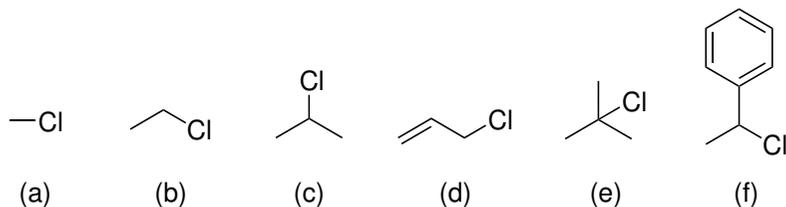


**Tester les bases**

**Exercice ORGA0.1 : stabilité de carbocations**

★☆☆

Classer les carbocations issus des molécules suivantes par ordre de stabilité.



**Exercice ORGA0.2 : produits d'élimination**

★☆☆

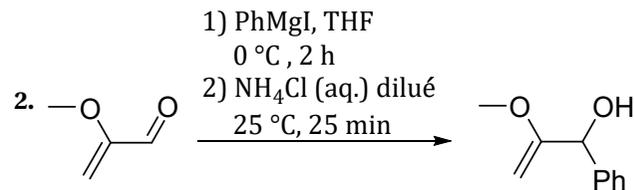
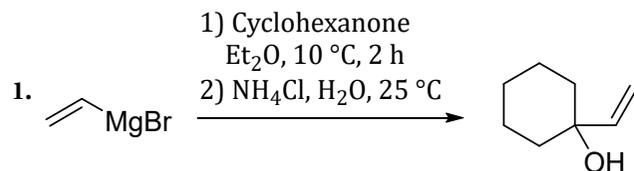
Les produits suivants sont chauffés en présence d'hydroxyde de potassium KOH en solution dans l'éthanol. Représenter les produits attendus et préciser leur importance relative.

- 2-bromo-2-méthylbutane
- 2-iodo-3,3-diméthylpentane
- 3-bromo-2,5-diméthylhexane
- 2-chloro-3-méthyl-1-phénylbutane

**Exercice ORGA0.3 : mécanisme d'une addition nucléophile**

★☆☆

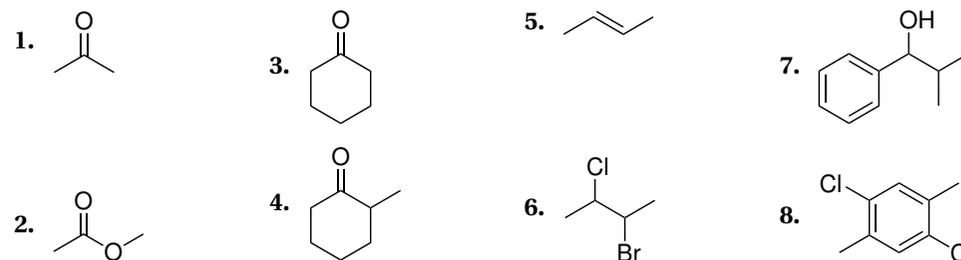
Dans chacun des cas suivant, donner le mécanisme de la réaction.



**Exercice ORGA0.4 : protons chimiquement équivalents**

★☆☆

Identifier les groupes de protons chimiquement équivalents sur chaque molécule.

