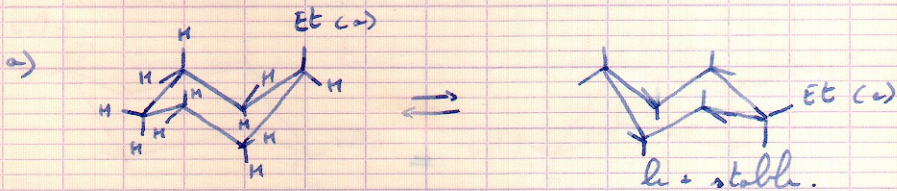


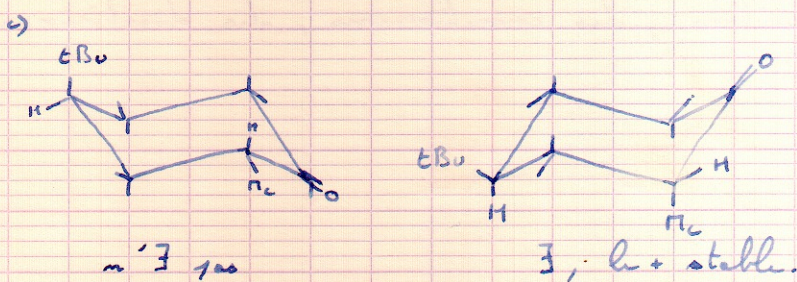
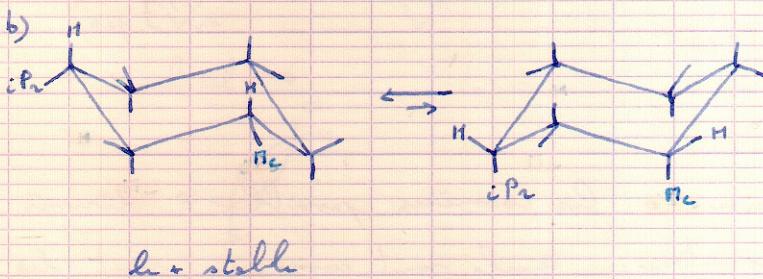
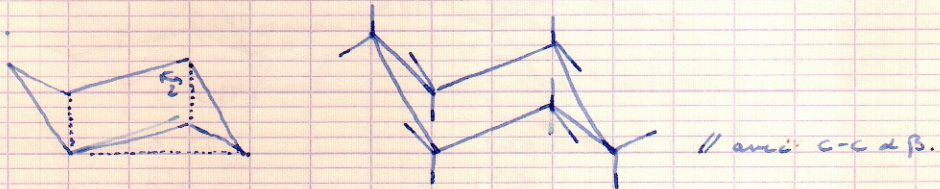
exo 1

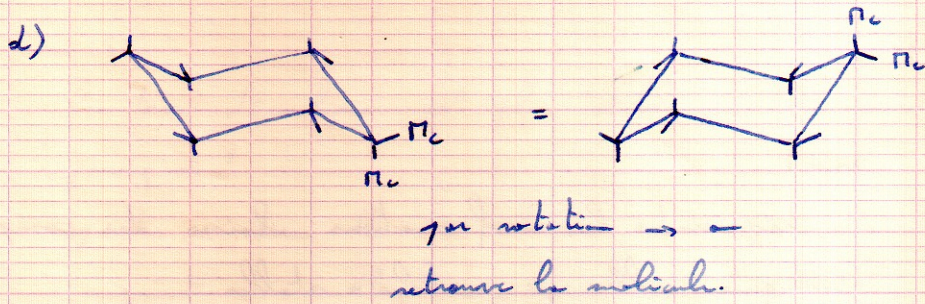
représenter les conformations choisies des composés suivants et indiquer celles qui sont les + stables.

- a) éthyl cyclohexane
- b) cis 1 méthyle 3 isopropyle cyclohexane
- c) trans 2 méthyle 4 tertibutyle cyclohexane.
- d) 1,1 diméthyle cyclohexane



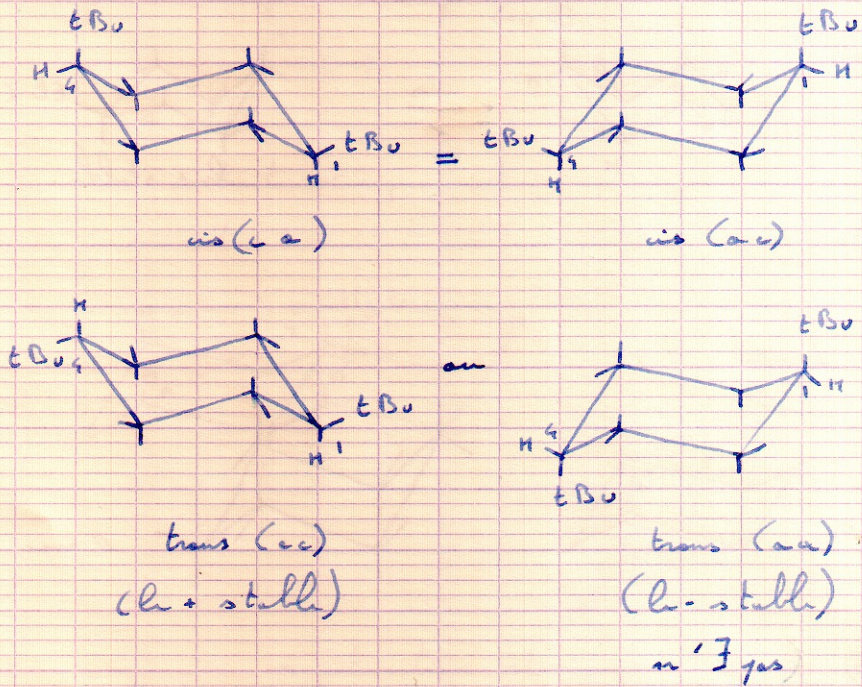
dimin





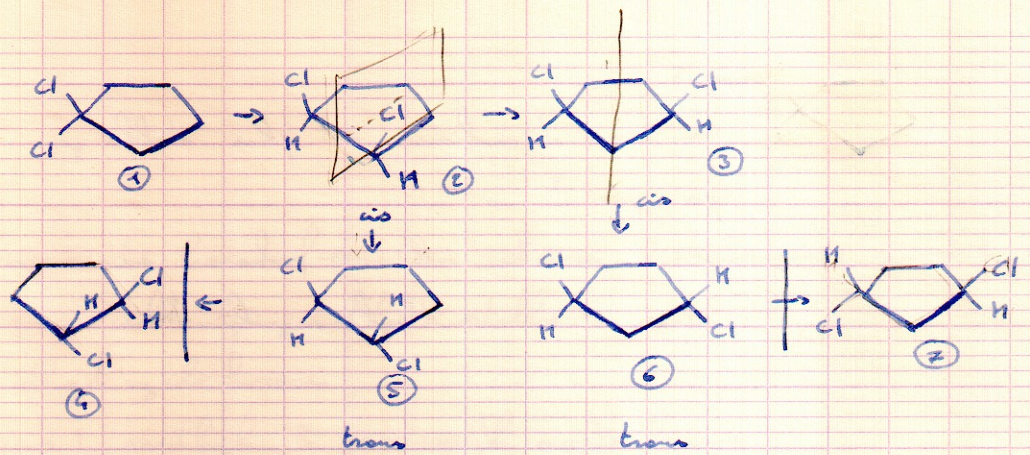
cas 2.

quel est le + stable des isomères cis et trans du 1-4 di-tert-butyl cyclohexane ?



cas 3

cas n° 0 Les isomères possibles $\hat{=}$ diastères dichlorés du cyclohexane. quels sont ceux qui sont des isomères de position, des énantiomères, des diastéréoisomères.



isomers position 1, 2, 3

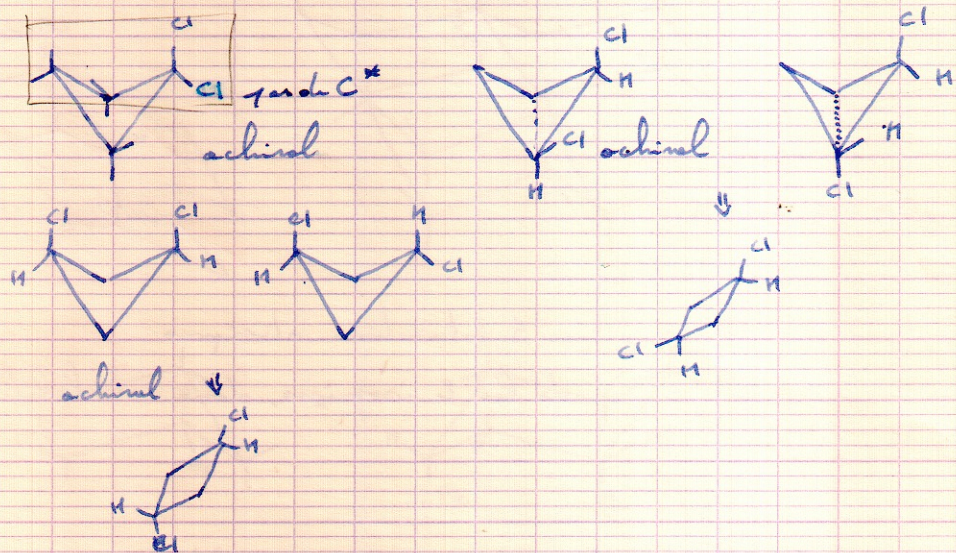
enantiomers 4 et 5, 6 et 7 stéréoisomères 159; 367.

