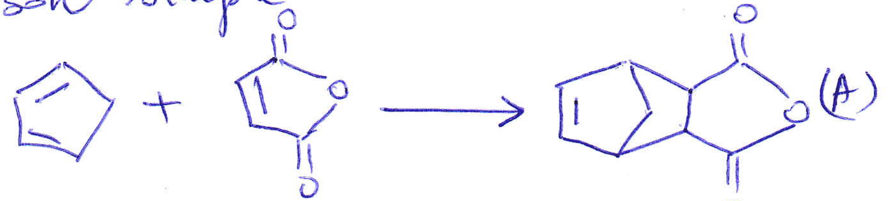
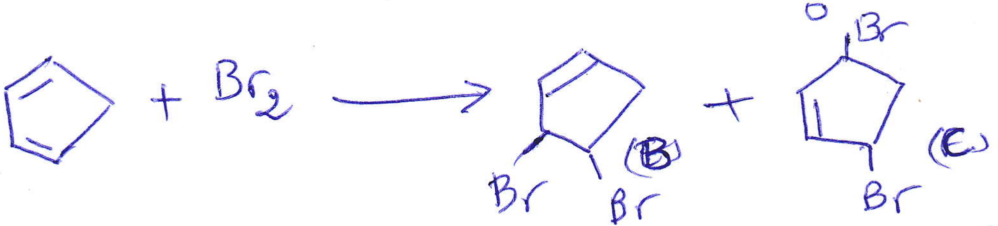
2020/2021

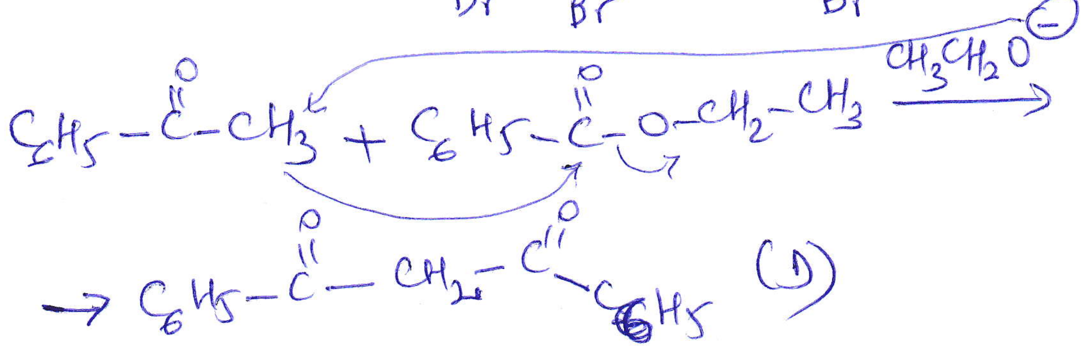
TD n°1 CO1 (M1 CA)
Corrigé

Exercice 1 : 1) Seul le diene a ne le subit pas. b et c ont la géométrie voulue et d peut la prendre moyennant une rotation autour de la liaison simple.

