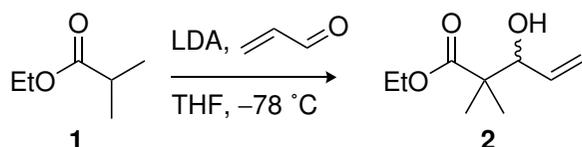


TD DE RÉVISIONS

Exercice Rev2.1 - (G2E BCPST 2024)

Thème(s) abordé(s) : formation d'énolates, additions nucléophiles.

Le 2-méthylpropanoate d'éthyle **1** est utilisé en présence de LDA et d'acroléine pour former le composé **2**, obtenu sous forme de racémique.



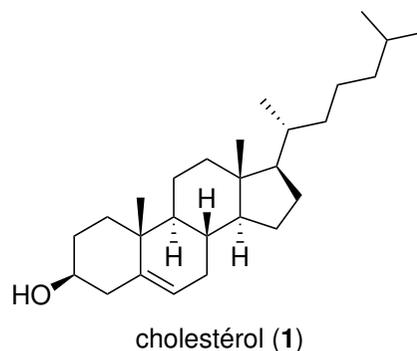
1. Identifier, dans le composé **1**, le proton le plus acide en justifiant.
2. Proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation du composé **2**.
3. Justifier l'intérêt d'utiliser une base peu nucléophile dans cette réaction.

Exercice Rev2.2 - Cholestérol (Agrégation interne 2024)

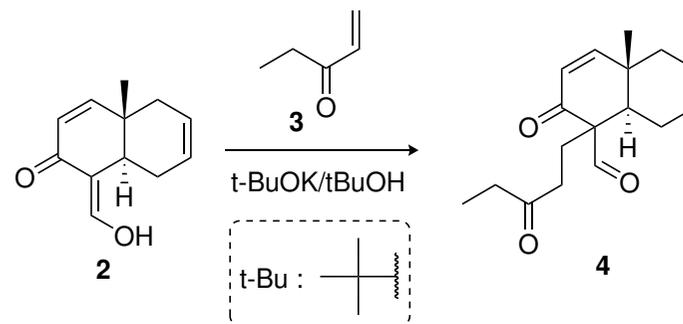
Thème(s) abordé(s) : stéréochimie, énolates.

Cet exercice propose l'étude d'une étape de synthèse du cholestérol (**1**), représenté ci-contre, publiée en 1952 par Robert B. WOODWARD.

1. Déterminer le nombre de centres stéréogènes et le nombre maximal de stéréoisomères possibles pour le cholestérol.



La réaction ci-après, correspondant à la réaction de l'énol **2** avec l'éthyl-vinyl cétone **3**, est une des étapes de la synthèse totale du cholestérol telle que décrite par WOODWARD. Cette réaction, effectuée en milieu basique en présence de tert-butylate de potassium ($t\text{BuO}^- \text{K}^+$) dans le tert-butanol (2-méthylpropan-2-ol), conduit au composé **4**.

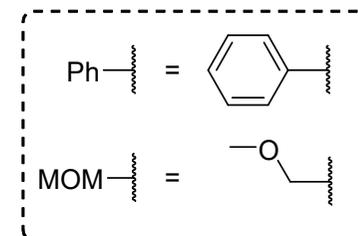
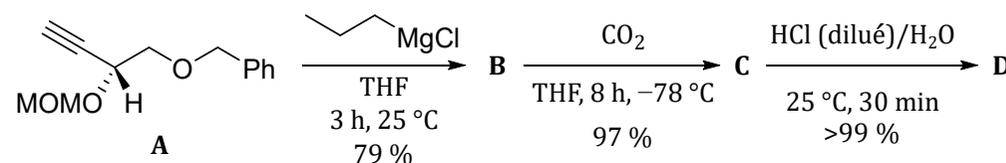


2. Nommer cette transformation et justifier, en termes de pK_a et de nucléophilie, le choix du tert-butylate de potassium comme base forte.
3. Proposer un mécanisme pour la transformation de **2** en **4**.

Exercice Rev2.3 - Étape d'une synthèse de l'eldanolide

Thème(s) abordé(s) : stéréodescripteurs, organomagnésiens, additions nucléophiles.

Cet exercice s'intéresse à l'étape de réaction représentée ci-après, prenant part à la synthèse de l'eldanolide qui est une phéromone des glandes alaires de la pyrale de canne à sucre.