7 isomères en tout.

diastères: 2 et 5, 3 et 6.

exo 4

Les diastères 1-4 stéréoisomères du cyclopentane ont-ils des centres d'activité optique ?

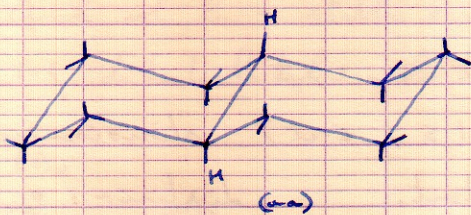


exo 5.

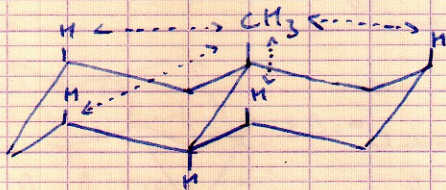
La trans dicalcine est plus stable que la cis dicalcine pourquoi ?

quel-ou-est-ce la Δ chaise au sujet des dérivés argant le méthyle équatorial ?

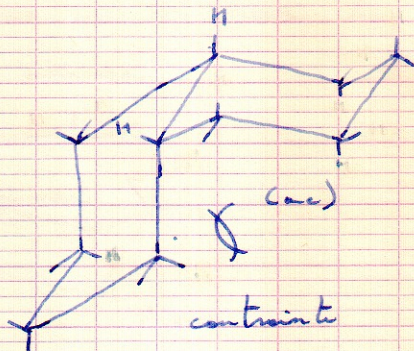
trans dico.



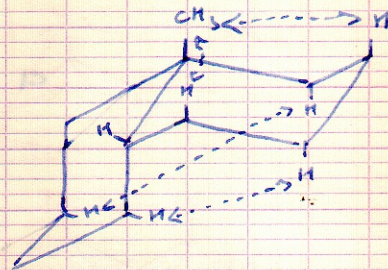
+ stable
car contrainte stérique est
minimale.



cis dico.



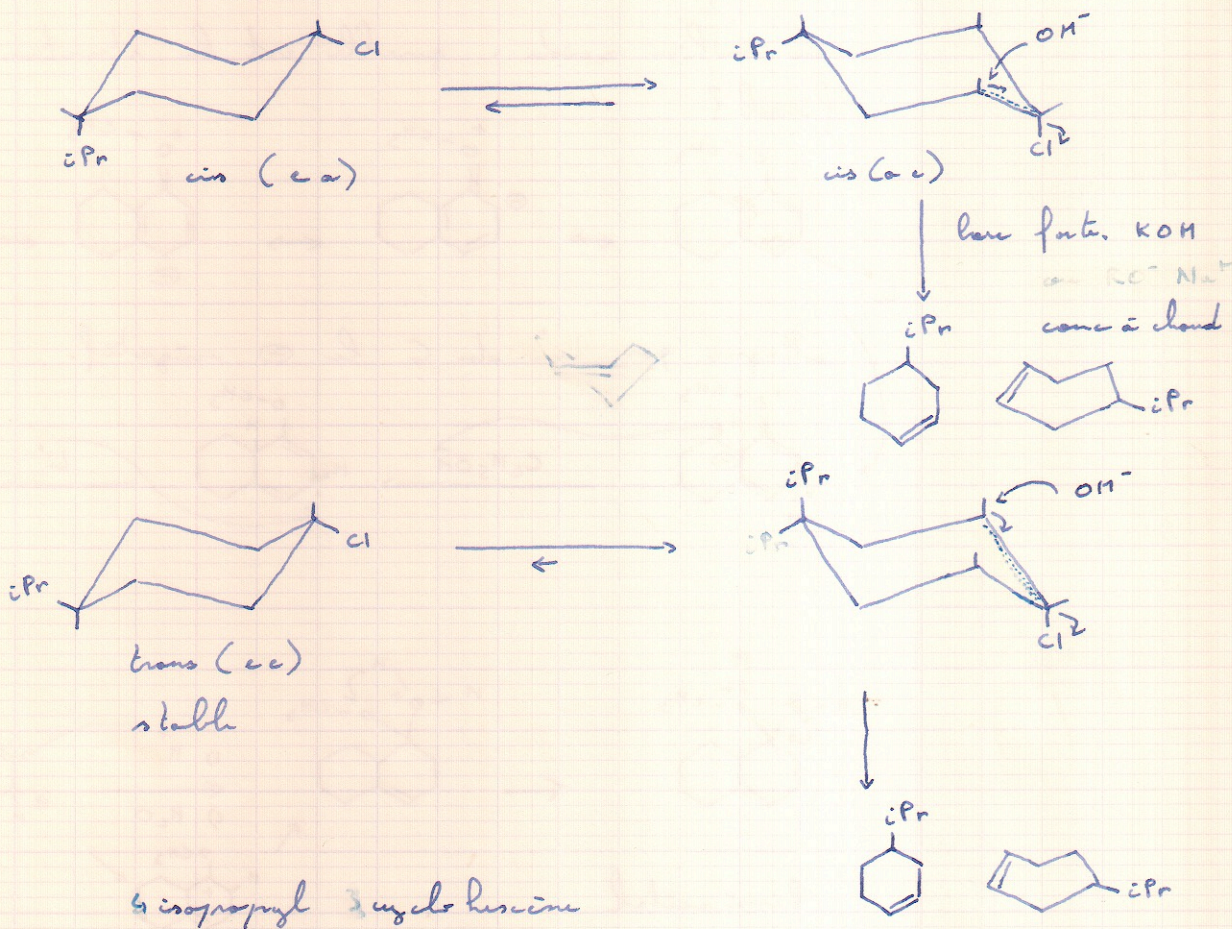
contrainte
stérique H proches.
Interactions.



4 interactions stériques
de la Δ isomère, donc stabilité voisine

exo 1

Des isomères cis et trans du 1-chloro-4-isopropylcyclohexane sont soumis séparément à une réaction d'élimination E_2 . Indiquer le type de réactifs que l'on peut utiliser et la formule du ou des produits de cette réaction. Les isomères cis et trans donneront-ils aussi facilement la réaction E_2 ?

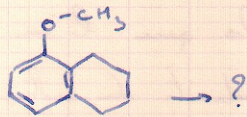


Rx avec l'isomère trans est plus difficile, car: passage à une configuration moins stable, et iPr gêne l'attaque de la base

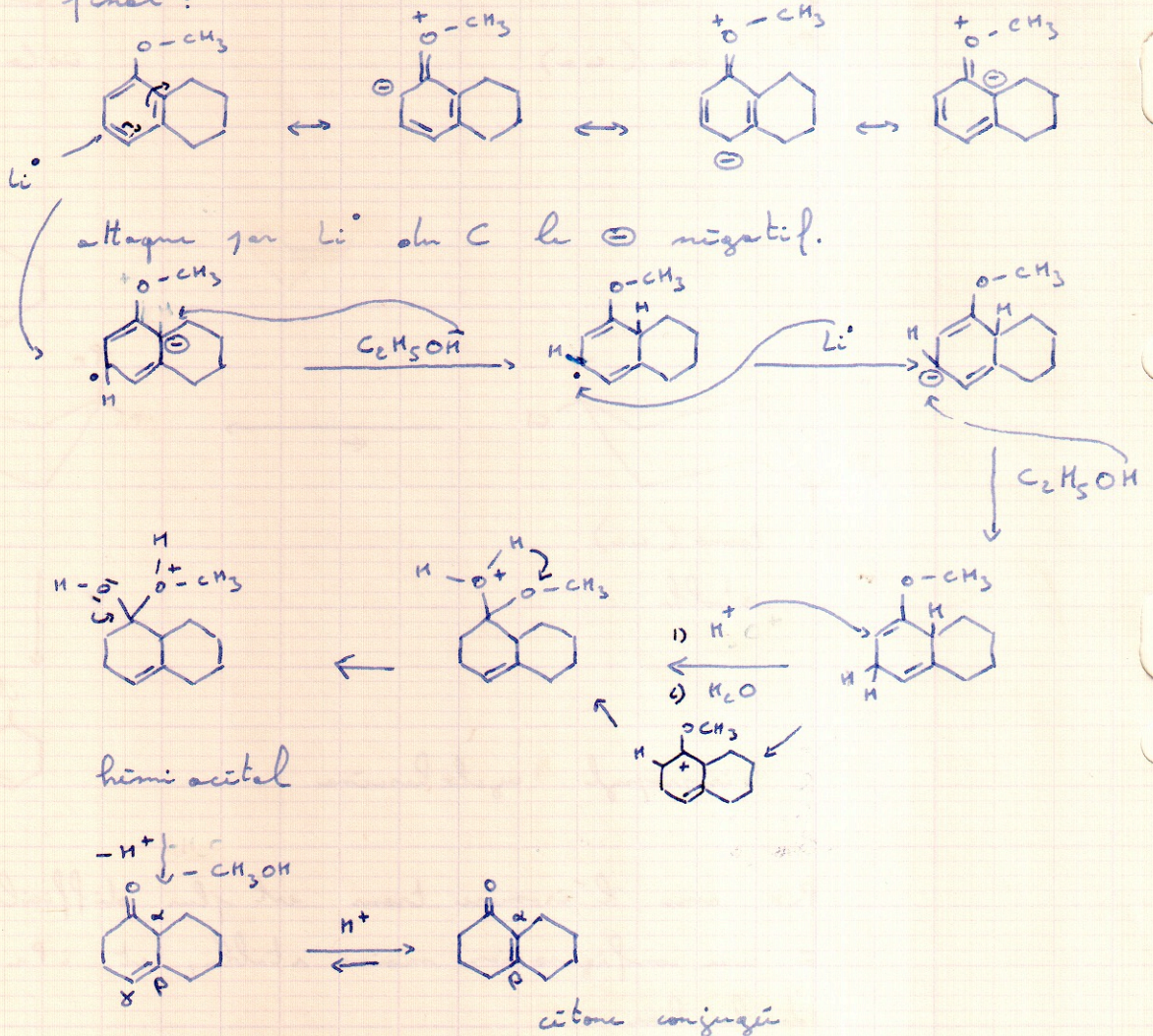
- base: $\text{KOH conc} / \text{EtOH}$
- $\text{EtO}^- \text{Na}^+ / \text{EtOH}$
- $\text{Et}_3\text{BO}^- \text{K}^+ / \text{Et}_3\text{BOH}$
- $\text{NaNH}_2 / \text{NH}_3$

