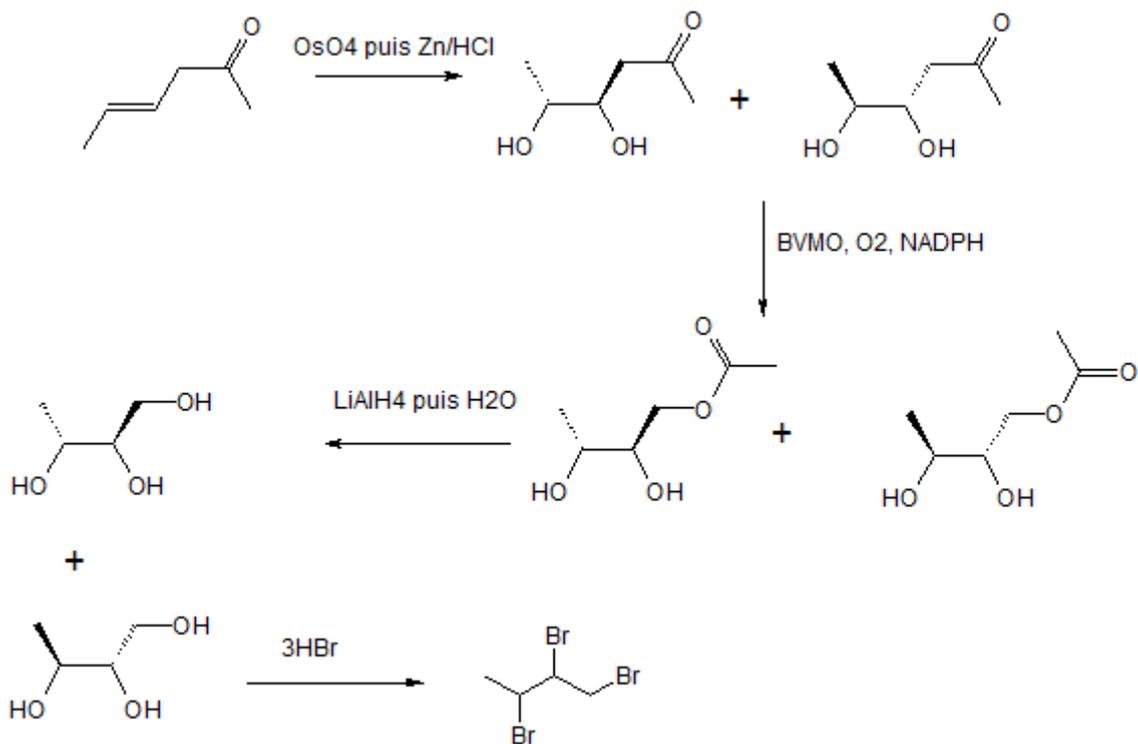
- 1- On déprotone le phénol on forme le phénolate.
- 2- On réalise une substitution nucléophile du phénolate sur le C(delta+) de l'éthyle.
- 3- On fait une nitration du composé aromatique, OR oriente en para majoritairement.
- 4- On réduit tout le NO₂ comme l'ether.
- 5- On fait réagir deux chlorure d'acide un sur le OH formant un ester, l'autre sur l'amine primaire formant une amide secondaire.

Exercice 7



- 1- On protège la cétone par l'éthan-1,2-diol, nécessitant une CATALYSE ACIDE.
- 2- SN₂ de Cl par CN avec inversion de Walden.
- 3- Hydrohalogénéation de l'alcène Cl se fixe sur le carbocation le plus stable, ici le plus substitué.
- 4- On reforme la cétone en la libérant de sa protection.
- 5- On forme l'imine, ici aussi la catalyse acide est indispensable.

Exercice 8



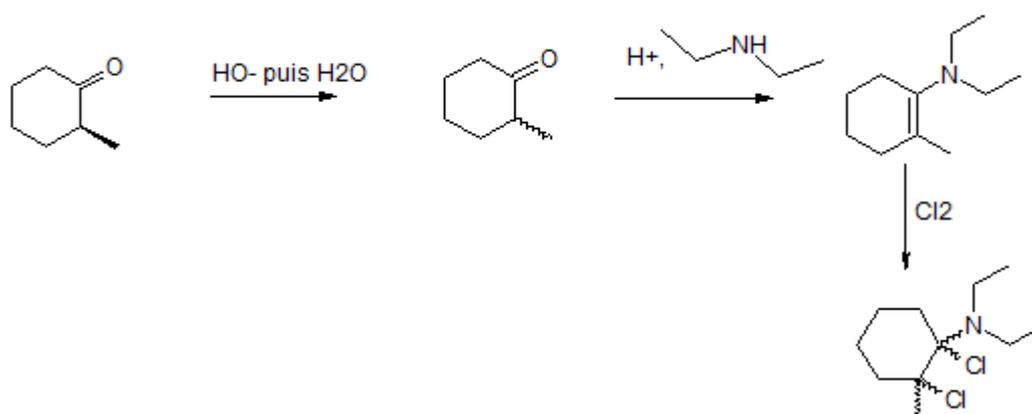
1- On forme des diols vicinaux avec une addition SYN donc on obtient un mélange racémique.

