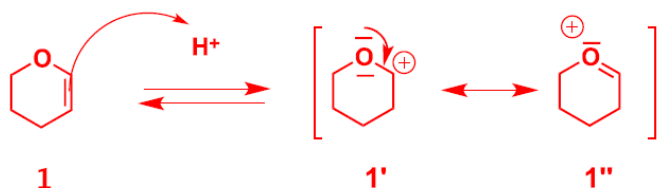


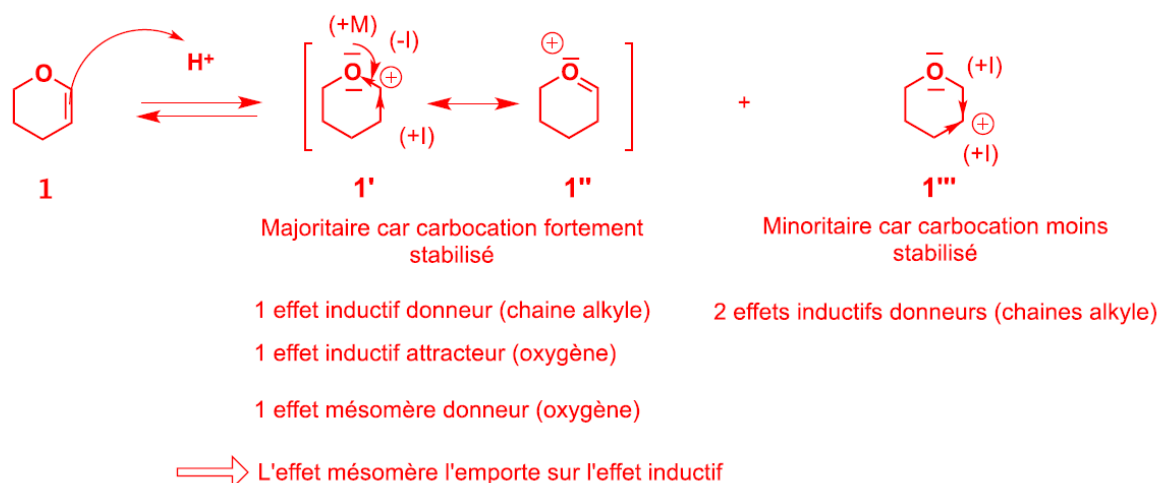
Révisions de chimie organique : corrigé succinct peu régigé

Exercice n°1

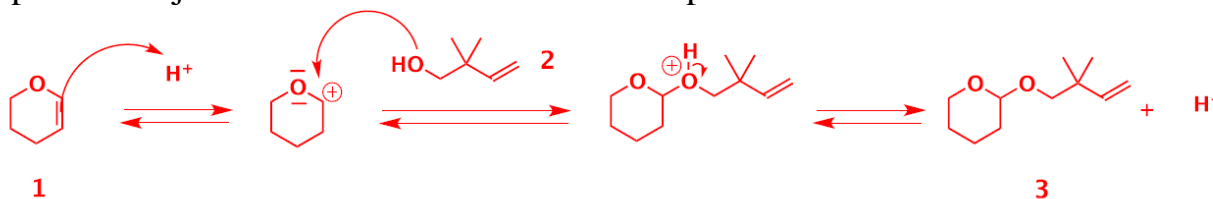


1.1.b) On forme majoritairement le carbocation le plus stable.

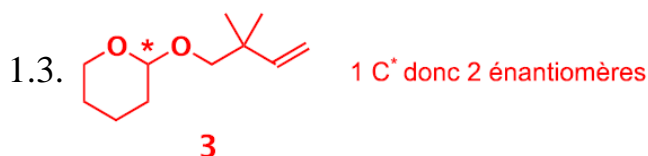
Stabilité relative des carbocations formés après protonation de la double liaison :



1.1.c) Mécanisme complet qui suit la règle de Markovnikov : sous contrôle cinétique le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable.



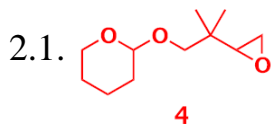
1.2. La fonction créée est un cétal.



