

TD de chimie organique Filière SMC S5 (2020-2021)

Série 3

Exercice 1

On s'intéresse à la synthèse du méthylène cyclopentane à partir de la cyclopentanone.

Donner deux méthodes différentes pour cette synthèse.

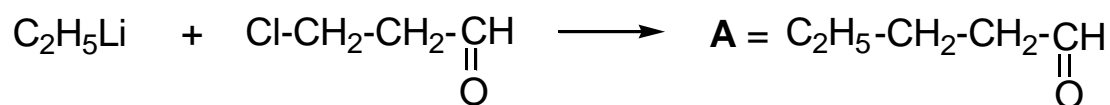
Comparer ces deux méthodes.

Donner le nom de la réaction dans la méthode préférée.

Détailler le mécanisme de cette réaction.

Exercice 2

1) On donne la réaction suivante :



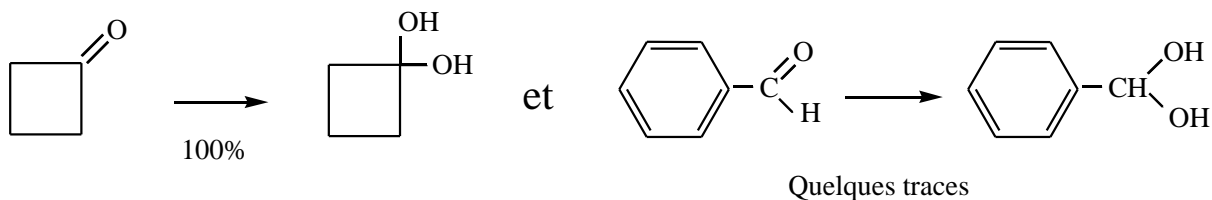
Donner la méthode de préparation de A.

Citer 3 méthodes pour préparer le 3,3-diméthylpentane à partir du 3-3-diméthylméthylpentanal.

Exercice 3

1- Les aldéhydes peuvent être hydratés soit en milieu basique soit en milieu acide. Interpréter ce résultat.

2- Expliquer le résultat suivant :



3- Comparer les comportements, en milieu basique, des composés suivants :
Cyclohexyl méthanal et benzaldéhyde ;

3-éthyl-3-méthylpentanal et 2-éthyl-2-méthylpentanal

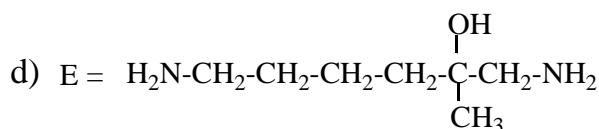
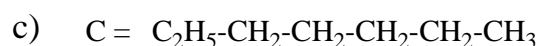
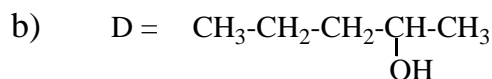
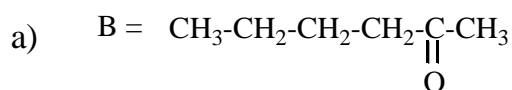
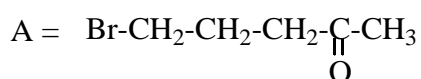
4- La(1- méthylcyclopenthyl)méthylcétone se condense sur le cyclopentylméthanal pour donner après déshydratation le composé B. Donner la structure du composé B.

5- Donner la structure de l'hémiacétal cyclique obtenu à partir du 5-hydroxy pentanal.

6- Quel est le produit obtenu par action de l'éthanediol sur la butan-2-one.

Exercice 4

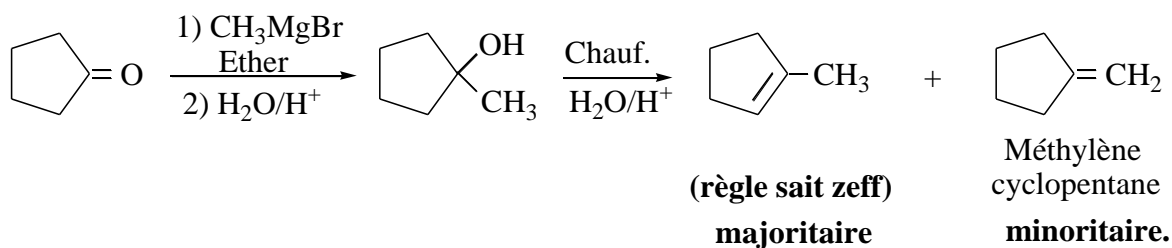
Comment peut-on préparer les composés B, C, D et E à partir de :