2- On forme l'ester par l'enzyme Bayer Villiger Mono Oxygénase.

3 – On réduit l'ester et on obtient un mélange toujours racémique de 2 triols.

4 – On fait 3 $\text{S}_{\text{N}}1$ sur chaque OH, pas de jaloux^^ pour obtenir un tribromobutane.

Exercice 9

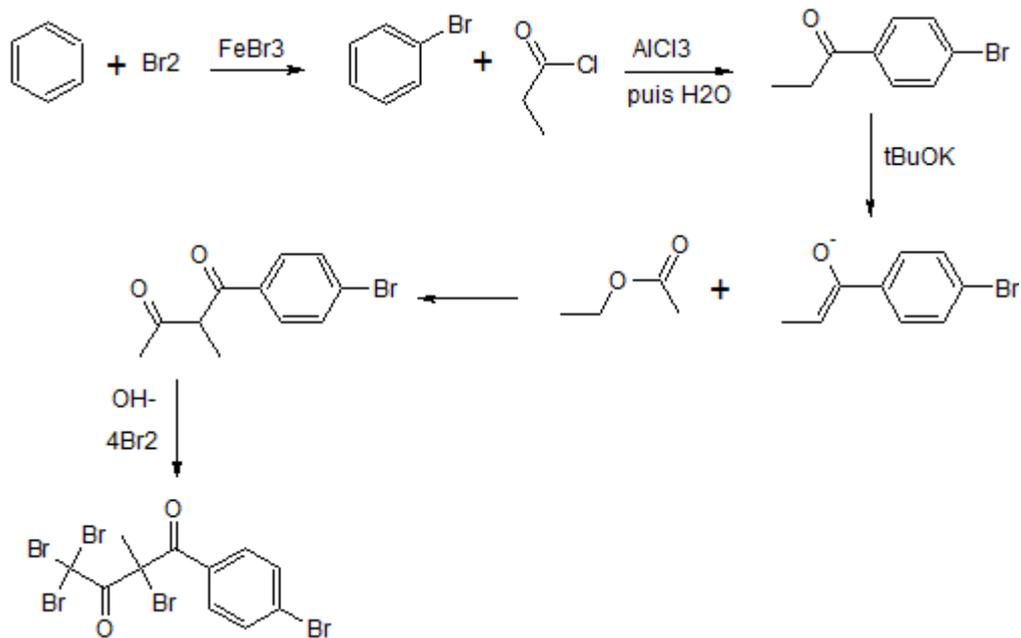


1- On fait une racémisation du métyle par H_2O en milieu BASIQUE, c'est plus pratique.

2- On ajoute une amine secondaire donc on va former un intermédiaire iminium pour aboutir à l'énamine.

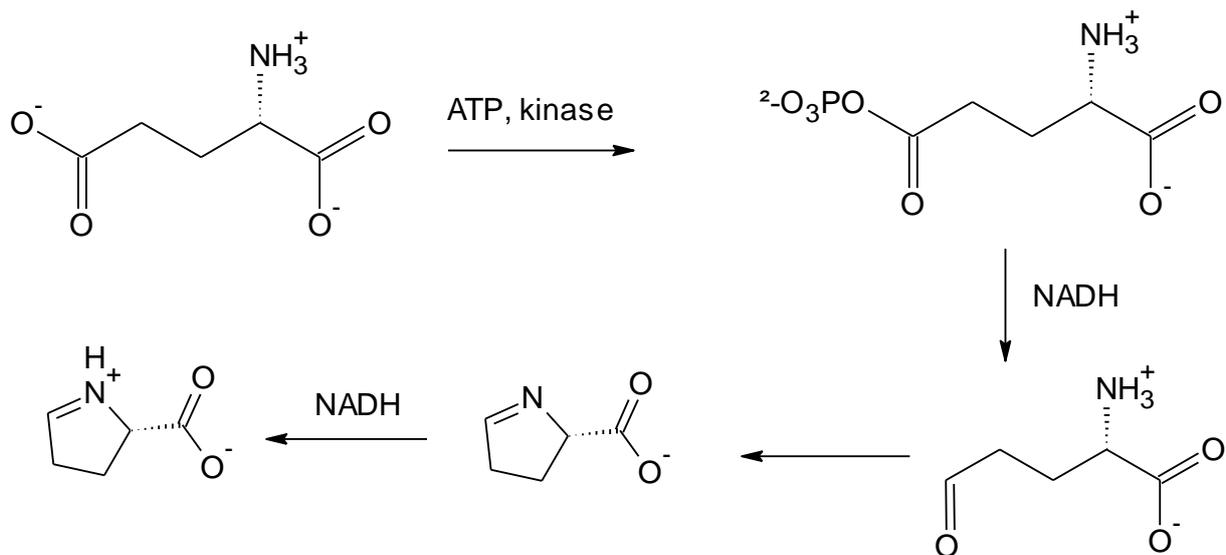
3- On fait une dichloration de l'alcène, cette réaction est non stéréosélective.