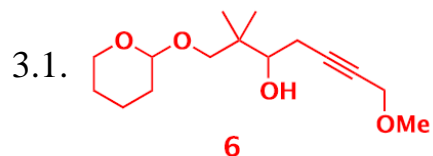
Une molécule chirale a la propriété de produire, par réflexion dans un miroir, une image non superposable par rapport à celle d'origine. Le composé **3** ne présente aucun élément de symétrie et possède un centre stéréogène (ici un atome de carbone lié à 4 substituant différents). Le composé **3** est donc chiral.

1.4. Le composé n'est pas énantiomériquement pur.

Non. Le composé **3** est obtenu sous la forme d'un racémique (50% de chaque énantiomère) car on observe une attaque équiprobable de la fonction alcool sur chaque face du carbocation plan.



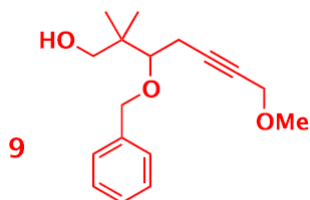
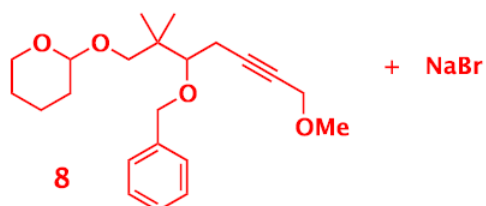
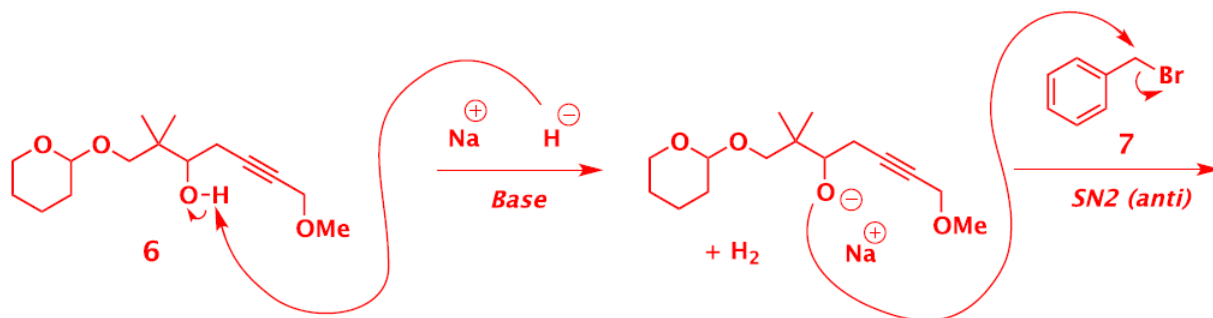
2.2. Le composé **4** est un époxyde.



3.2.

L'addition nucléophile de l'organomagnésien **5** sur l'époxyde **4** a lieu selon un processus de type S_N2 . On aura donc une ouverture régiosélective de l'époxyde sur le carbone le moins substitué (le moins encombré).

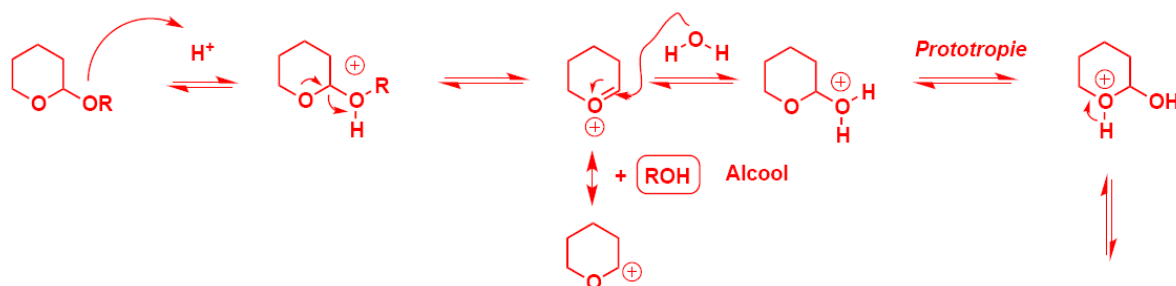
4. Formation de **8** : synthèse de Williamson

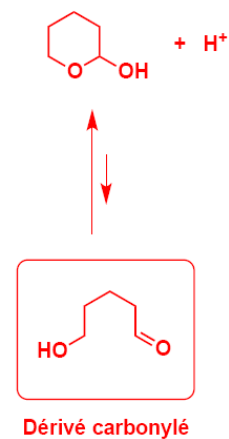


5.1. Structure de **9** :

5.2.