2) -

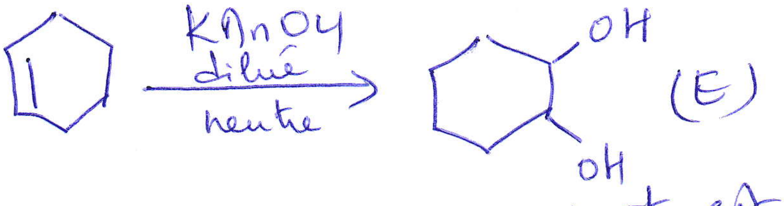




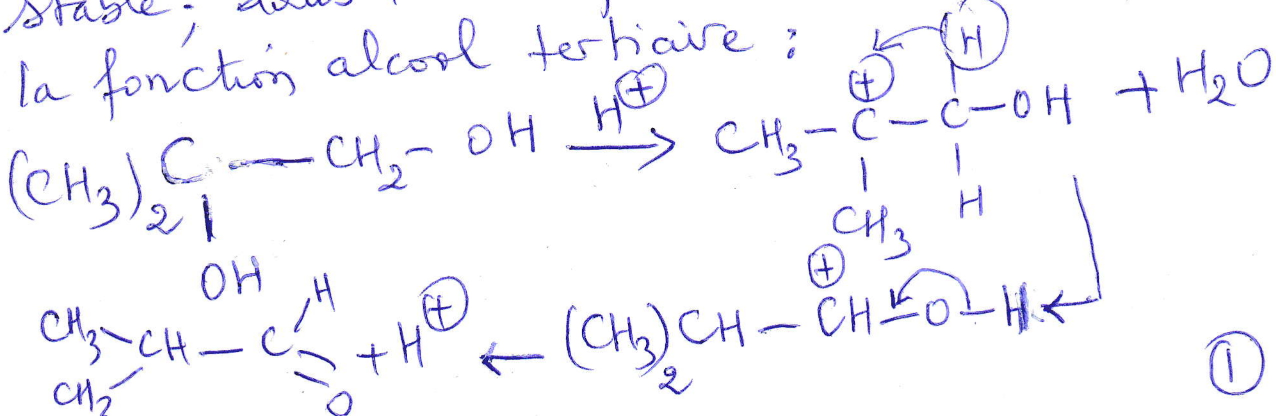


$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2O^{\ominus}}$

$\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$ (D)



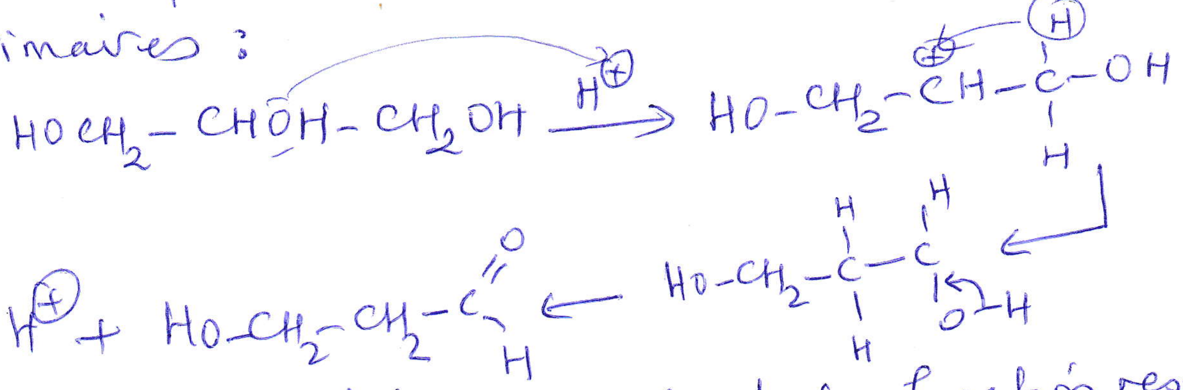
Exercice 2 : Le OH qui part est celui dont le départ donne naissance au carbocation le plus stable, dans le cas présent, c'est celui de la fonction alcool tertiaire :



$(CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-OH \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{\oplus}{C}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-OH + H_2O$

$CH_3\underset{CH_3}{\diagdown}CH-\overset{H}{C}{=}O + H^{\oplus} \leftarrow (CH_3)_2CH-\overset{\oplus}{CH}-O-H$

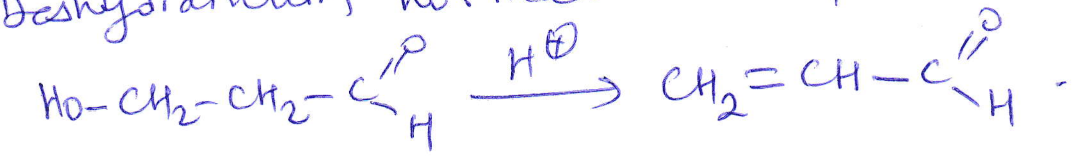
2- a). Déshydratation et réarrangement pinacolique entre la fonction secondaire et l'une des fonctions primaires :



$$HOCH_2-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{H^{\oplus}} HO-CH_2-\overset{\oplus}{C}H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH \rightarrow HO-CH_2-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}-OH$$

