

TD - ALCOOLS EN CHIMIE ORGANIQUE

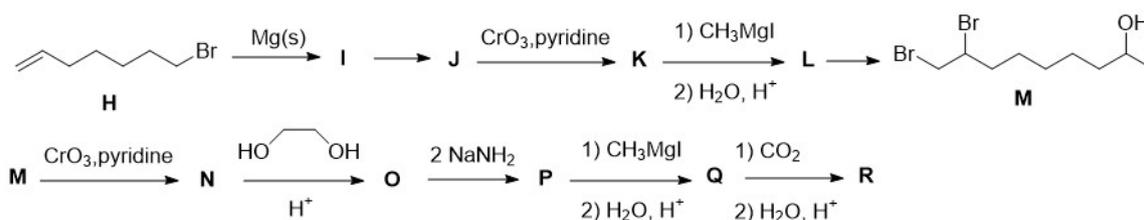
Exercice 1 - QCM

Il peut y avoir plusieurs bonnes réponses.

- Le carbone lié à une fonction hydroxyle est :
 une base de Lewis un acide de Lewis nucléophile électrophile
- L'oxygène d'une fonction hydroxyle est :
 une base de Lewis un acide de Lewis nucléophile électrophile
- La catalyse lors d'une acétalisation peut être effectuée par :
 NaOH HCl APTS TsOH
- Pour améliorer le rendement et la cinétique d'une acétalisation, quel type de montage peut être effectué :
 au reflux Dean Stark de distillation
- Les groupements sulfonates sont des :
 bons groupes partants nucléophiles électrophiles
 bons nucléofuges bases faibles acides faibles
- Cocher les associations exactes :
 oxydation de Jones/CrO₃-pyridine oxydation de Jones/oxydation ménagée
 oxydation de Jones/ oxydation douce oxydation de Swern/ClCOCOCl
 oxydation de Swern/oxydation douce

Exercice 2

Les glandes tarsales et mandibulaires des reines d'abeilles produisent des phéromones permettant entre autres d'inhiber les ovaires ouvrières, d'assurer la cohésion de la colonie, de commander le nourrissage, le toilettage et le léchage de la reine. On décrit ici une synthèse de l'acide 9-oxodéc-2-énoïque (noté QMP) qui joue un rôle prépondérant dans les phéromones royales.



- La synthèse du composé J est réalisée dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'une ampoule de coulée isobare (à tubulure latérale de compensation de pression) et d'un réfrigérant à boules

surmonté d'une garde à chlorure de calcium. On introduit également dans le ballon un barreau magnétique et 1.2 équivalents de copeaux de magnésium bien secs. On ajoute alors sous agitation et au goutte à goutte une solution composée de H. Au bout de l'addition, on observe une ébullition et une opalescence de la solution. Après 1h d'agitation, le composé I est alors présent dans le ballon et est traité par le méthanal. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute toujours à basse température par l'ampoule de coulée une solution aqueuse glacée 5% d'acide sulfurique (léger dégagement gazeux). A l'aide d'une ampoule à décanter, on recueille la phase organique, on la traite avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % (léger dégagement gazeux) puis elle est lavée à l'aide d'eau distillée. La phase organique est alors séchée et le solvant est éliminé. On obtient le composé J.

- (a) Proposer un solvant pour l'étape $H \rightarrow I$.
 - (b) A quoi sert la garde à chlorure de calcium ? Ecrire la réaction qui pourrait avoir lieu.
 - (c) Pourquoi H est ajouté goutte à goutte sur le magnésium ? Ecrire la réaction qui pourrait avoir lieu. Quel est son nom ?
 - (d) Pour y a-t-il un dégagement gazeux lors de la formation de I ? A quoi peut-être due l'opalescence observée ?
 - (e) Justifier la quantité de magnésium utilisée.
 - (f) Ecrire les équations associées à la réaction $I \rightarrow J$ (hydrolyse comprise).
 - (g) Donner le nom du composé J.
 - (h) Commenter les étapes de traitement de la réaction $I \rightarrow J$ (à partir de l'ajout d'acide sulfurique).
2. Donner la structure de K et L. Préciser le mécanisme pour passer de K à L.
 3. Donner la structure de N. Quel autre réactif aurait pu être utilisé ?
 4. Proposer un acide pour le passage de l'étape N à O. En quelle quantité doit-il être ajouté ?
 5. Donner la structure de O et préciser la mécanisme de sa formation. A quoi sert l'étape $N \rightarrow O$?
 6. O réagit à chaud avec deux équivalents d'amidure de sodium qui conduit à la formation du composé P, de deux équivalents de bromure de sodium et de deux équivalents d'ammoniac. Donner l'équation bilan justifiant la formation de P sachant que le spectre IR du composé P présente une bande fine à 2200 cm^{-1} . Quelle est la nature de la réaction ?
 7. Le composé Q est un organomagnésien acétylénique. Donner la structure du composé Q. Quelle est la nature du gaz formé au cours de la réaction ?
 8. Donner la structure de R de formule brute $C_{10}H_{14}O_3$ ainsi que le mécanisme expliquant sa formation.