

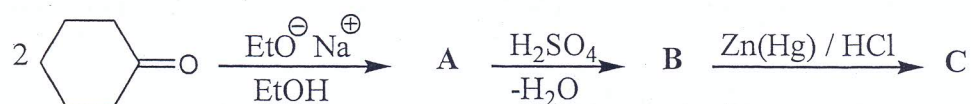
EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE
2^{ème} semestre
Durée 1h 30mn

NOM : PRENOM :

Salle : Place n° CIN.....

EXERCICE 1

I) La cyclohexanone traitée par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol fournit un composé **A** qui, chauffé en milieu acide, donne **B** puis **C** selon le schéma réactionnel suivant :

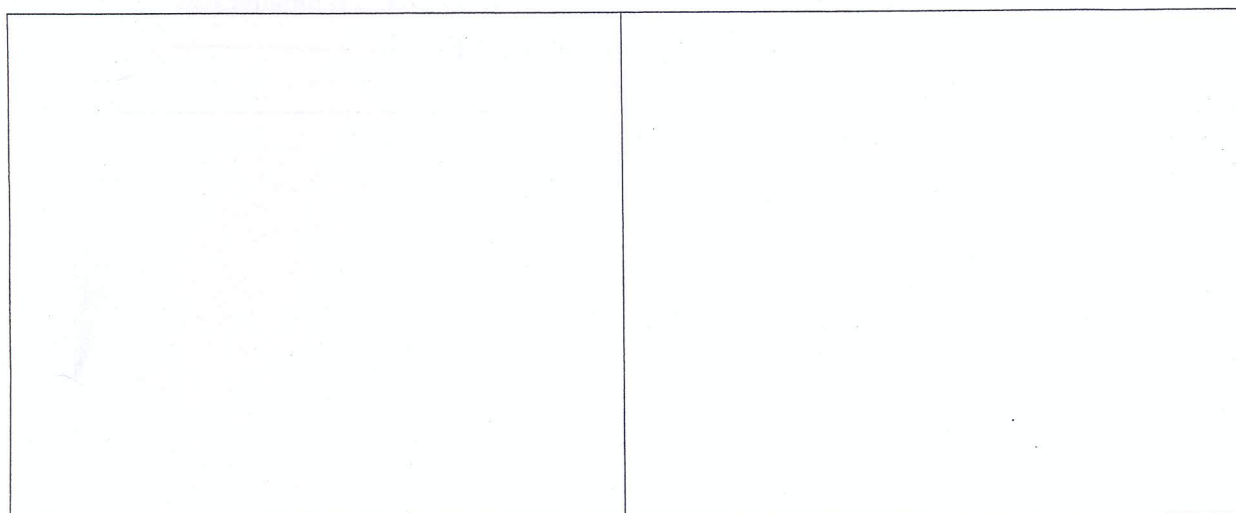


1) Détailler les mécanismes d'obtention de **A** et **B** et citer le nom de chaque réaction.

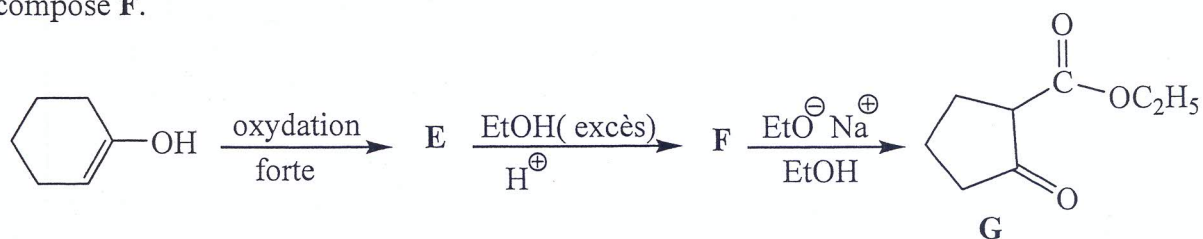


Le composé **C** réagit avec le permanganate de potassium dilué à froid pour donner **D**.

2) Donner les structures des composés **C** et **D**.



II) La cyclohexanone, sous sa forme énolique et dans des conditions d'oxydation forte, donne un diacide **E** qui peut, en présence d'un excès d'éthanol et d'une catalyse acide, donner un composé **F**.



3)

3-a) Donner les structures des composés **E** et **F**.