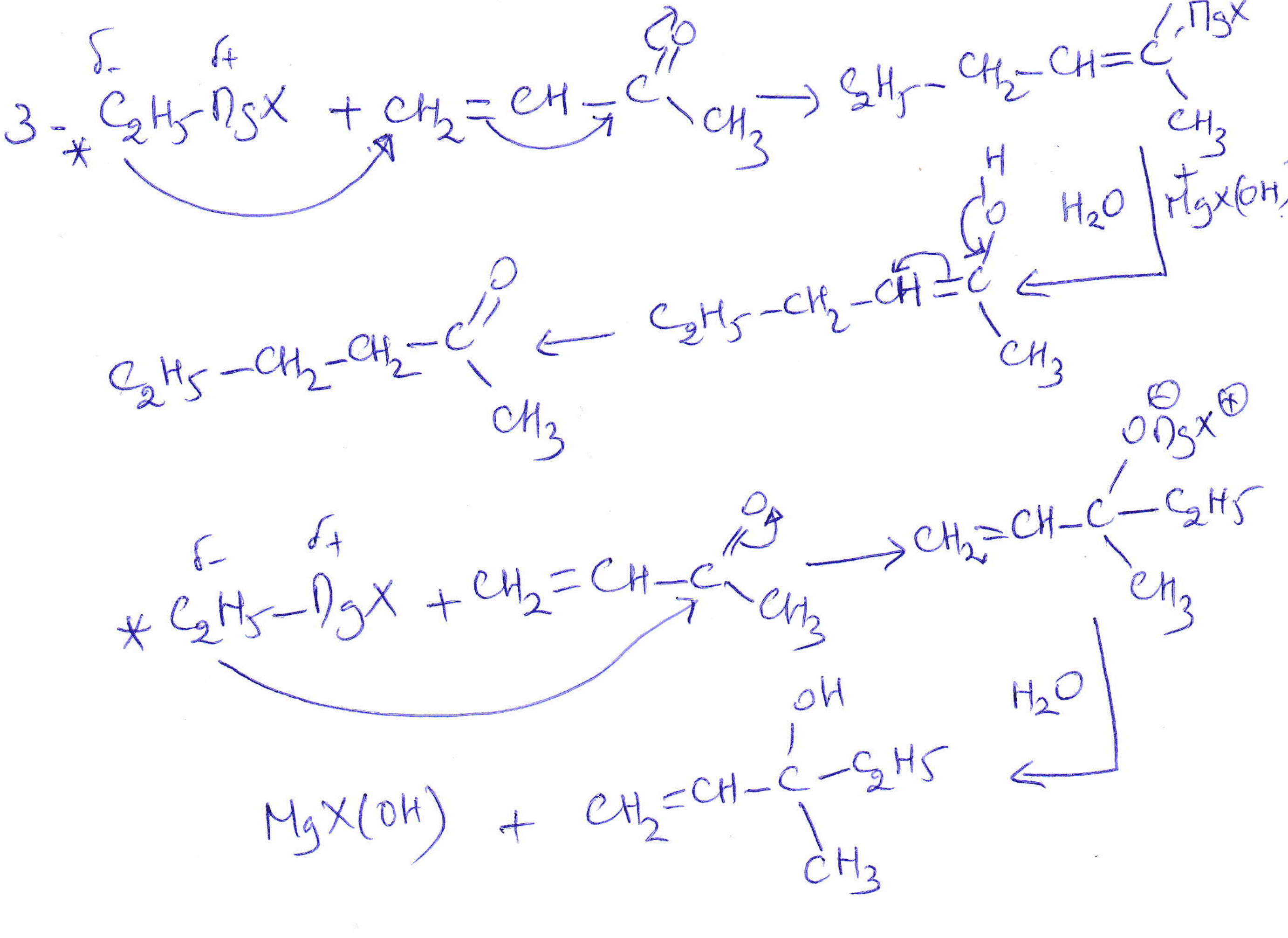
$$H^{\oplus} + HO-CH_2-CH_2-CHO$$

b)- Deshydratation normale de la fonction restante :



$$HO-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_2=CH-CHO$$

3-

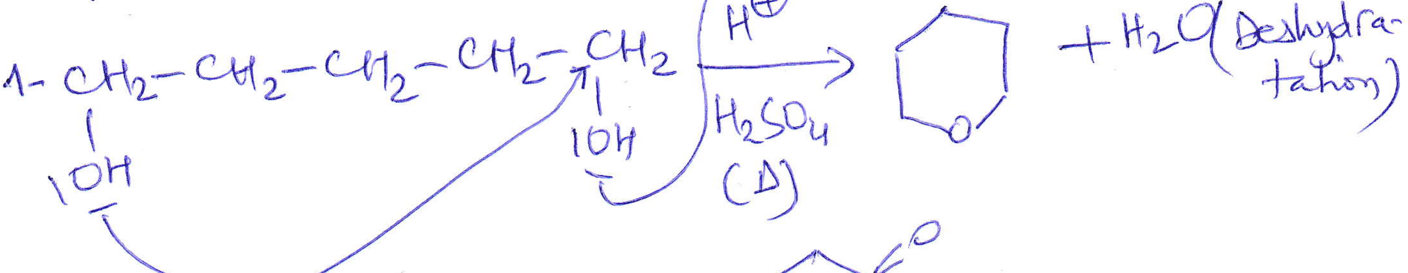


$$* \overset{\delta-}{C_2H_5}-\overset{\delta+}{MgX} + CH_2=CH-CO-CH_3 \rightarrow C_2H_5-CH_2-CH=C(O^{\ominus}MgX^{\oplus})-CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_2H_5-CH_2-CH=C(OH)-CH_3 + MgX(OH) \rightarrow C_2H_5-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

$$* \overset{\delta-}{C_2H_5}-\overset{\delta+}{MgX} + CH_2=CH-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-C(O^{\ominus}MgX^{\oplus})(C_2H_5)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} MgX(OH) + CH_2=CH-C(OH)(C_2H_5)-CH_3$$