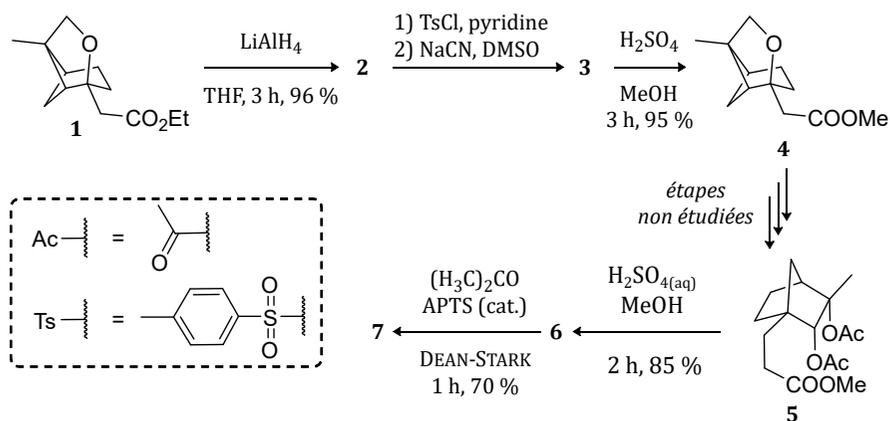
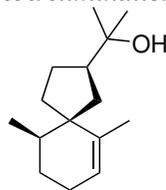
1. Indiquer si la molécule **A** est chirale. Donner le descripteur stéréochimique du centre stéréogène de **A**.
2. Le composé **A** est mis à réagir avec le chlorure de propylmagnésium. Donner la structure du composé **B**, en donner également le mécanisme de formation. Nommer le type de réaction dont il s'agit.

- Le composé **C** réagit avec de la carboglace, c'est-à-dire du dioxyde de carbone CO_2 solide, à la température de -78°C . Donner la structure du composé **C**. Donner son mécanisme de formation.
- Le composé **C** subit ensuite une hydrolyse acide en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée. Donner la structure du composé **D** obtenu. Nommer la fonction qui a alors été formée.

Exercice Rev2.4 - Synthèse de l'hinésol (e3a PC 2015)

Thème(s) abordé(s) : rédox en orga, activation, protection, additions suivies d'élimination.

L'hinésol, représenté ci-contre, est une molécule de la famille des terpènes, possédant des propriétés pharmacologiques, en particulier pour son action antispasmodique. Les étapes de synthèse suivantes permettent d'accéder à un intermédiaire qui, après deux étapes non étudiées dans l'exercice, donne l'hinésol.



- La première étape de cet extrait de synthèse consiste à faire réagir l'ester avec du tétrahydruroaluminat de lithium. Il s'agit d'un donneur d'ions hydrures (H^-).
 - Justifier cette affirmation.
 - Donner la structure du composé **2**. De quel type de transformation s'agit-il?
- Donner la structure du composé **3**.
 - En raisonnant par analogie avec l'addition nucléophile suivie d'élimination d'un alcool sur un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de **3** à partir de **2**.

(c) Quel est le rôle de l'étape n° 1 de la transformation **2** \rightarrow **3**?

- Le composé **3** est ensuite traité par de l'acide sulfurique aqueux à haute température en présence de méthanol. Un ester méthylique est alors obtenu. Proposer un mécanisme.
- Par une suite d'étapes non étudiées, le composé **5** est obtenu. Il est ensuite traité par un excès de méthanol en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 . Donner la structure du composé **6** alors obtenu ainsi que la réaction modélisant la transformation **5** \rightarrow **6**.
- Le composé **6** est ensuite traité par de l'acétone en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique (APTS).
 - Donner la structure du composé **7** et nommer la nouvelle fonction formée.
 - Proposer un mécanisme pour cette étape.

Exercice Rev2.5 - Transestérification

Thème(s) abordé(s) : additions suivies d'éliminations, estérification de FISHER.

Les réactions de transestérification sont couramment utilisées en synthèse organique. Il s'agit de réactions permettant le passage d'un ester à un autre ester par réaction avec un alcool.



Ces réactions sont souvent catalysées par un acide ou une base. Elles peuvent même être associées en une seule étape à des modifications plus complexes du squelette carboné de l'ester.

Proposer un mécanisme pour les deux réactions suivantes.