exo 2

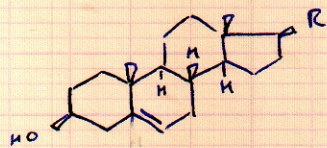
on effectue la réduction de Birch (Li de NH_3 liq à -33°C) sur le dérivé suivant :



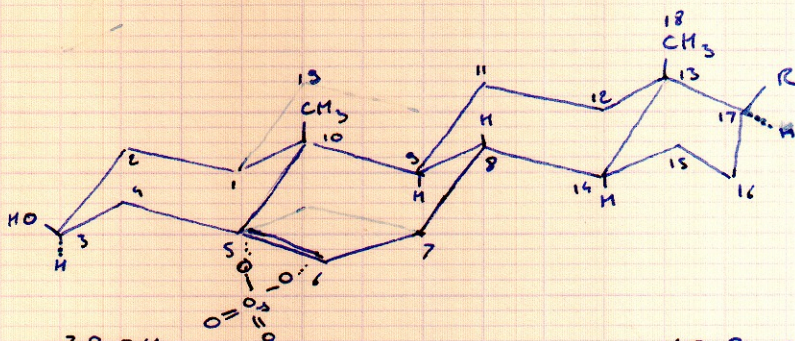
le produit obtenu est soumis à une hydrolyse en milieu acide. quelle est la structure du produit final ?



color 3



A représenter dans l'espace, numéroté les C et indiquer
 la configuration des substituents α et β .
 ce composé est traité par OsO_4 - catalytique
 - présence de H_2O_2 . produit obtenu?

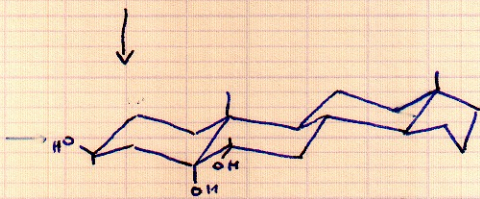


3 β OH

17 β R

10 β CH₃

13 β CH₃



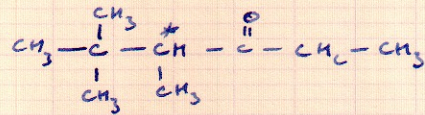
5 α OH

6 α OH

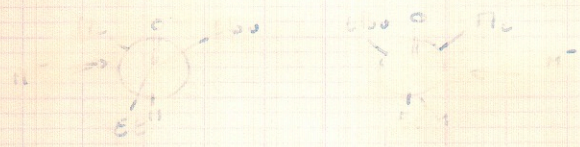
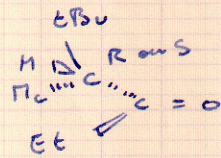
Rx stéréosélective.

exo 4

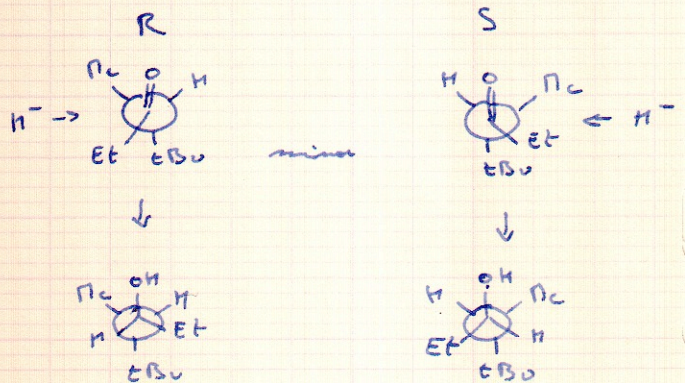
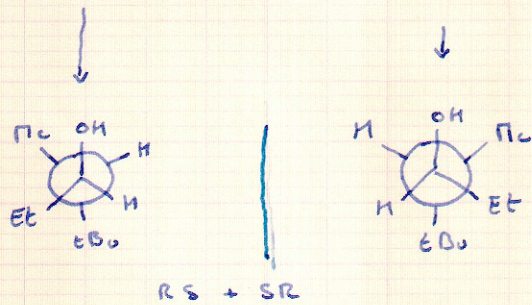
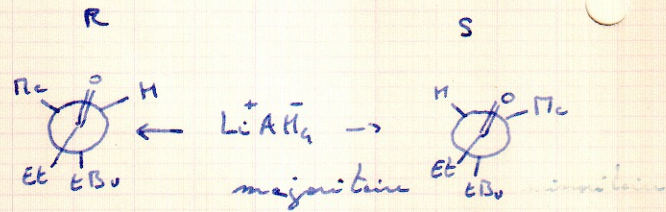
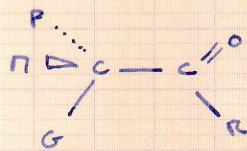
Le composé racémique suivant.



est traité par LiAlH_4 . quels sont les produits obtenus après hydrolyse acide? quelle est leur stéréochimie? Cette réaction est-elle stéréosélective? peut-on prévoir la configuration du diastéréoisomère majoritaire?



modèle de CRAM.



EDS

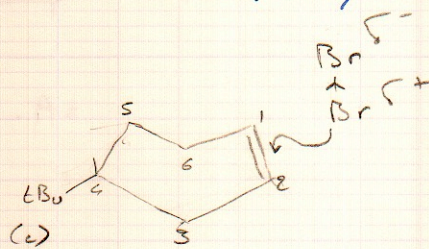
cor 1

l'action de Br_2 dans le tétra hème de C sur le 4 tBu cyclo hexène donne un composé dibromé A.

a) écrire les rx obtenus A.

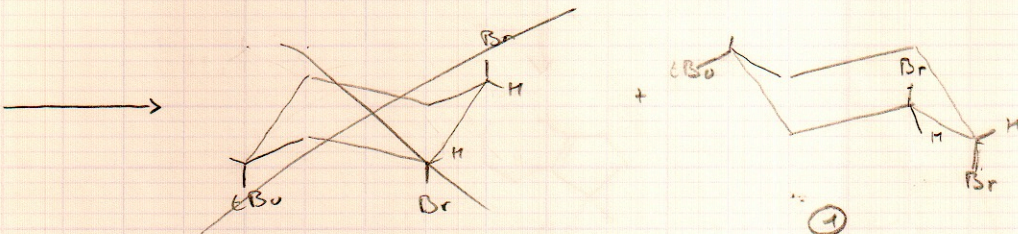
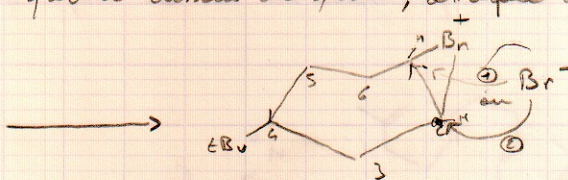
b) quelle est la stéréochimie de A? représenter A de l'espace.