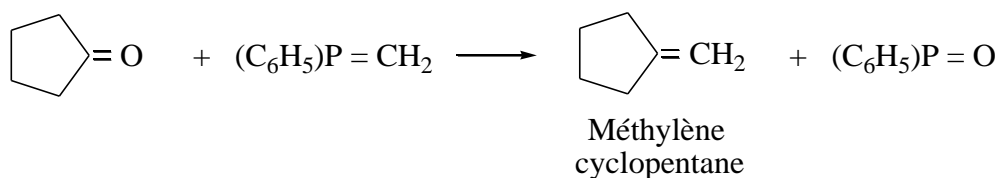
Correction de la série 3

Exercice 1

1^{ère} méthode

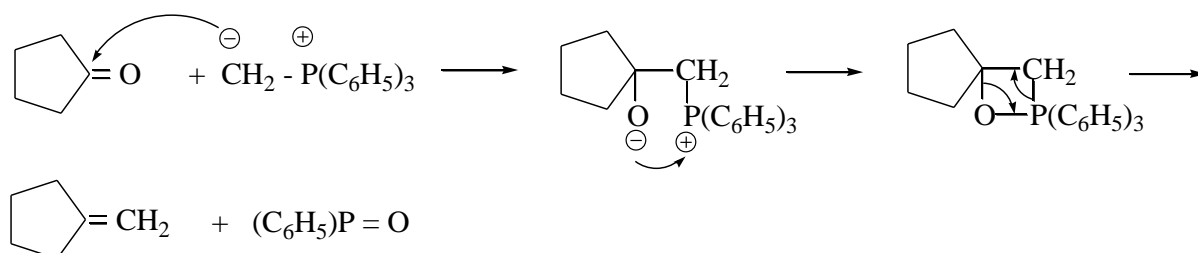


2^{ème} méthode : Réaction de Wittig

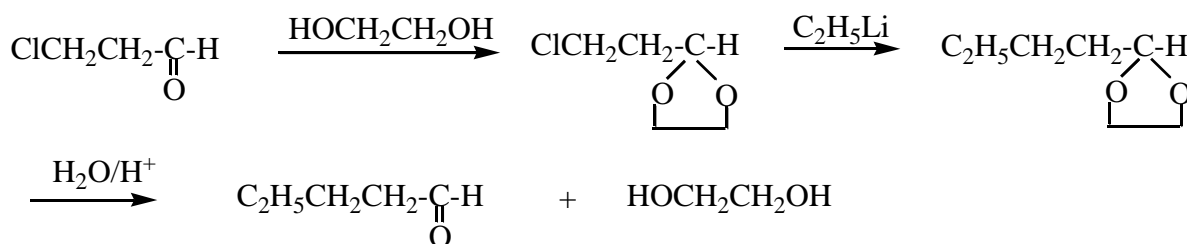


La deuxième méthode est sélective. Elle donne uniquement le composé demandé.

Mécanisme :

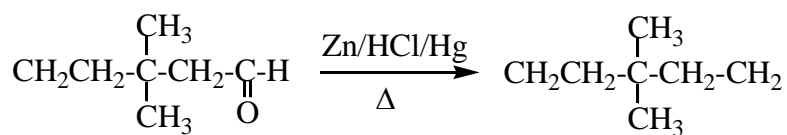


Exercice 2

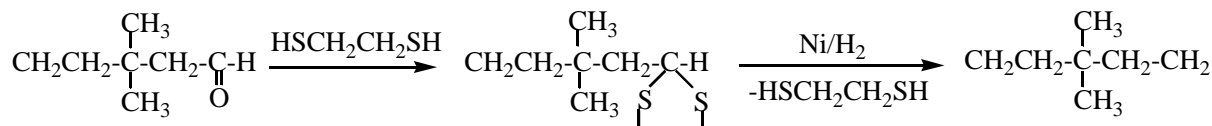


La fonction carbonyle doit être protégée par la fonction acétal pour ne pas être attaquée par l'organolithien.