Mécanisme : hydrolyse d'un acétal en milieu aqueux acide avec la formation d'un dérivé carbonyle et d'un alcool. Avec l'écriture simplifiée ci-dessus on aura :





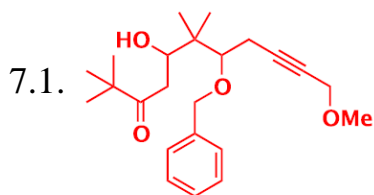
6.1.

Il s'agit d'une réaction d'oxydation d'alcool primaire.

Remarque : Le réactif de Collins permet de ne pas oxyder cet alcool primaire jusqu'à l'acide carboxylique correspondant (réactif plus doux que CrO_3 seul).

Remarque : réactif de Sarrett peut être confondu avec le réactif de Collins.

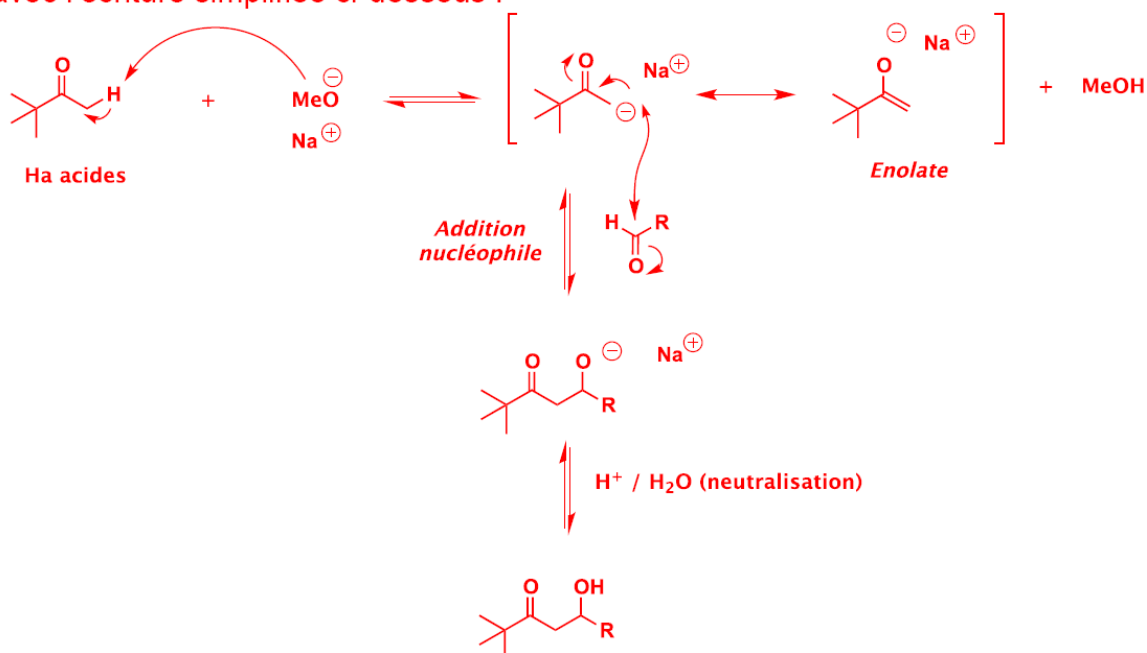
6.2. 10 contient une fonction aldéhyde.



12 7.2. On a fait une condensation aldolique.