4 tBu cyclo hexène

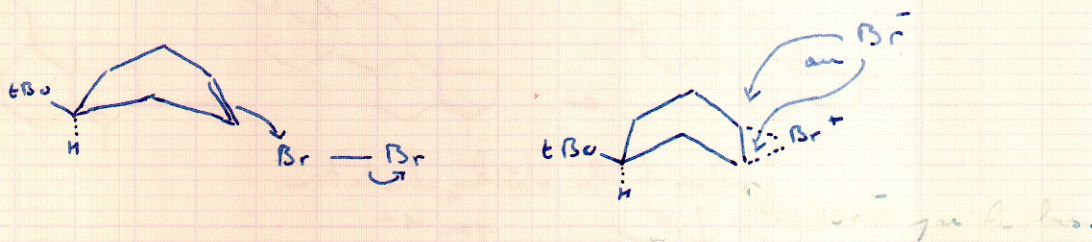
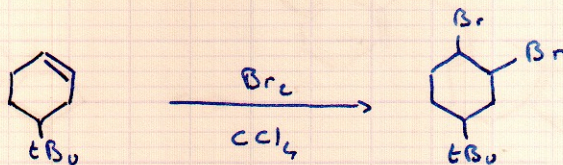


Br^+ attaque par le \ominus encombé, par le haut.

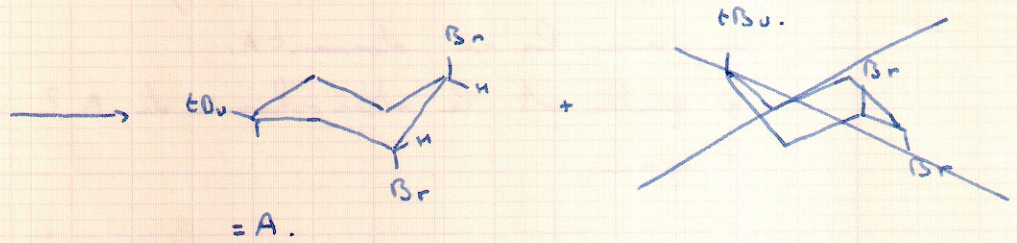
Br^- par le dessous du plan, attaque axiale.



impossible car tBu \leftarrow (a)



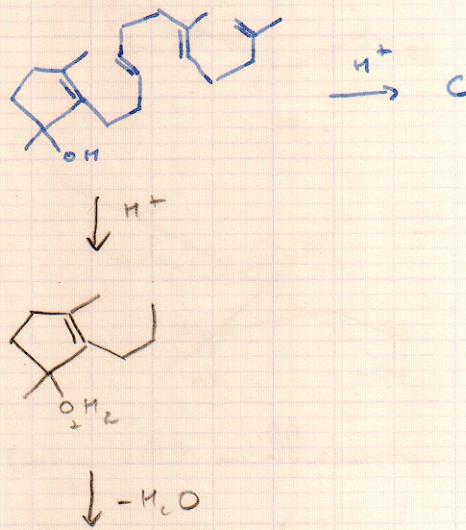
attaque Br^- ne peut être qu'axial et par le dessus, on ne peut obtenir qu'un dérivé dibromé transdiaxial



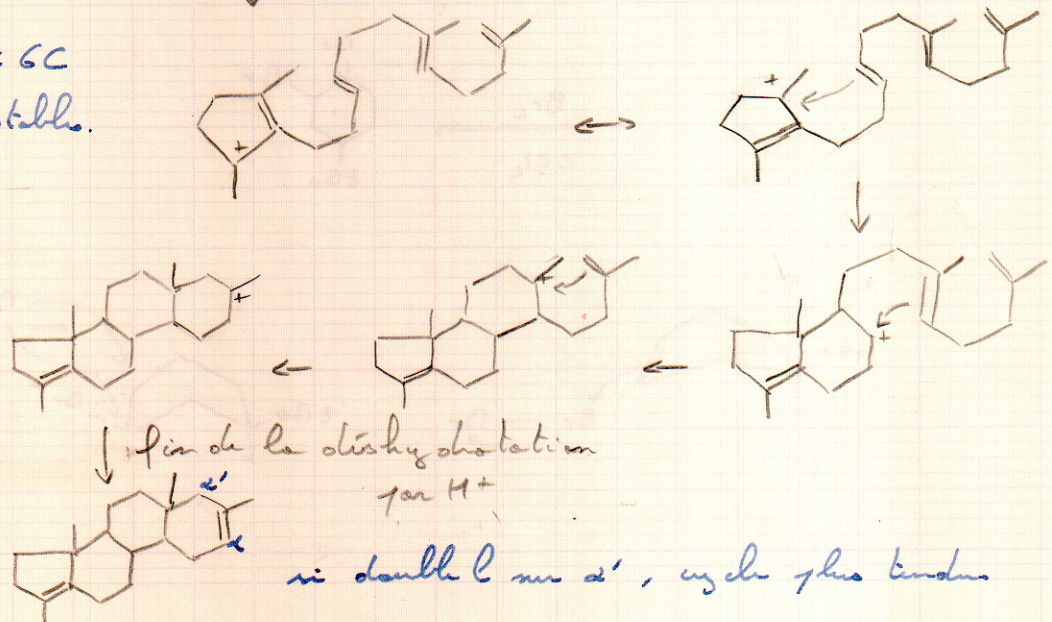
tBuO bloque la conformation.

cas 2

donner la formule de C et expliquer la formation.



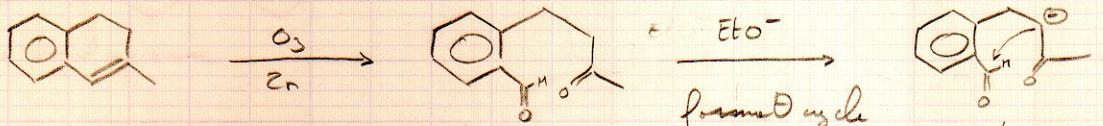
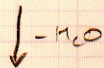
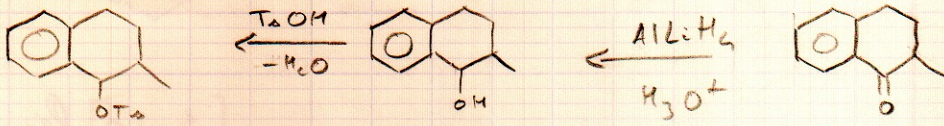
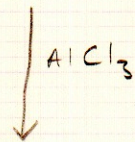
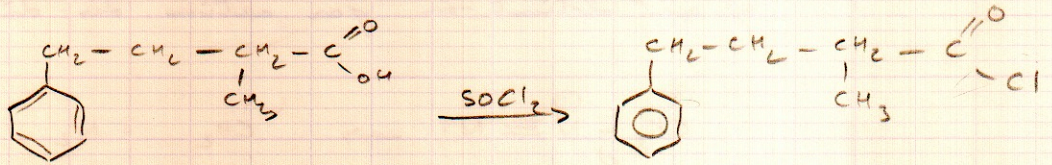
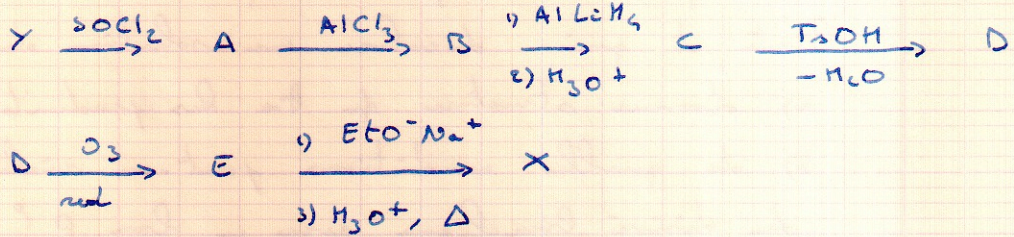
formation de cycle = 6C
car les cycles = 5C - stables.



si double l sur α' , cycle plus tendu

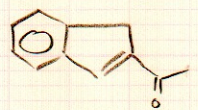
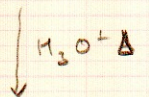
cor 3

l'ac 2Ph 4Ph butanoïque Y est soumis aux Rx suivantes. donner les formules de Ho les intermédiaires



oxydation sur
sur oxydation en
acide

formation de
à SC
plus stable à 7C

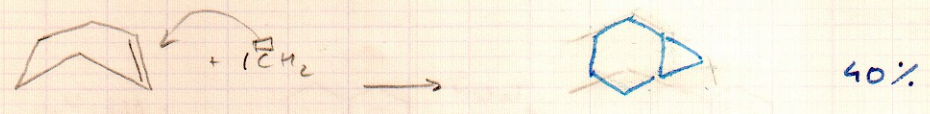
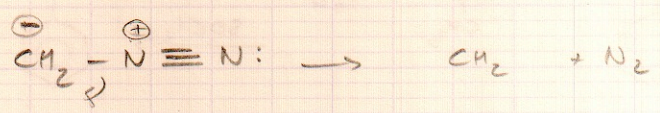


CH₃-C-SO₂-OH

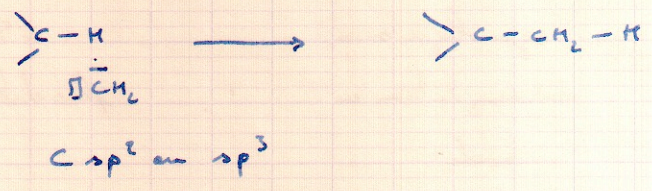
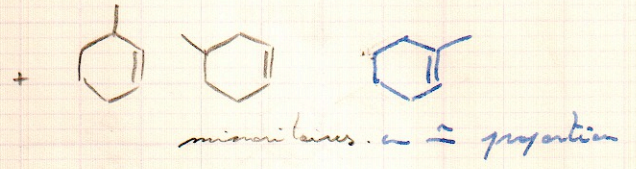
ex 4.