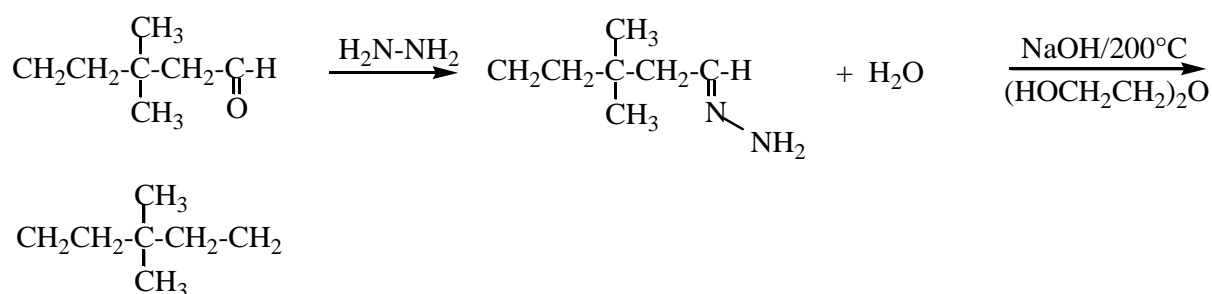
1^{ère} méthode : Réduction de Clemmensen



2^{ème} méthode : Réduction par les thioacétals



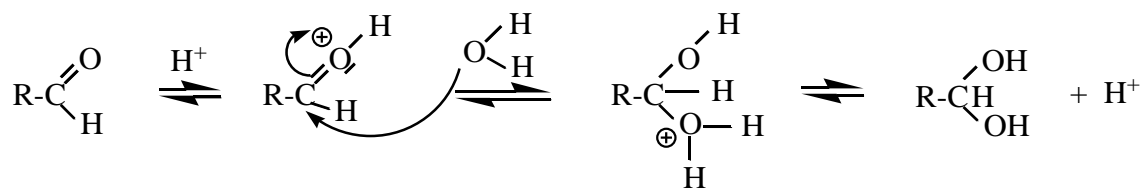
3^{ème} méthode : Réduction de Wolf Kishner