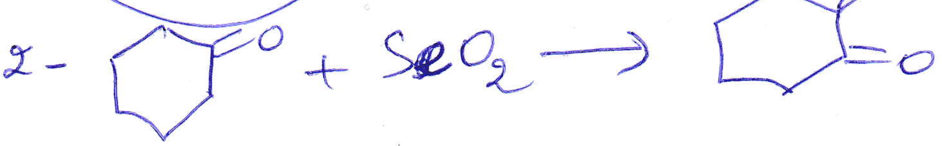
Exercice 3 :

1-

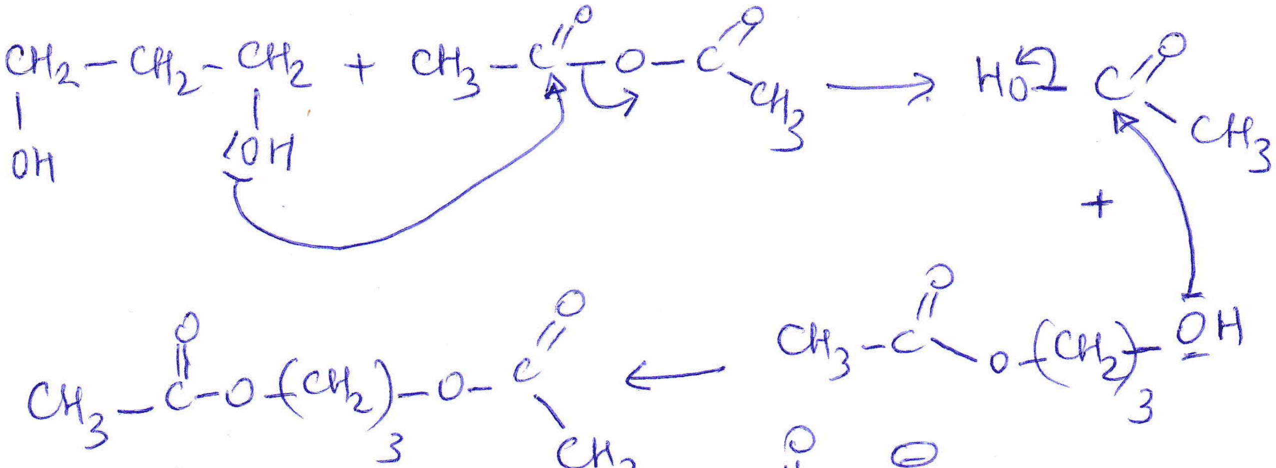


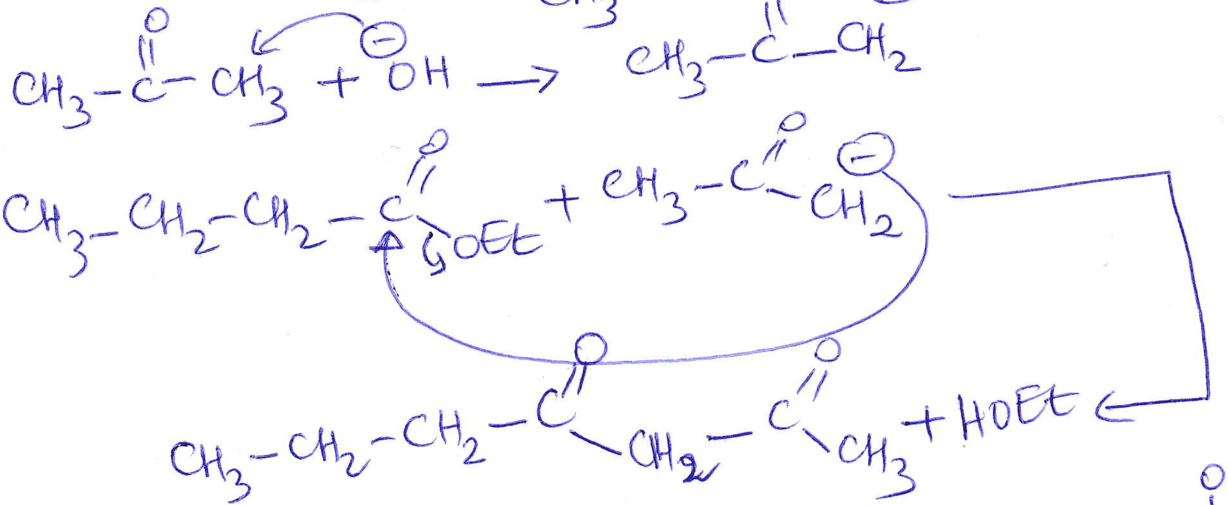
$$\underset{OH}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[H_2SO_4\ (\Delta)]{H^{\oplus}}$$ + H_2O (Deshydratation)