Le diazométhane irradié à -78°C en présence de cyclohexène donne un composé bicyclique majoritaire ainsi que 3 sous-produits qui ont la même formule brute et qui décolorent une solution de Br_2 de CCl_4

- a) donner structure de tous les produits qui se forment
- b) de quelles conditions peut-on réaliser la synthèse du dérivé bicyclique avec un bon p?
- c) qu'est obtenu-on par action de dichlorocarbène?

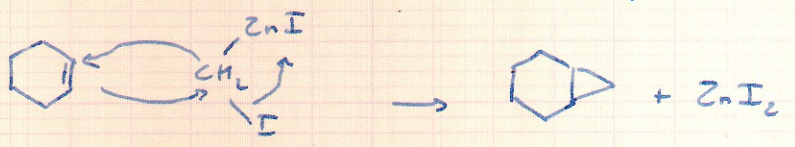


[4,1,0] bicyclo heptane

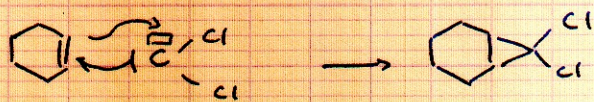
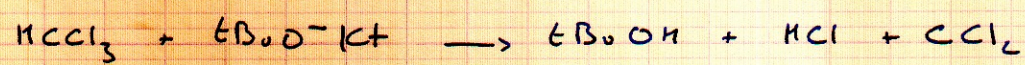


b) utilisation de la méth de Simons Smith avec $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}$ gas de carbone, pas d'insertion.

! meilleur.

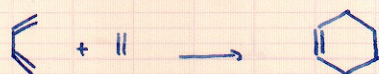


→ formation dichlorocyclohexane.



addendum

cycloaddition.



réactions thermiques: homo/homo

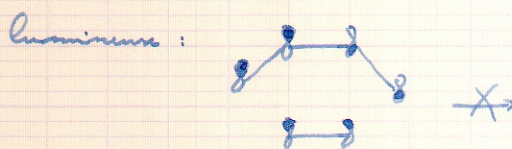
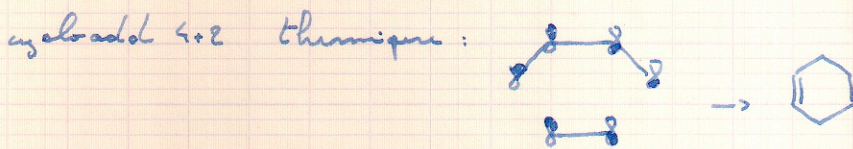
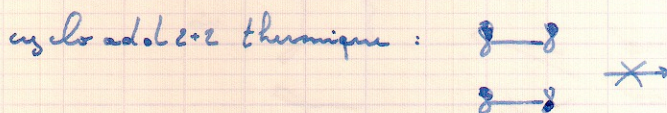
- homo diène + homo diérophile

- homo diène + homo diérophile

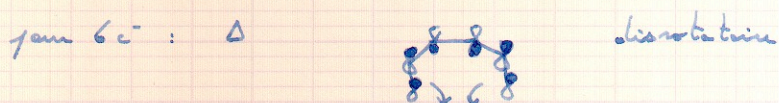
réactions lumineuses: homo/homo ou homo/homo

- homo diène + homo diérophile

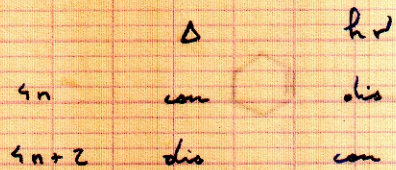
- homo diène + homo diérophile



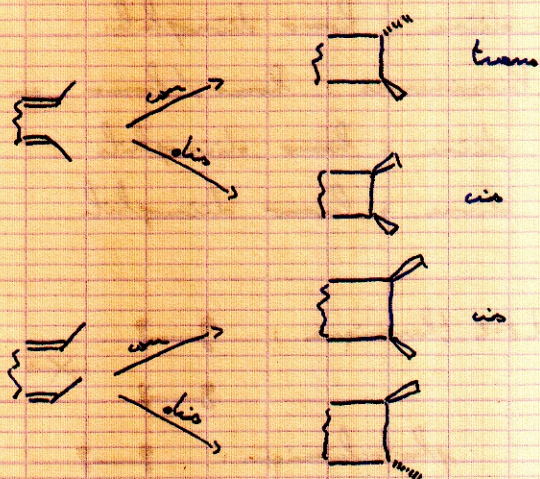
réactions électrolytiques.



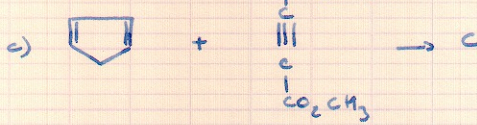
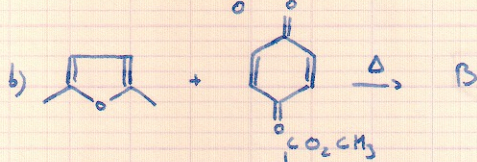
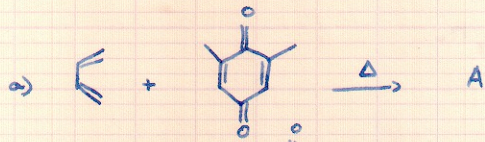
generalisation



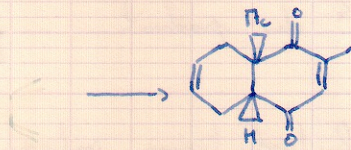
stereochemistry



compléter les rx suivantes :

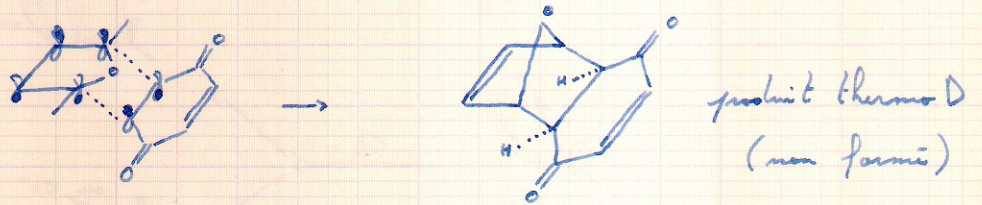


a) préciser type si les substituents en cis ou trans.

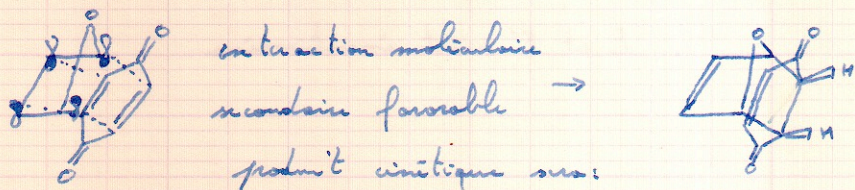


b) les 2 H sont cis, mais en dessus / en dessous du plan ?

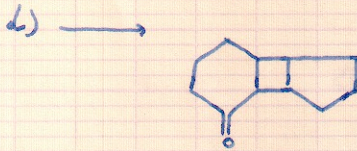
adduit *cis*



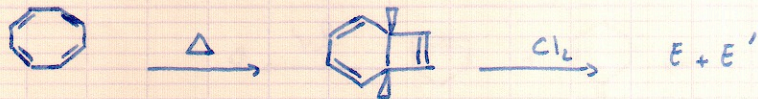
adduit *endo*



forme onde obtenu de façon majoritaire.

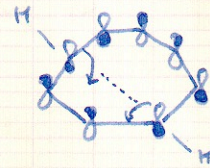


cas 2



expliquer la rx, donner E et E'

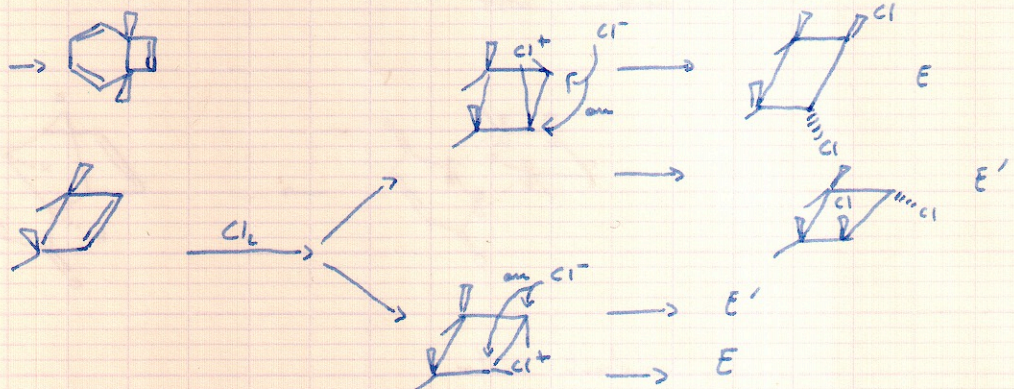
orbitale homo ψ^4 du produit



il y a réaction électrolytique interne.

comme s'il y avait cyclisation du homo 1,3,5 triène.