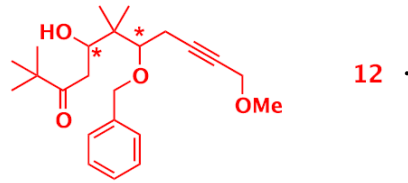
7.3. Mécanisme :

Soit avec l'écriture simplifiée ci-dessous :



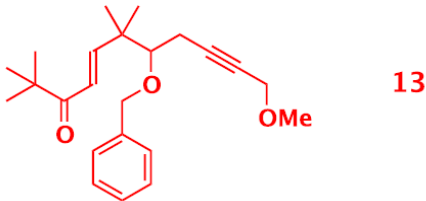
Le composé **12** possède deux centres stéréogènes.

7.4.a)



7.4.b)

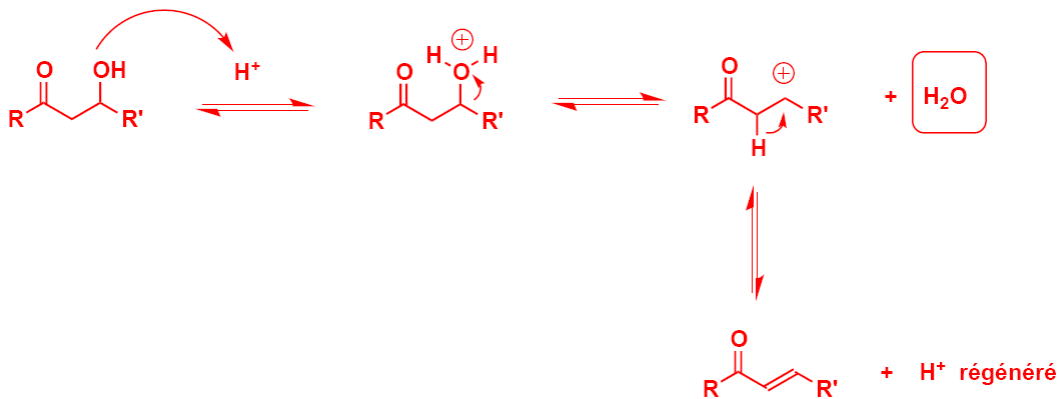
2 centres stéréogènes d'où $2^2 = 4$ stéréoisomères (2 couples d'énantiomères et 4 diastéréoisomères).



8.1.

8.2.

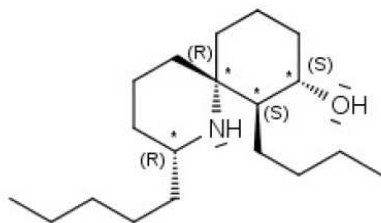
On observe une réaction de déshydratation du β -cétole **12** en milieu acide à chaud. L'autre produit formé est donc une molécule d'eau.



Exercice n°2

1.

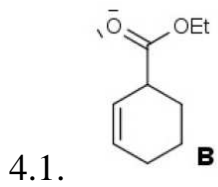
La molécule **1** n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, elle est donc chirale.



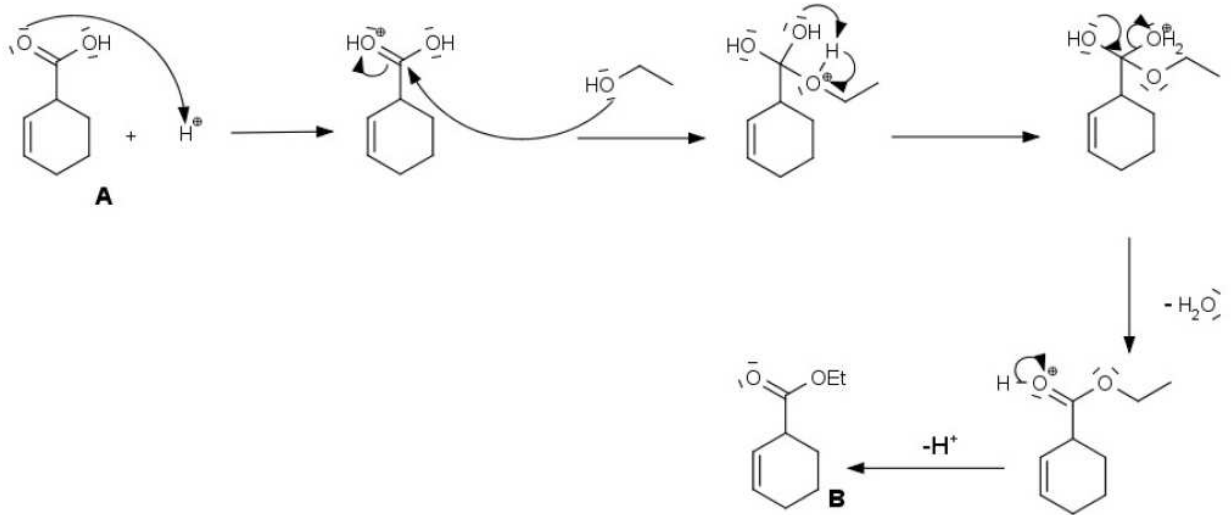
2.