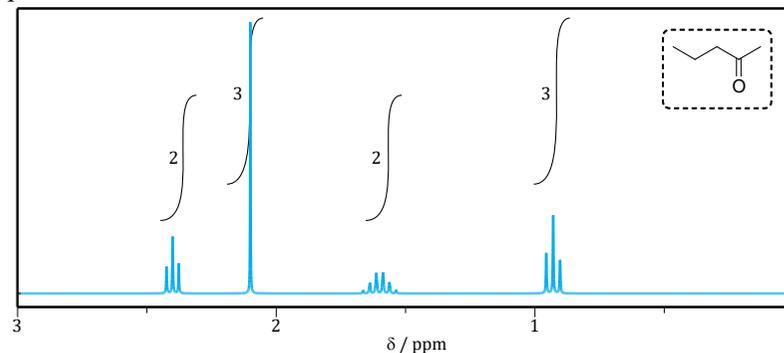


**S'entraîner**

**Exercice ORGA0.5 : interprétation de spectre RMN <sup>1</sup>H**

★☆☆

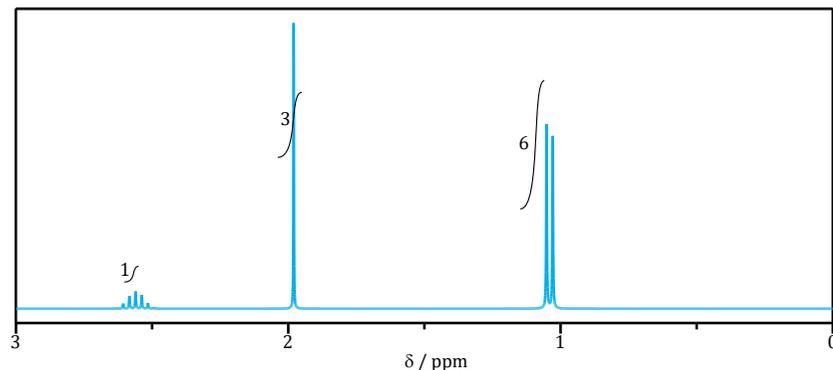
Le graphique suivant représente le spectre RMN <sup>1</sup>H d'une cétone, dont la représentation topologique est fournie.



- Indiquer le nom de cette cétone en nomenclature officielle.
- Pour chaque signal du spectre RMN <sup>1</sup>H, proposer une attribution justifiée.

### Exercice ORGA0.6 : détermination de structure ★★☆

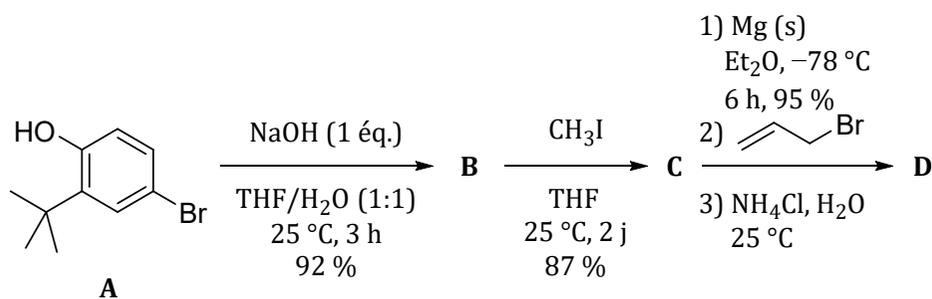
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  suivant est le spectre d'une molécule de formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . En spectroscopie infrarouge, cette molécule présente une bande d'élongation à  $1715\text{ cm}^{-1}$  de forte intensité.



À l'aide des informations spectroscopiques, déterminer la structure de la molécule.

### Exercice ORGA0.7 : réactivité d'un composé aromatique (Grand classique) ★★☆

La séquence suivante décrit quelques étapes nécessaires à l'élaboration d'un composé bicyclique aux propriétés anti-tumorales.

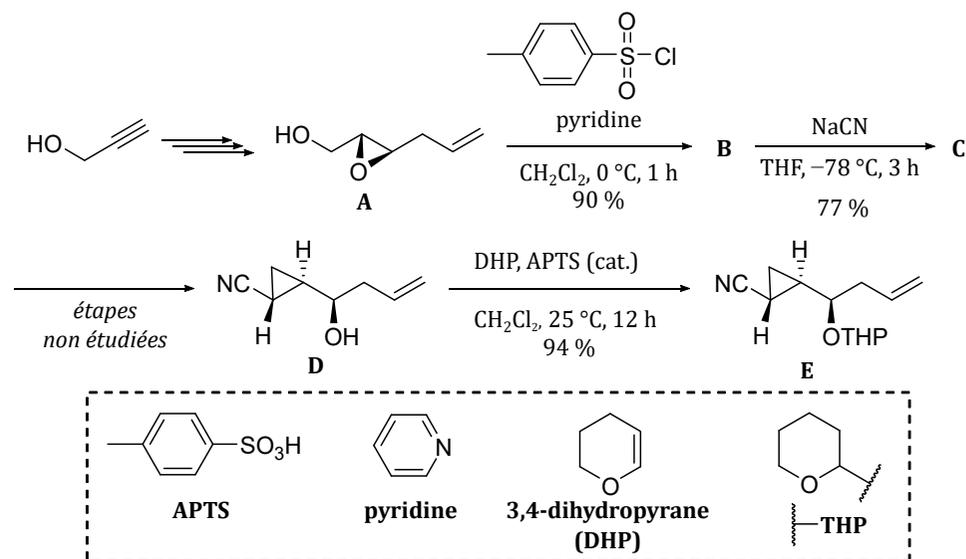
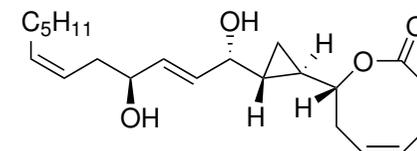