Exercice 10



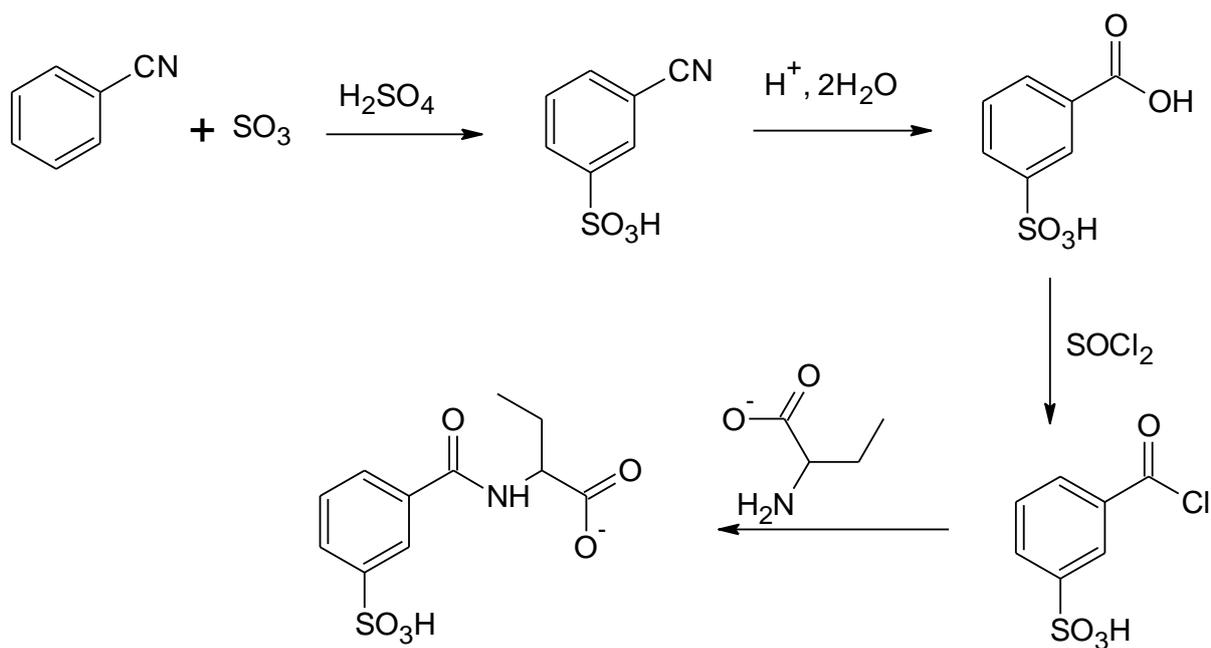
- 1- Bromation du benzène nécessite TOUJOURS UN CATALYSEUR, FeBr₃.
- 2- On fait réagir un chlorure d'acide qui va se brancher en para, car Br est désactivant et oriente en para.
- 3- On déprotone par une base forte donc on forme l'énoate.
- 4- On le fait réagir avec un ester pour faire une belle condensation de Claisen.
- 5- Tous les H en alpha sont remplacés par de Br, il s'agit donc d'une polyhalogénéation donc MILIEU BASIQUE, on a 4 H en alpha, il faut donc 4Br₂ et on forme 4HBr.

Exercice 11



- 1- On phosphoryle sur le carboxylate en position 5. (page 38)
- 2- On réduit par NADH, la liaison entre l'oxygène et le carbone est remplacée par une liaison CH car PO_4^{2-} est un bon groupe partant et NADH est donneur d'hydrure, H- vient combler la case vacante.
- 3- Il y a condensation entre le NH_3^+ et l'aldéhyde, qui est une condensation spontanée libérant H_2O .
- 4- On protone N par NADH et on arrive à la proline.

Exercice 12



- 1- On fixe SO_3H en méta car CN est désactivant et oriente en méta. (page 53 et 48)
- 2- On oxyde le nitrile en acide carboxylique, la catalyse acide est indispensable et on a besoin de 2 H_2O . (page 36)
- 3- On forme le chlorure d'acide correspondant par SOCl_2 ou PCl_3 uniquement. (page 38)
- 4- On condense le dérivé d'acide sur l'amine primaire, formant un amide secondaire, cela se fait sans catalyse car Cl augmente la réactivité du dérivé d'acide. (page 38)