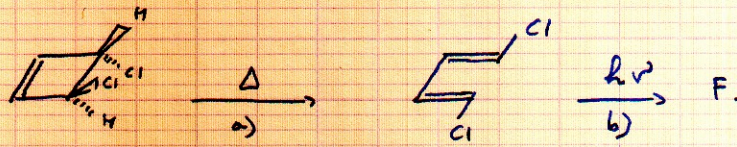
par D, processus disrotatoire. substituants en cis



E et E' sont énantiomères.

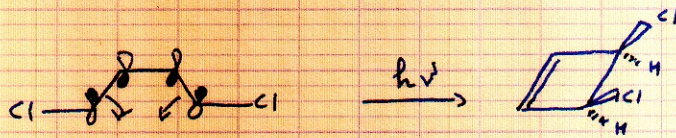
exer 3

expliquer la transfo.



a) processus concerté, Δ pour $h\nu$

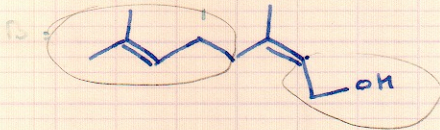
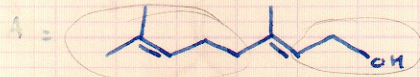
b) " disrotatoire, $h\nu$ pour $h\nu$



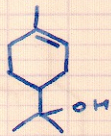
ED 6

ex 1

soit les 2 isomères suivants A et B

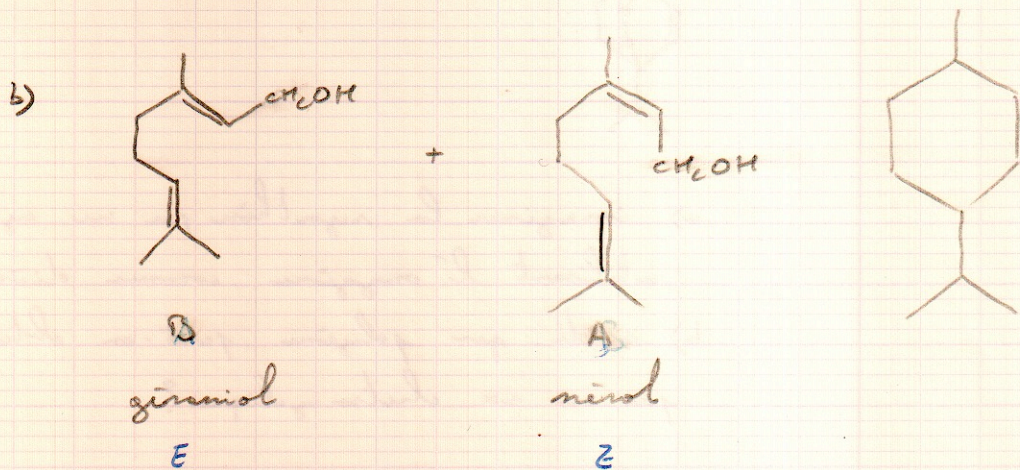


ces 2 composés sont traités séparément par H_2SO_4 dilués sachant que A se cyclise facilement en

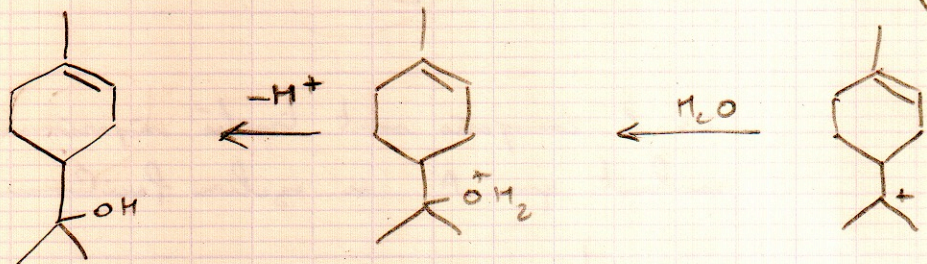
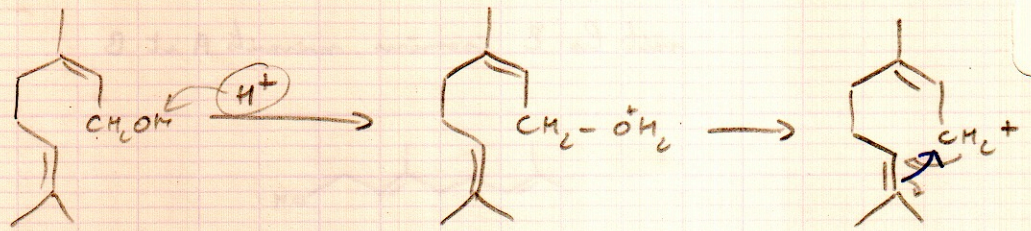


- quel est le type d'isomérisme entre A et B.
- représente A et B dans une conformation semi-cyclique en rapprochant le + du squelette de 17c 4:Pr heucon
- en déduire les configurations de A et B + le mécanisme de cyclisation.

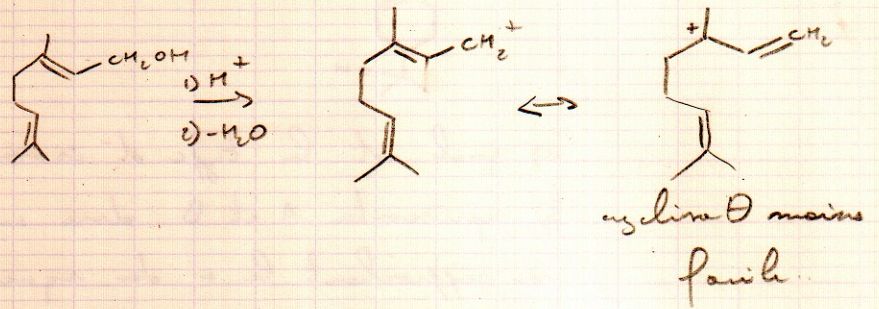
a) isomérisme Z/E



nerol:

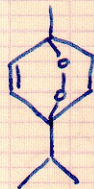


geraniol:



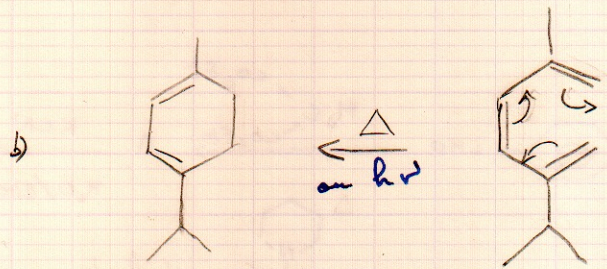
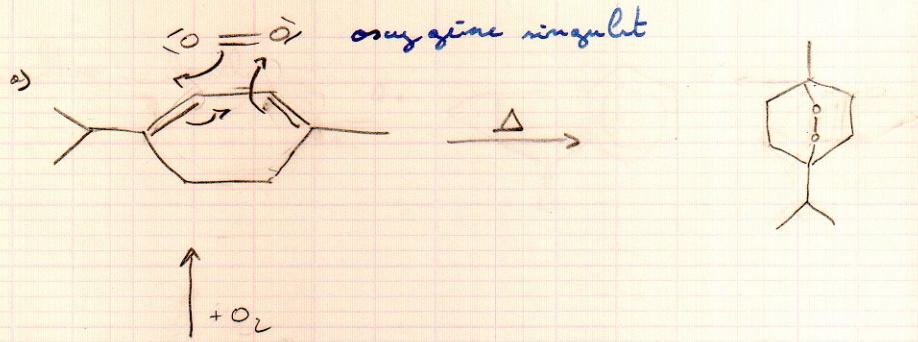
exo 2:

soit l'endoxygène suivant:



a) imaginez la synthèse par un cycloadd [4+2] utilisant l'oxygène comme diérophile.