3.

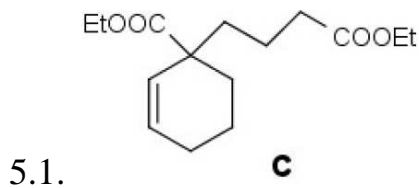
Le site le plus nucléophile de la molécule **1** est l'atome d'azote. L'autre site nucléophile de cette molécule est l'atome d'oxygène, mais l'oxygène, étant plus électronégatif que l'azote, est donc moins nucléophile.



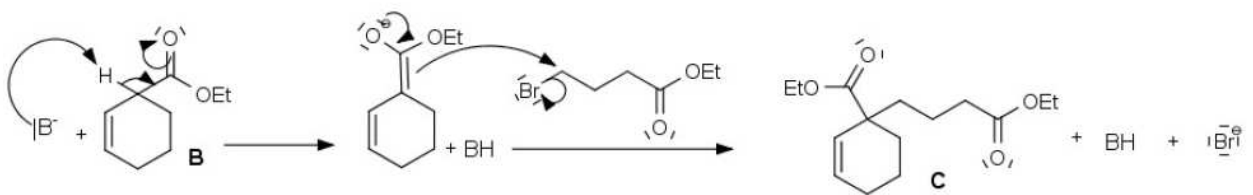
4.2. Mécanisme :



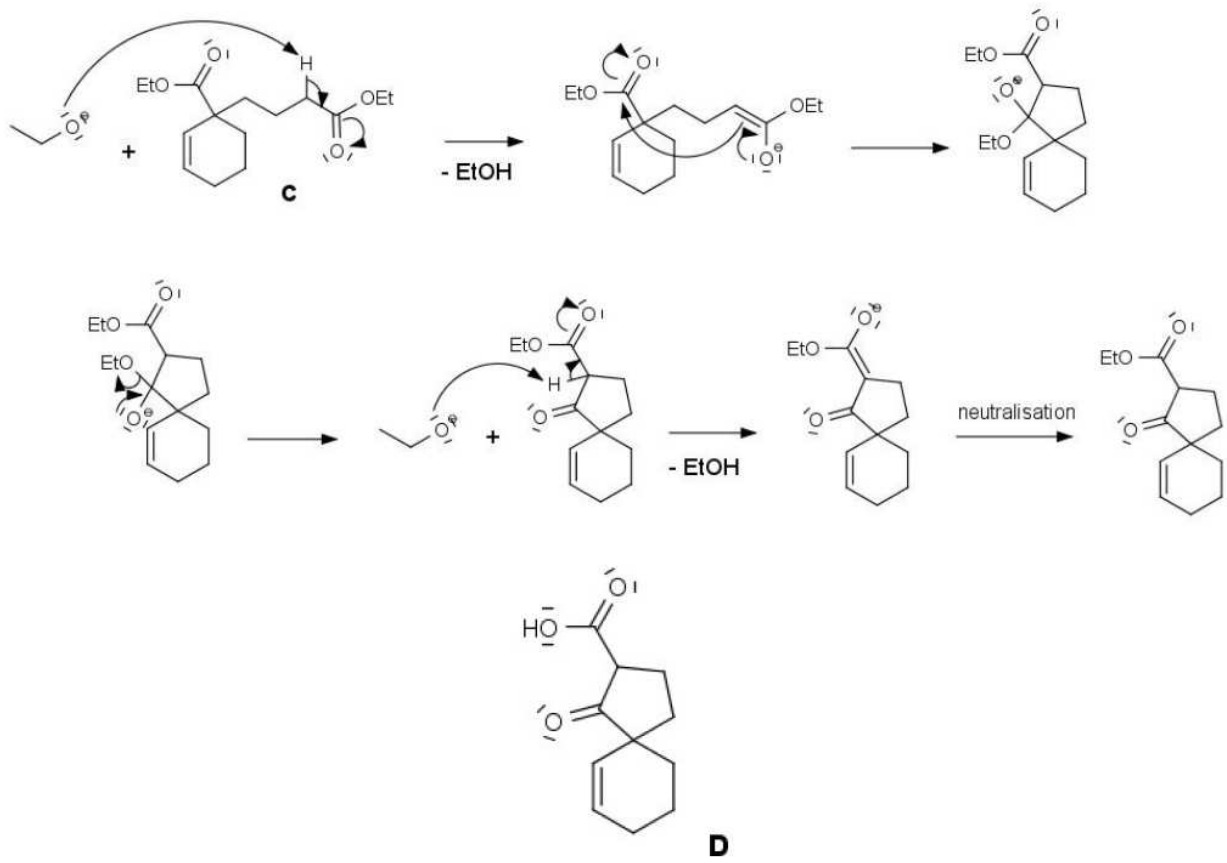
4.3. Estérfication de Fischer.