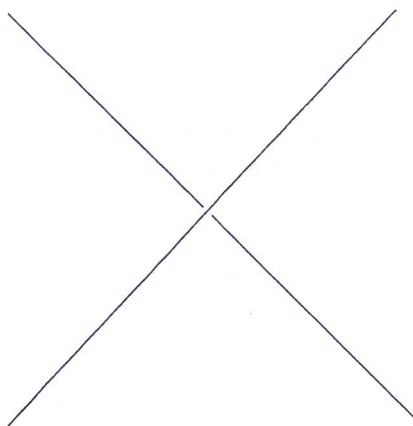
--	--

Le spectre RMN ^1H du diacide **E**, montre :

- un singulet relatif à 2 H qui résonne à 11 ppm.
- un triplet relatif à 4H qui résonne à 2,23 ppm.
- un multiplet relatif à 4H qui résonne à 1,56 ppm.

3-b) Interpréter les données du spectre RMN ^1H du composé **E**.

--



Ne rien écrire ici

.....
4) En présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, **F** subit une cyclisation intramoléculaire conduisant à **G**.

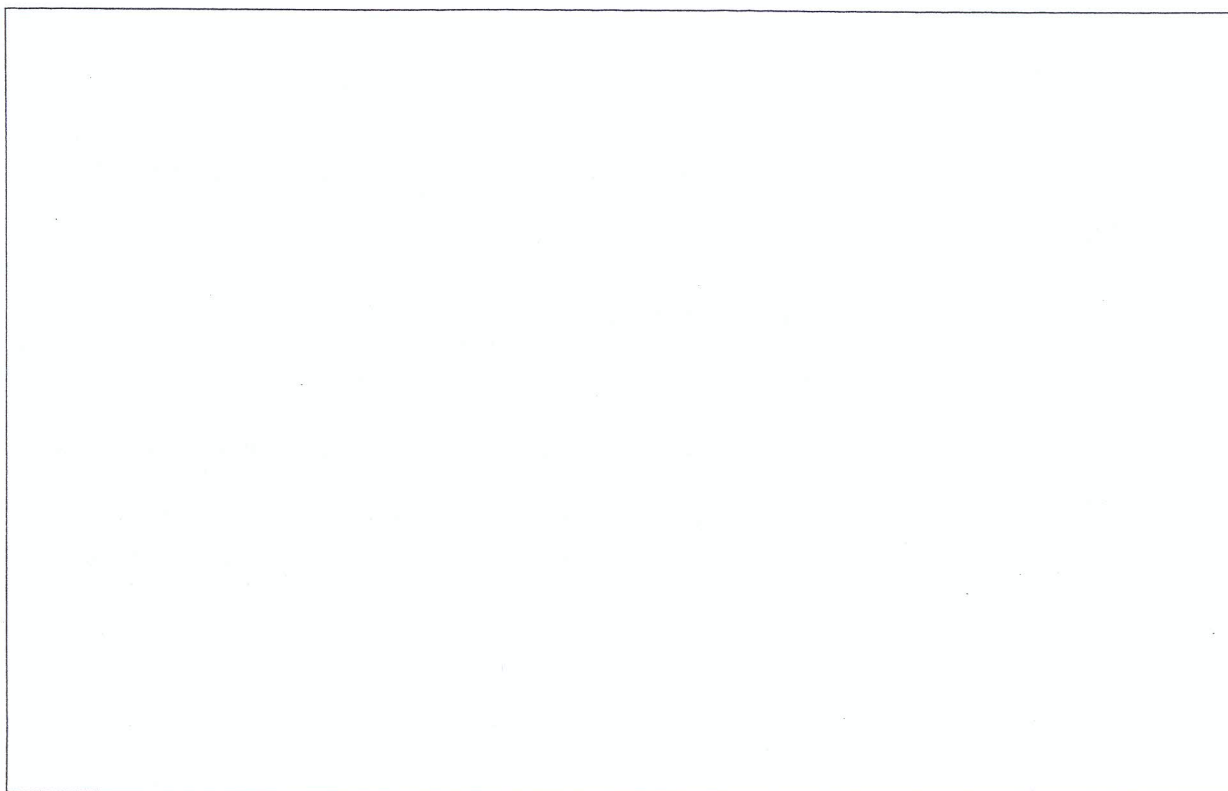
Détailler le mécanisme d'obtention de **G** à partir de **F**.

Par ailleurs, la cyclohexanone subit, sous l'action de LiAlH_4 suivie d'hydrolyse, une réduction et donne **H** qui se transforme sous l'action de SOCl_2 en **I**. Par action du magnésium dans l'éther anhydre, **I** donne l'organomagnésien correspondant **J**.