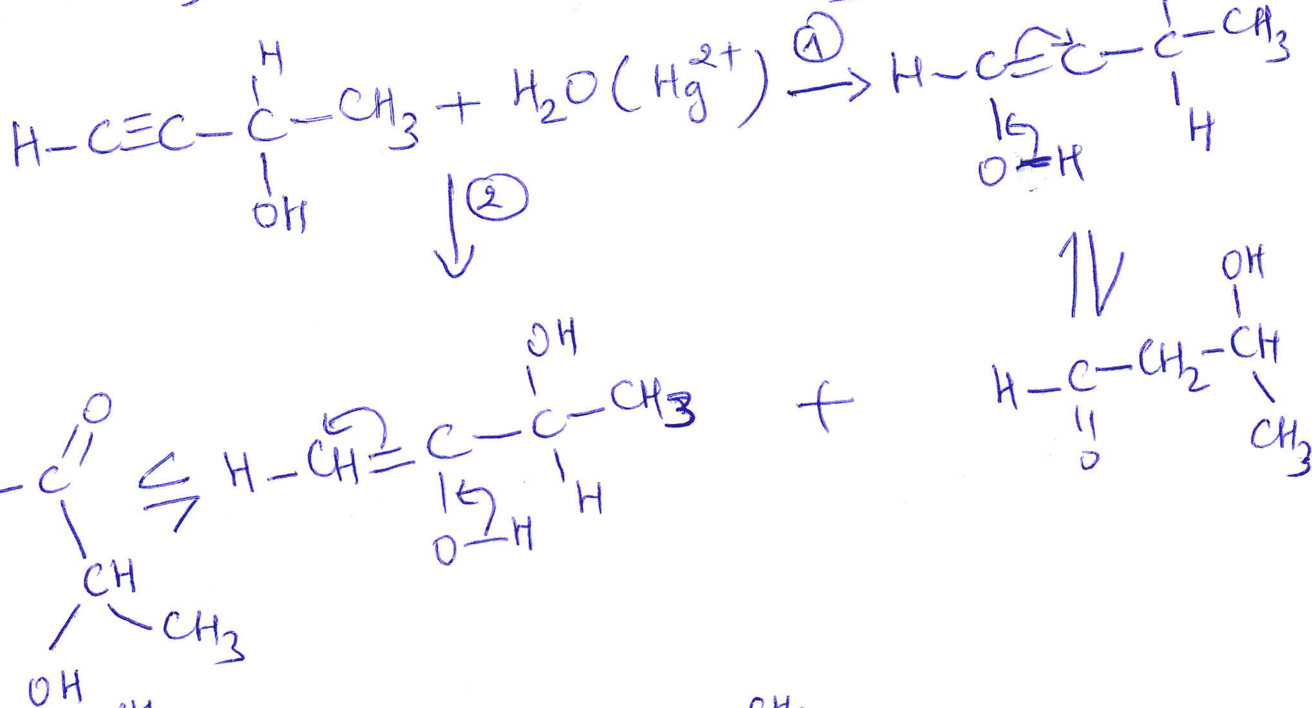
2-

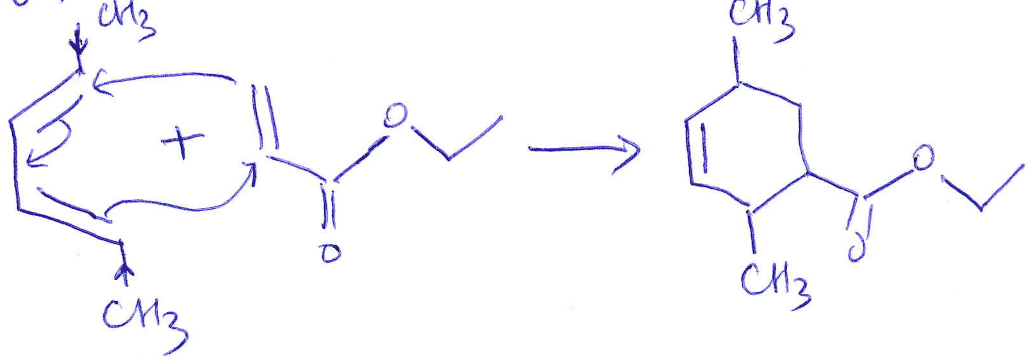


$$+ SeO_2 \longrightarrow$$

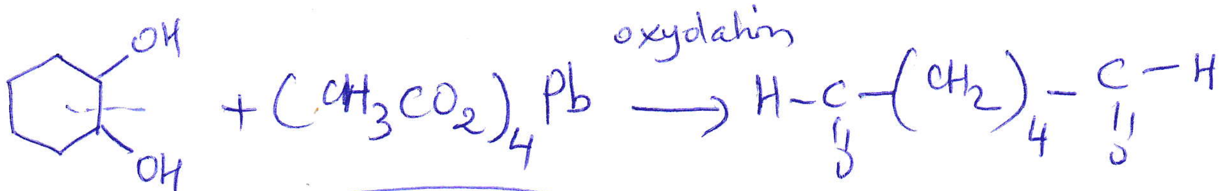
3-