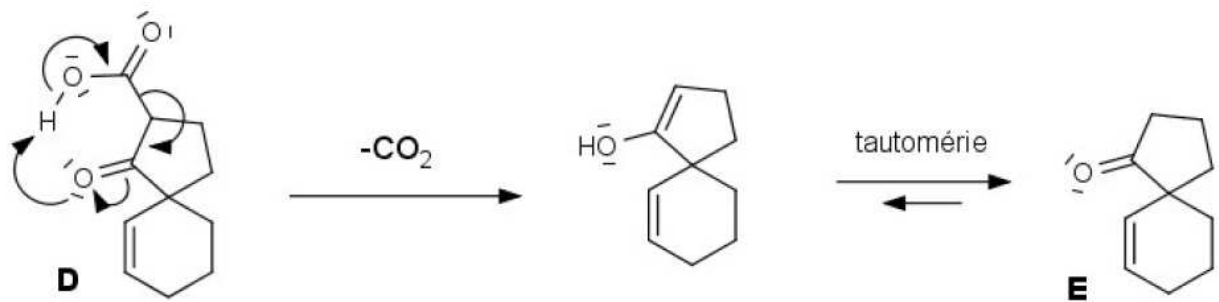
5.2. Etape qui montre la nucléophilie d'un carbanion en alpha d'ester.



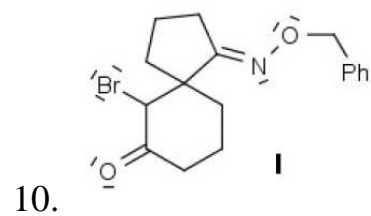
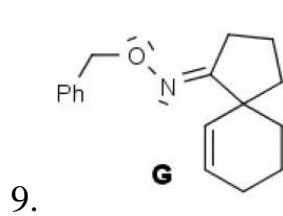
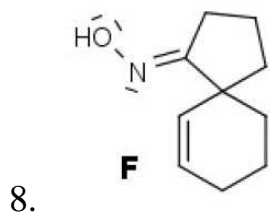
6. Réaction de Claisen :



7.1.