- Le  $\text{p}K_a$  du couple phénol/phénolate de la molécule **A** se situe autour de 9. Donner la structure ainsi que le mécanisme de formation de la molécule **B**.
- Donner la structure ainsi que le mécanisme de formation de **C**. Nommer ce mécanisme et justifier ce choix.

- Le composé **C** est ajouté goutte à goutte à une solution d'éther diéthylique  $\text{Et}_2\text{O}$  contenant du magnésium solide, à l'aide d'une ampoule de coulée isobare. Donner la structure du composé ainsi obtenu (à l'issue de l'étape 1). Expliquer la raison pour laquelle il est indispensable d'ajouter goutte à goutte le composé **C** dans le ballon de réaction.
- L'étape 2 consiste à ajouter *in situ* le 3-bromo-prop-1-ène. Donner la structure du composé **D** alors obtenu. Donner le mécanisme de cette réaction sachant qu'il est bimoléculaire (il présente une cinétique d'ordre 2).

### Exercice ORGA0.8 : activation et protection d'un alcool ★★☆

En 2010, l'équipe de Varinder K. AGGARWAL a mis au point une synthèse en 17 étapes de la Solandelactone **E** (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6673). Cette molécule possède plusieurs fonctions, dont un certain nombre doivent être protégées à certaines étapes de la synthèse. La synthèse totale prend comme composé de départ l'alcool propargyl (ou 2-propyn-1-ol).



1. Déterminer la structure du composé **B**. Donner l'équation bilan de la transformation **A** → **B** et indiquer le rôle de la pyridine.
2. Donner la structure du composé **C** ainsi que le mécanisme de sa formation. *Indication : la fonction époxyde (cycle à trois centres comportant un atome d'oxygène) ne réagit pas lors de cette étape.*

Indiquer le rôle de l'étape **A** → **B**

**Document : protocole expérimental de l'étape D → E décrite par les auteurs.**

3,4-Dihydro-2H-pyran (0.921 ml, 10.1 mmol) and pyridinium p-toluenesulfonate (169 mg, 0.670 mmol) were added sequentially to cyclopropane **D** (0.923 g, 6.73 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml) at room temperature and the reaction mixture stirred overnight. The reaction was quenched with H<sub>2</sub>O (20 ml), layer separated and the aqueous layer extracted with EtOAc (3 × 50 ml), organic extracts combined, dried (MgSO<sub>4</sub>) and solvent removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (petroleum ether/EtOAc 4 :1) to yield the THP-protected alcohol **E** (1.40 g, 94%) as a colourless oil in a mixture of diastereomers.

IR ( $\sigma$  / cm<sup>-1</sup>) : 2943; 2869; 2238; 1642.

3. Donner les sites possibles de protonation de la molécule de 3,4-dihydropyran (DHP). Quel est le site le plus favorable pour la protonation?
4. En supposant que la fonction alcool de la molécule **D** réagit en tant que nucléophile sur une molécule de DHP protonée par l'APTS, donner le mécanisme de formation de la molécule **E**.
5. Commenter la phrase des auteurs « *The reaction was quenched with H<sub>2</sub>O (20 mL)* » en indiquant le rôle de l'ajout de cette importante quantité d'eau.  
Indiquer le rôle du séchage avec le sulfate de magnésium MgSO<sub>4</sub>.
6. Attribuer les bandes infrarouges à 2238 et 1642 cm<sup>-1</sup>.