4-


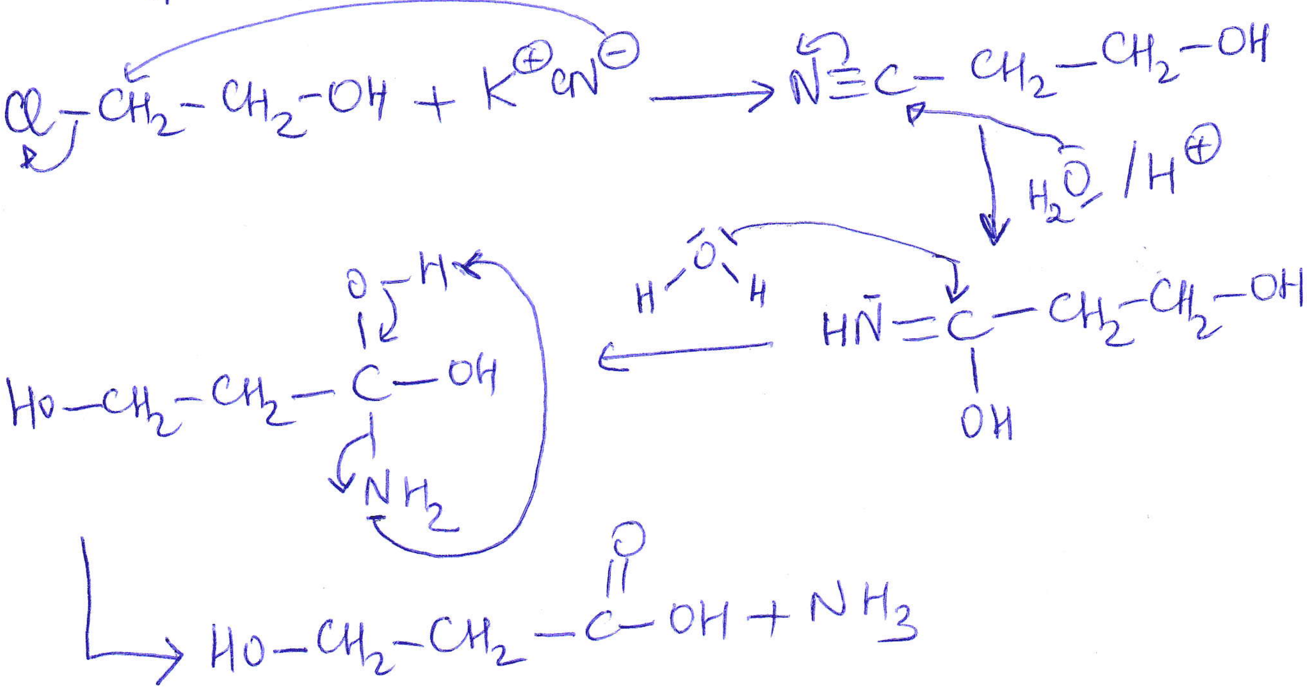
5-


6-


7-

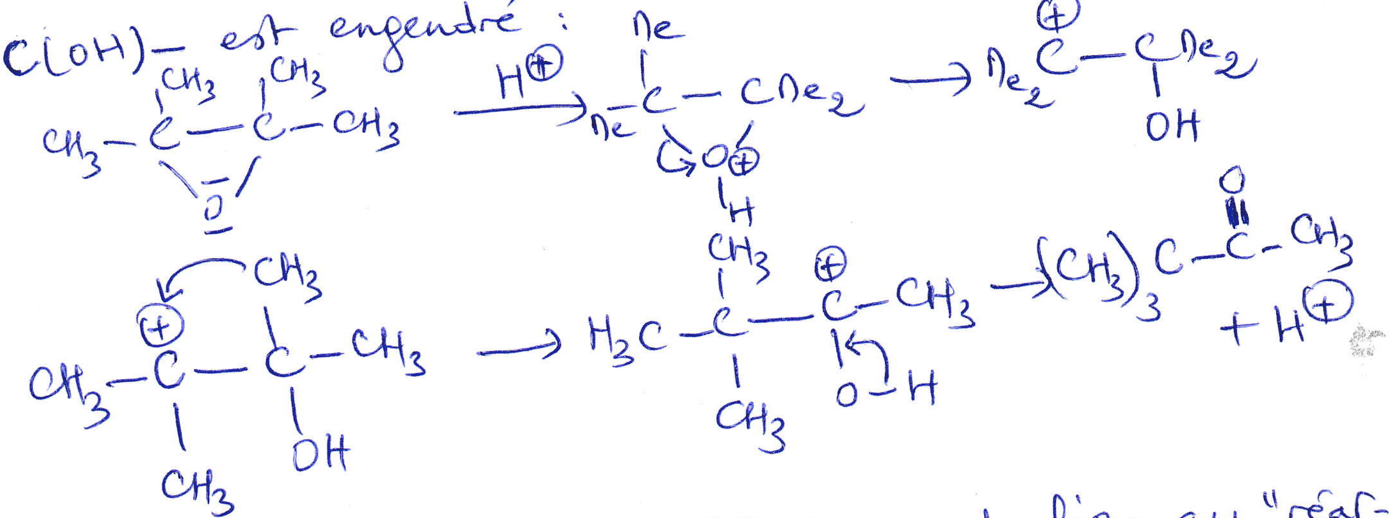

OH
OH
+ (CH3CO2)4Pb
oxydation
H–C(=O)–(CH2)4–C(=O)–H

8-