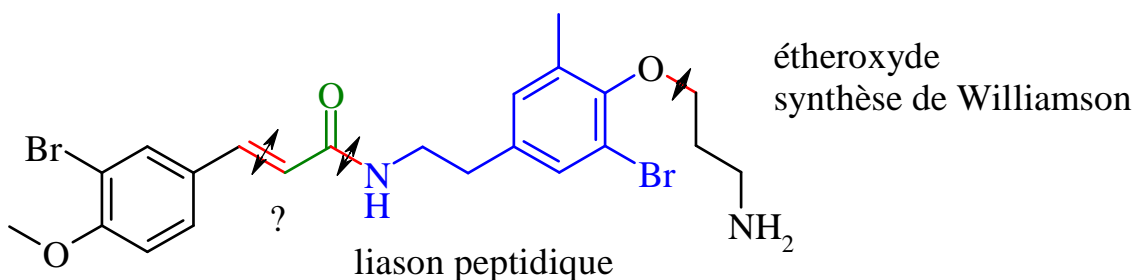


7.2. On a fait une décarboxylation.

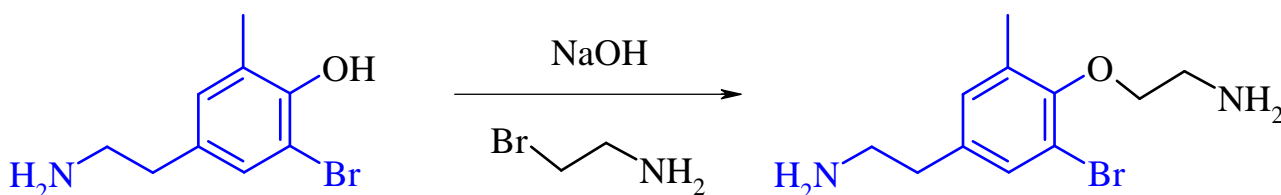


Problème ouvert

Il faut reconnaître dans l'aplysamine 6 (composé [1]) les différentes "briques" puis proposer des "connexions". Admettons que vous ne sachiez pas tout faire...

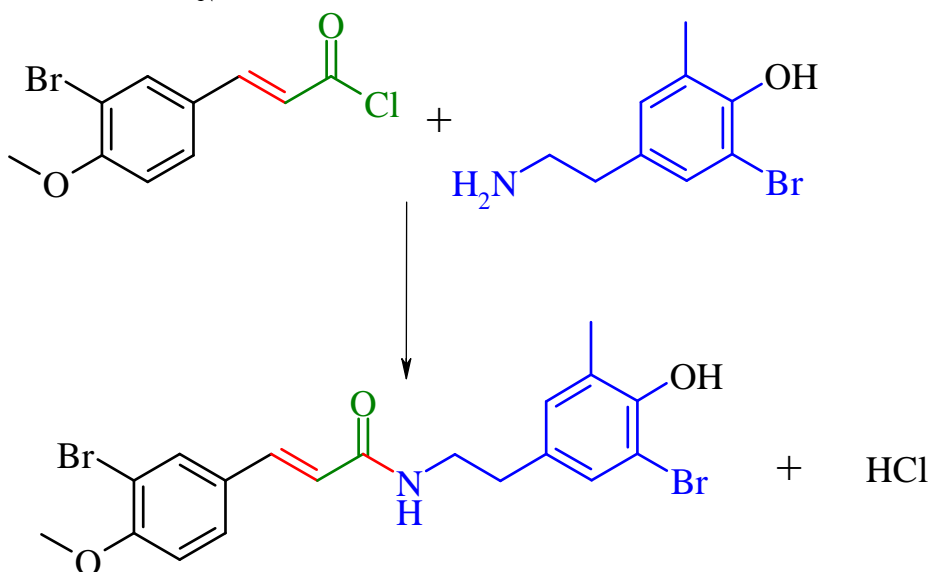


Synthèse de Williamson : On forme un phénolate meilleur nucléophile puis S_N2 .



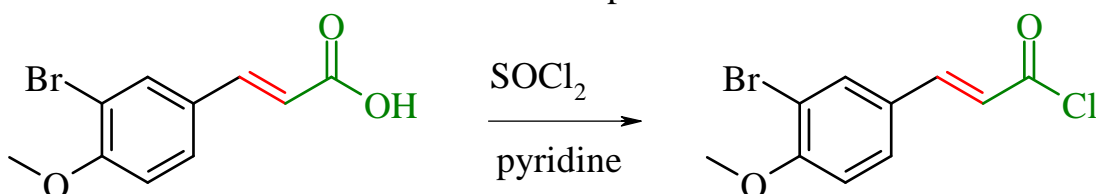
Synthèse peptidique = liaison amide

Il faut un dérivé d'acide activé et une amine. Solvant pyridine qui capte HCl formé ; mécanisme $A_N + E$.