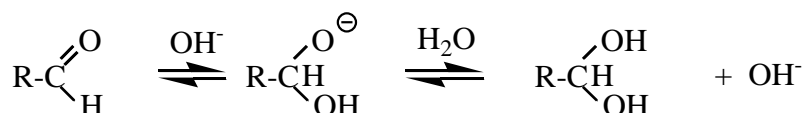
Exercice 3

1) Hydrolyse des acides

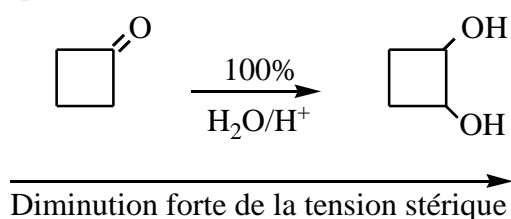
Milieu acide

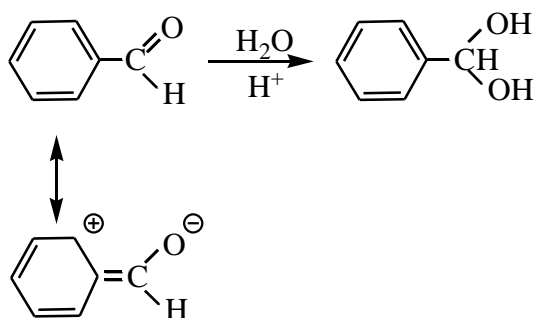


Milieu basique



2) Interprétation des résultats



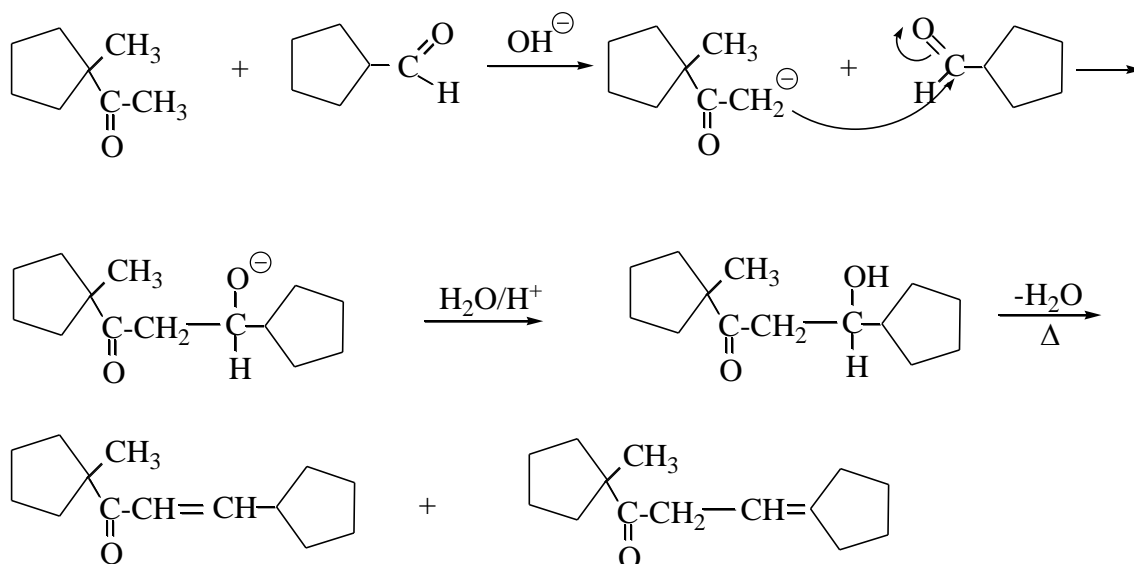


Dans le cas du benzaldéhyde, l'effet mésomère $-M$ de l'oxygène stabilise la molécule et la rend moins réactive vis-à-vis de H_2O .

3) • Le cyclohexylméthanal possède un hydrogène en α de la fonction carbonyle, il donne une réaction de condensation aldolique en milieu basique. Alors que le benzaldéhyde ne possède pas d'hydrogène en α de la fonction carbonyle, donc il ne peut donner en milieu basique qu'une réaction de dismutation (réaction de Cannizzaro) qui donne lieu à l'acide benzoïque et l'alcool benzilique.

• Le 3-éthyl-3-méthylpentanal possède un hydrogène en α de la fonction carbonyle, il donne une réaction de condensation aldolique en milieu basique. Alors que le 2-éthyl-2-méthylpentanal ne possède pas d'hydrogène en α de la fonction carbonyle, donc il ne peut donner en milieu basique qu'une réaction de dismutation en milieu basique.

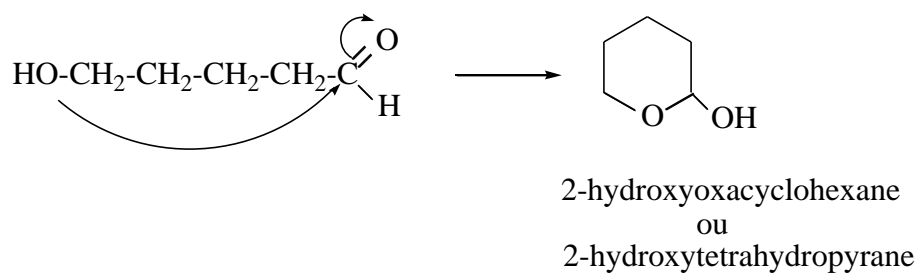
4)



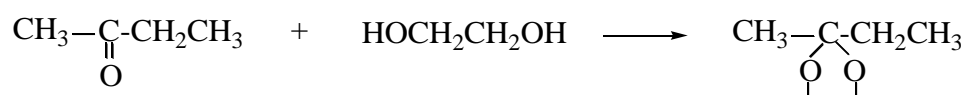
B : plus stable

B' : moins stable, tension stérique donc minoritaire

5) Hémiacétal cyclique



6) Formation de l'acétale



Exercice 4