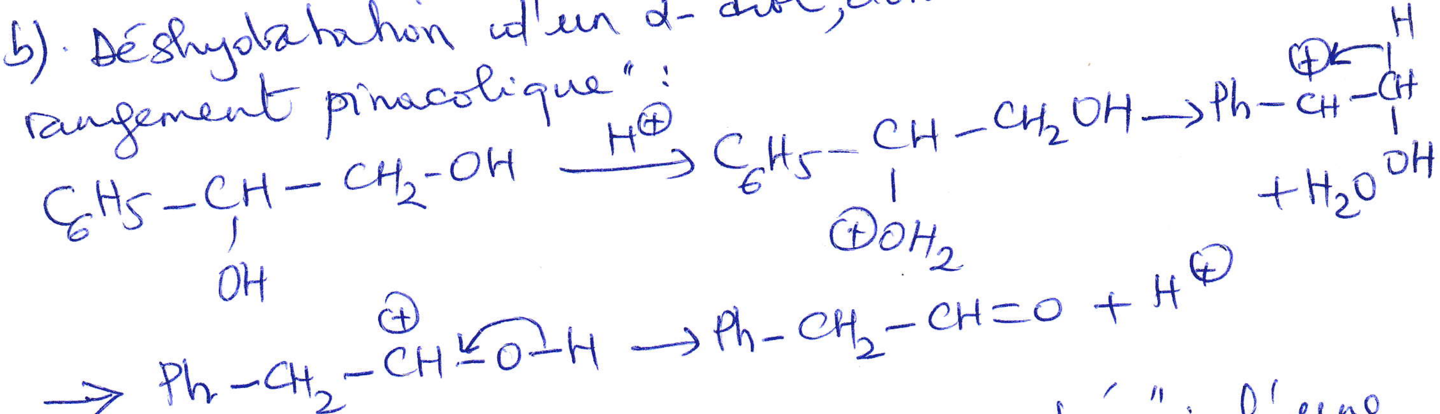

Cl–CH2–CH2–OH + K⊕ CN⊖
N≡C–CH2–CH2–OH
H2O / H⊕
H–O–H
HN=C(OH)–CH2–CH2–OH
HO–CH2–CH2–C(OH)(OH)–NH2
HO–CH2–CH2–C(=O)–OH + NH3