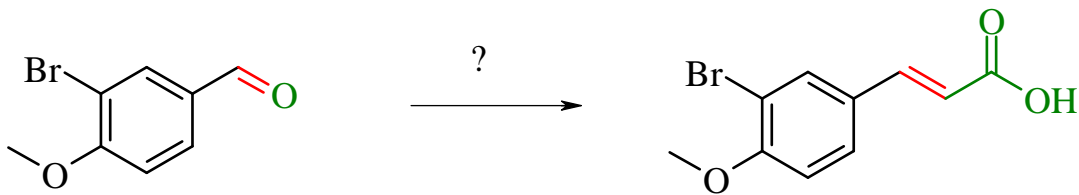


On constate qu'il faut faire la synthèse de Williamson après la synthèse peptidique. Sinon il y a deux fonctions amines en compétition.

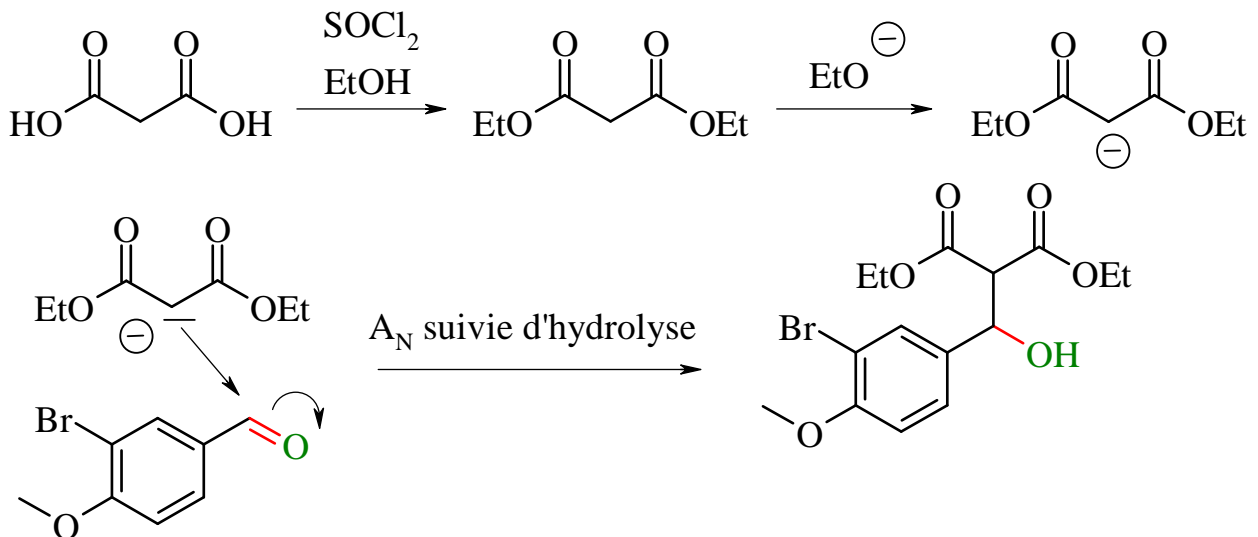
Le dérivé chloré est issu de l'acide correspondant :



Il reste à synthétiser l'acide conjugué à partir des "deux briques restantes" :



La chaîne carbonée s'est allongée. On peut partir sur un C-alkylation en alpha d'ester.



On voit alors comment finir avec les indications du texte !

* saponification des deux esters (Chauffage NaOH)

* neutralisation donc obtention du diacidecarboxylique

* chauffage en milieu acide donc décarboxylation et déshydratation donc formation de $\text{C}=\text{C}$.

Il n'y a plus qu'à tout réécrire dans l'ordre !

A vous de le faire...