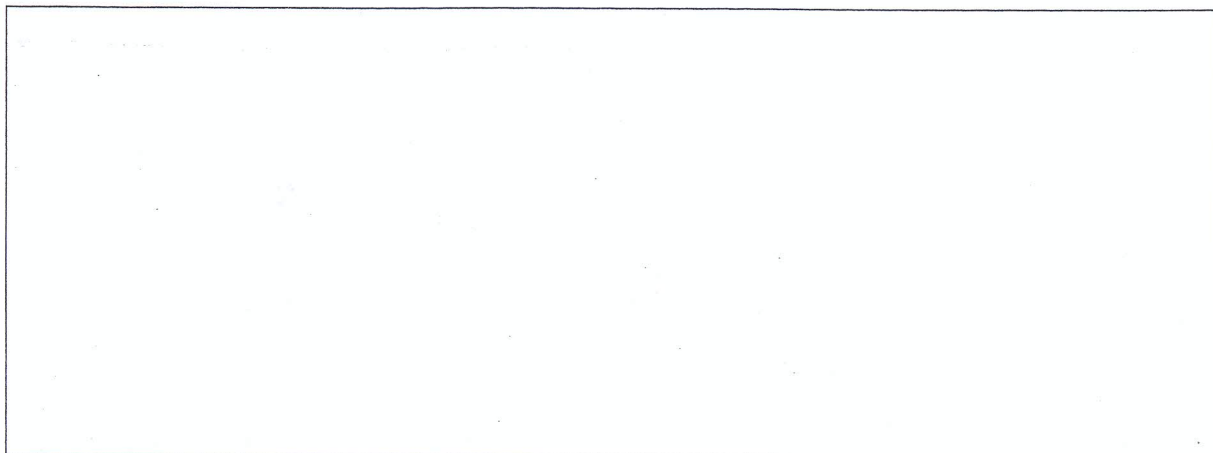
Enfin, la réaction d'un excès de **J** avec l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, donne le composé **K** ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$).

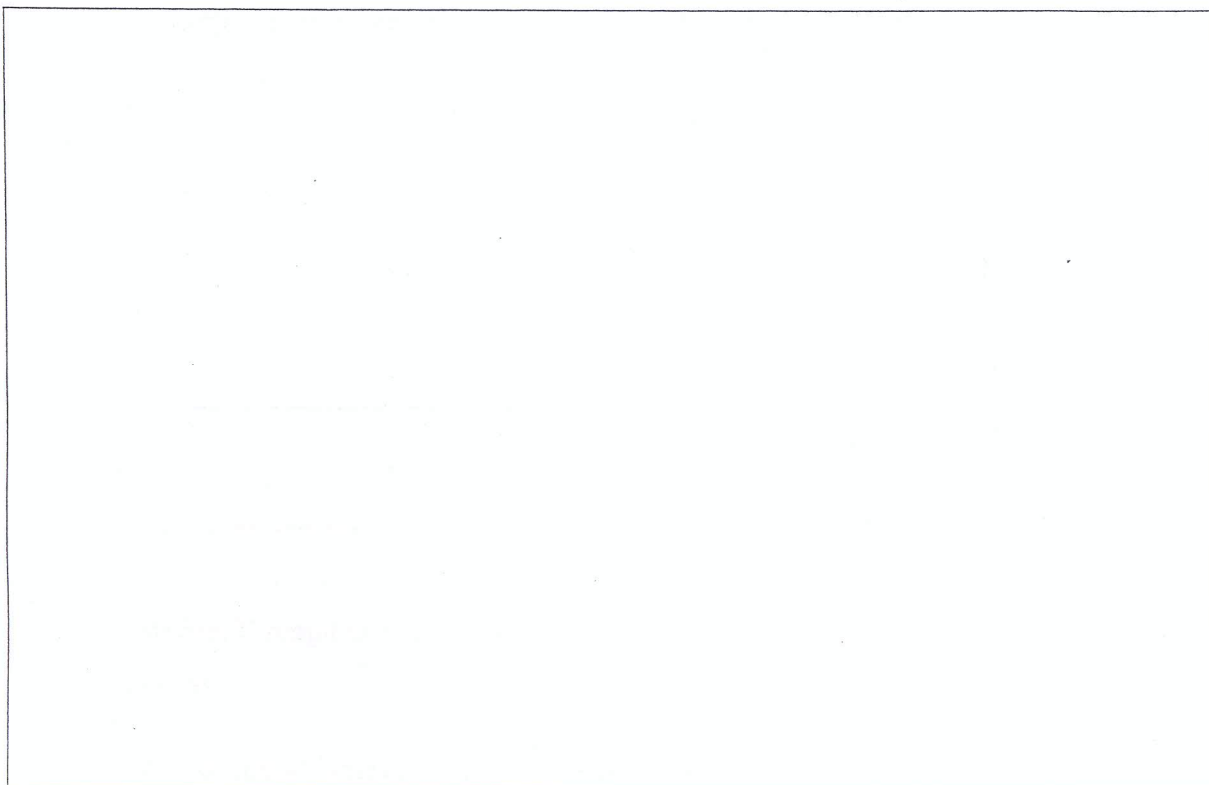
5)

5-a) Donner les structures des composés **H**, **I** et **J**.