Exo 4 : +

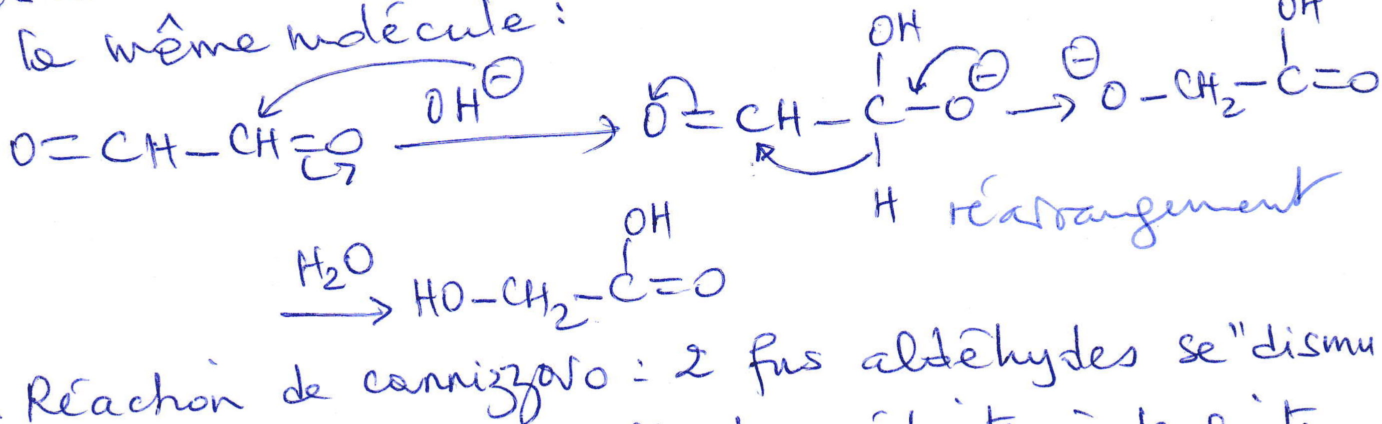
a). En milieu acide, protonation de l'oxygène de l'époxyd la liaison C–O se rompt et un carbocation de type $-\overset{+}{C}-C(OH)-$ est engendré :



b). Déshydratation d'un α-diol, donnant lieu au "réarrangement pinacolique" :



c). Deux fonctions aldéhydes sont "dismutées" : l'une est oxydée et l'autre réduite : la réaction est intramoléculaire du fait qu'elles appartiennent à la même molécule :



d). Réaction de cannizzaro : 2 fns aldéhydes se "dismutent", l'une est oxydée, l'autre réduite à la suite du transfert d'un ion hydrure H^- entre elle :

$$Ph-CH{=}O \xrightarrow{OH^{\ominus}} Ph-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-O^{\ominus} \longrightarrow Ph-COOH + H^{\ominus}$$

$$H^{\ominus} + Ph-CH{=}O \longrightarrow Ph-CH_2-O^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} Ph-CH_2-OH + OH^{\ominus}$$

e). Attaque nucléophile "en 4" sur un système de liaisons π conjuguées :

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}Br + \overset{4}{C}H_2{=}\overset{3}{C}H-\underset{CH_3}{\overset{2}{C}}{=}\overset{1}{O} \longrightarrow R-CH_2-CH{=}\underset{CH_3}{C}-O^{\ominus}\,Mg^{\oplus}Br$$

$$\xrightarrow{H_2O} R-CH_2-CH{=}\underset{CH_3}{C}-OH \longrightarrow R-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{C}{=}O$$

cétone

Énol

$$\rightarrow f).\ EtO_2C-\underset{CO_2Et}{CH_2} \xrightarrow{OH^{\ominus}} EtO_2C-\overset{\ominus}{C}H-CO_2Et + H_2O.$$

$$EtO_2C-\overset{\ominus}{C}H-CO_2Et + CH_2{=}CH-C{\equiv}N \longrightarrow EtO_2C-\underset{CO_2Et}{CH}-CH_2-CH{=}C{=}N$$

$$\xrightarrow{H_2O} EtO_2C-\underset{CO_2Et}{CH}-CH_2-CH{=}C{=}N-H$$

$$\downarrow$$

$$EtO_2C-\underset{CO_2Et}{CH}-CH_2-CH_2-C{\equiv}N$$

Exo 5 :