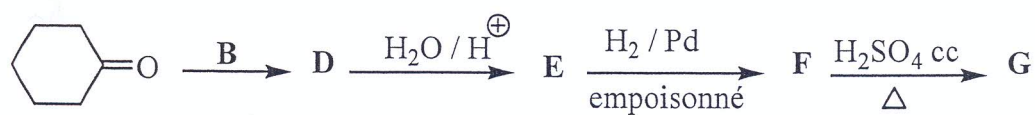
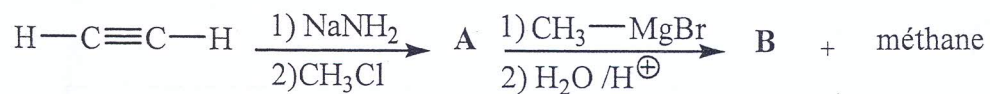
5-b) Développer le mécanisme de la réaction $\text{J} \longrightarrow \text{K}$.





EXERCICE 2

On considère la suite réactionnelle suivante :



1) Ecrire les formules semi-développées des composés A, B, D, E, F et G.

--	--

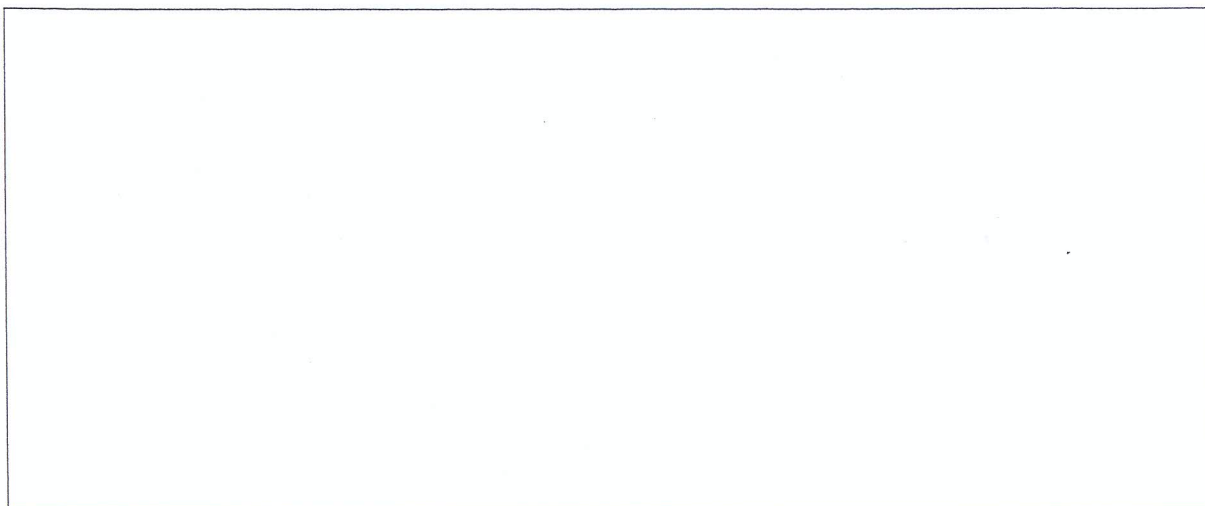
Par ailleurs, le composé **A** obtenu ci-dessus, dans des conditions particulières, donne l'acide **H** suivant : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$. Ce dernier, traité par SOCl_2 , donne **I** qui sous l'action de l'éthanol et en milieu acide donne l'ester **J**.

2) Déterminer les structures de **I** et **J**.

--	--

La condensation de **G** et **J** à 250 °C donne par réaction de Diels Alder un composé **K** ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$).

3) Détailler la réaction $\text{G} + \text{J} \longrightarrow \text{K}$.



D'un autre côté, **B** réagit avec la cyclohex-2-èn-1-one pour conduire à un mélange d'alcool **L** et de cétone **M**.

4) Détailler les mécanismes de formation de **L** et **M**.