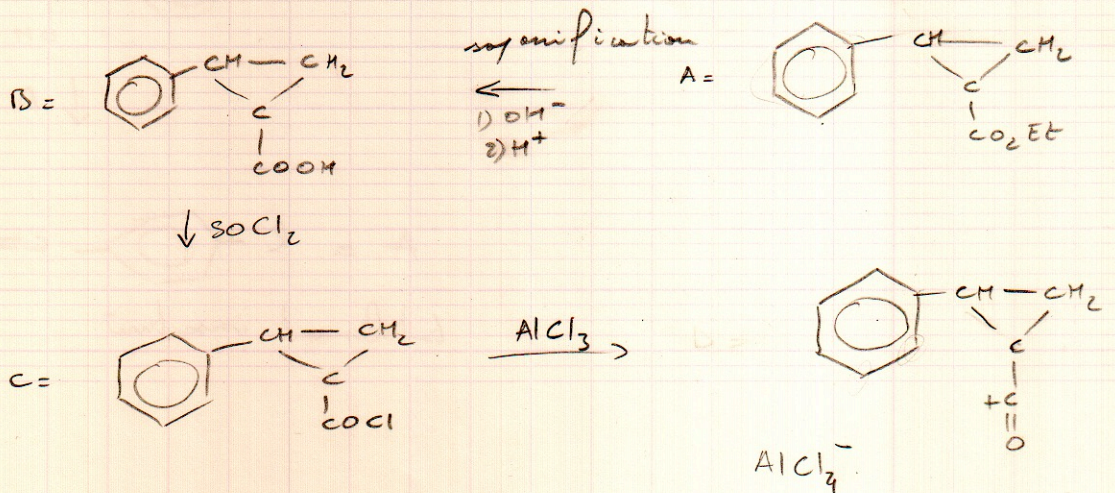
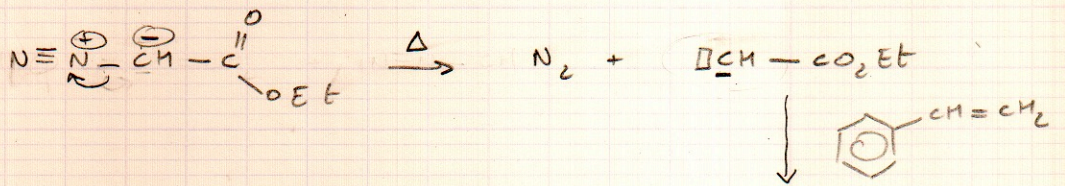
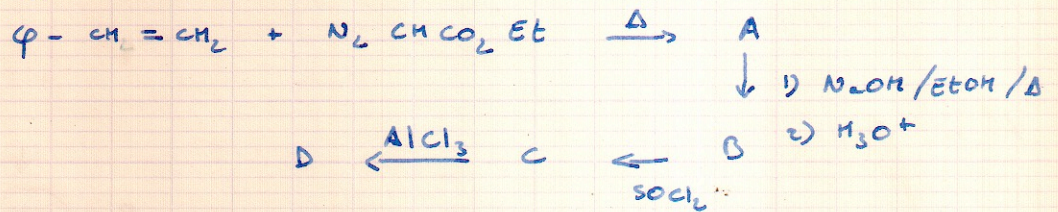
b) à de que plusieurs peut-on obtenir le diène par un rx électrocyclique?

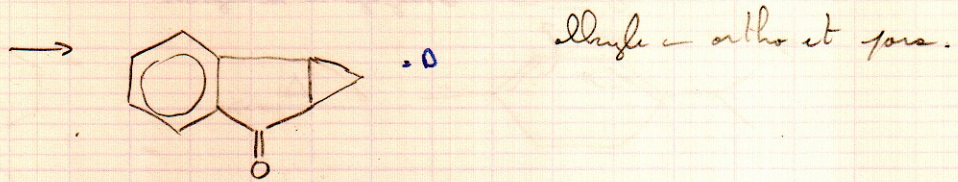


Δ au hv : ne résulte pas d'isomérisation Z/E au niveau des doubles $C_{4,5}$ et $C_{5,6}$.

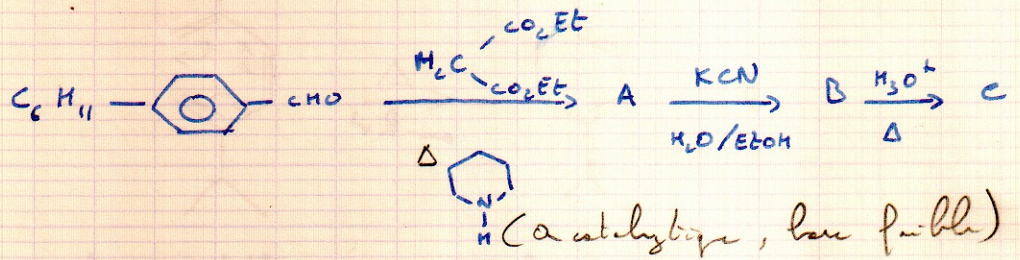
ex 3

compléter les rx suivantes.

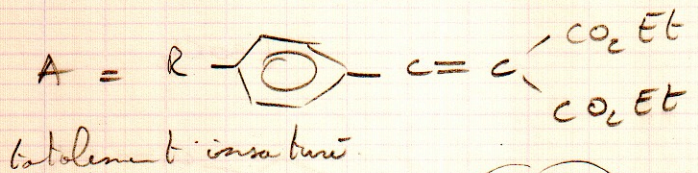
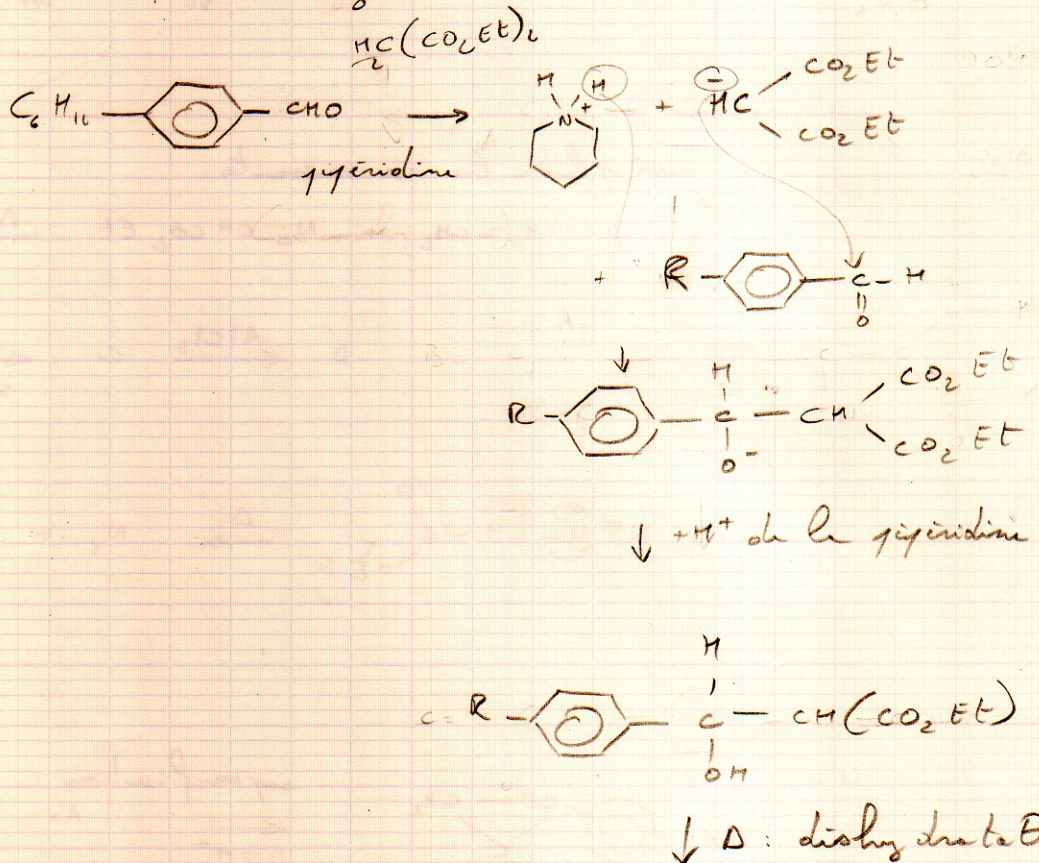




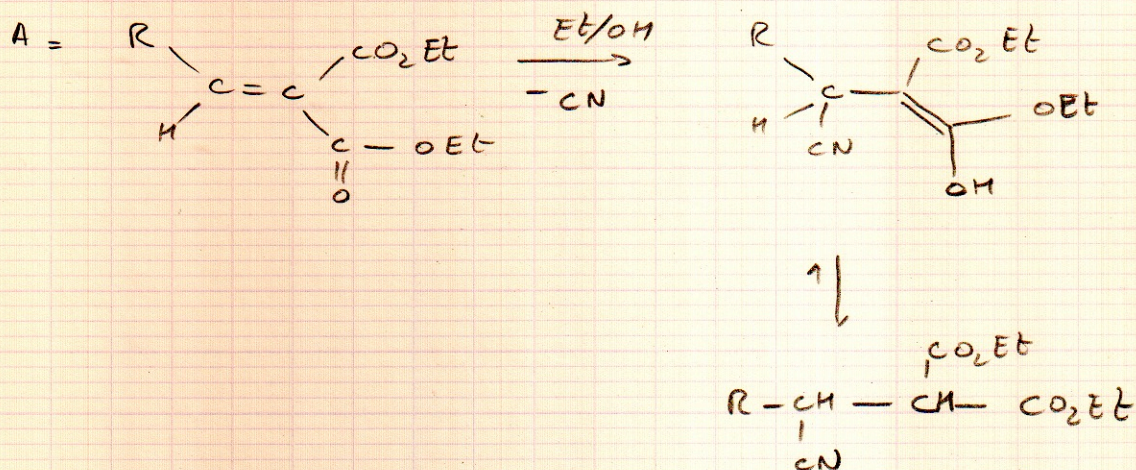
exo 4:



rx de Knoevenagel



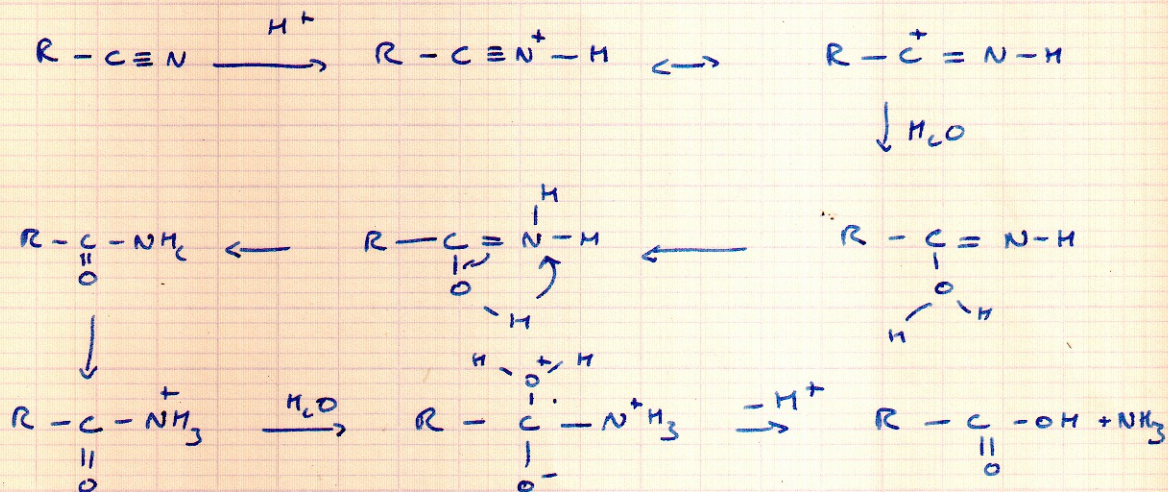
$+H_2O$ → enlever par tube de Dean Stork



B → C

1 mole étape : 3rx

- hydrolyse fonction ester. → diacide gemine
- dicarbonylation
- hydratation fonction nitril. CN → COOH

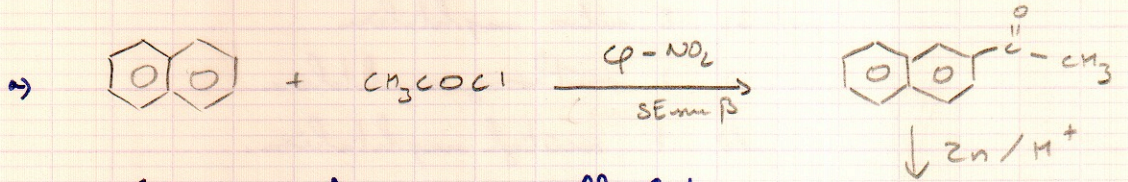
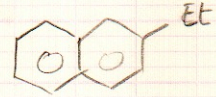


proj. 1

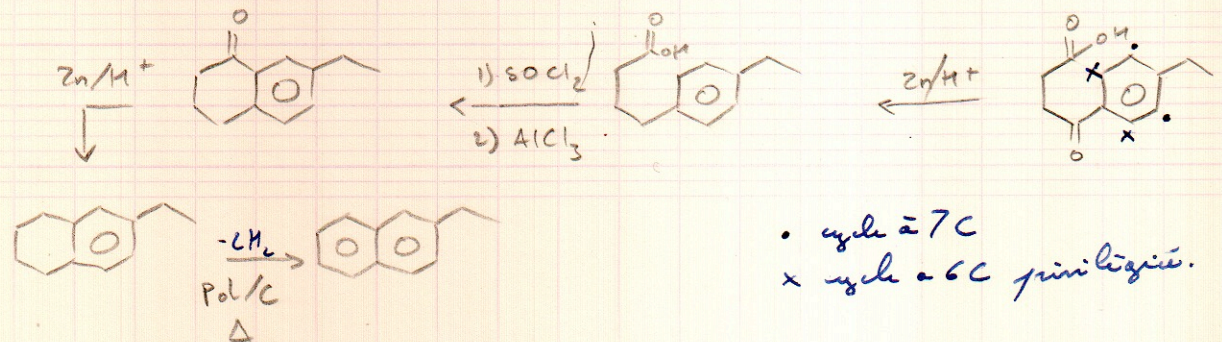
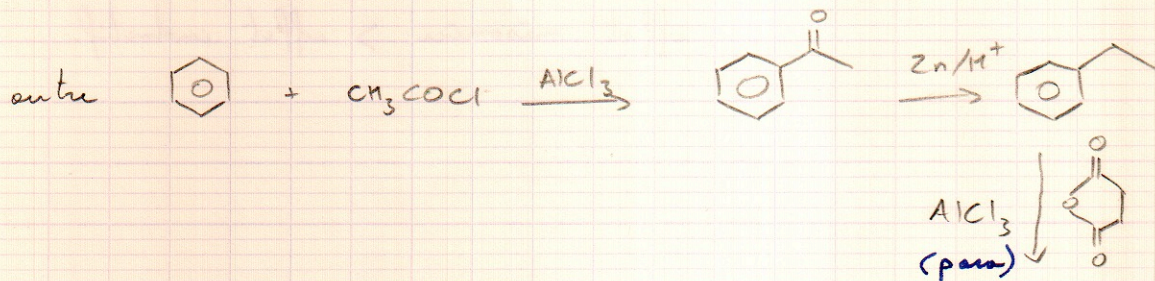
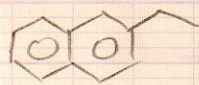
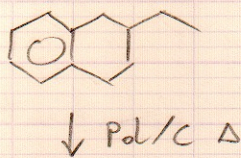
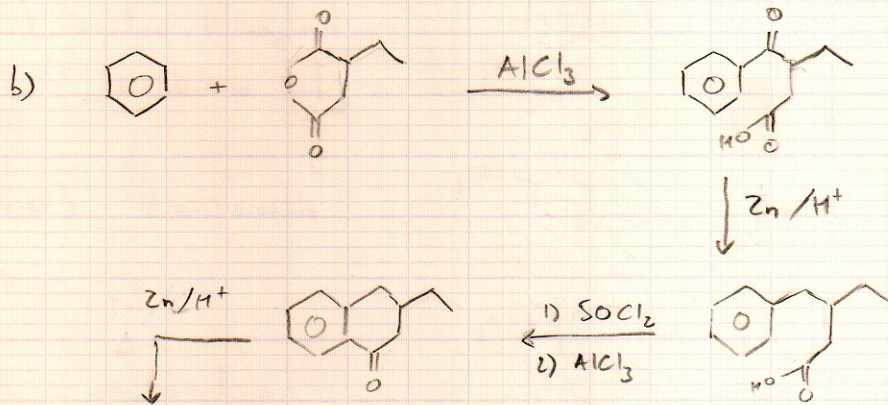
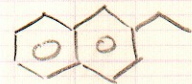
proposer une meth de synthese du 2-ethyl naphthalene a

a) de naphthalene

b) de benzene



oxydation marche mieux qu'alkylation

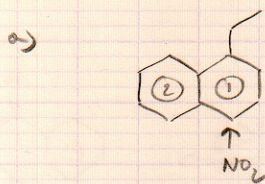


• cycle à 7C
x cycle à 6C privilégié.

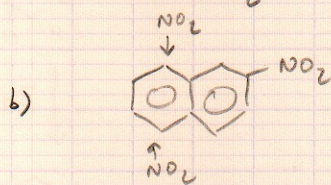
exo 2

on se base sur les règles de Hammett, guidées
du 2^e substituant (-NO₂) sur:

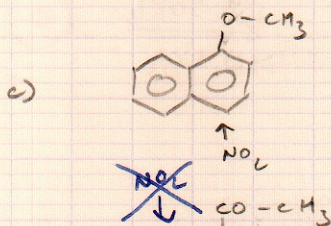
- a) 1 éthyl naphthalène
- b) 2 nitro naphthalène
- c) 1 méthoxy naphthalène
- d) 1 acétyl naphthalène.



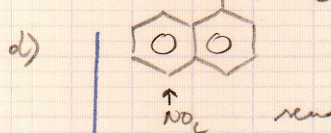
rayon 1 activé (inductif répulsif)
sur α du 1



disactivation θ (inductif attracteur
mésomère attracteur)



activation (inductif attracteur
mésomère donneur)
sur para/ortho + α



disactivation (ind attract, méso attracteur)

seulement car sur α de l'autre côté,
serait encombré par le CO-CH₃

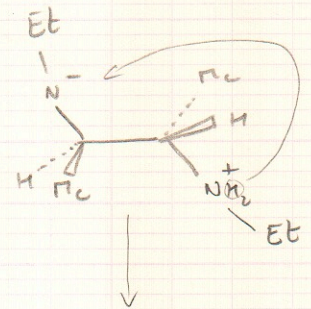
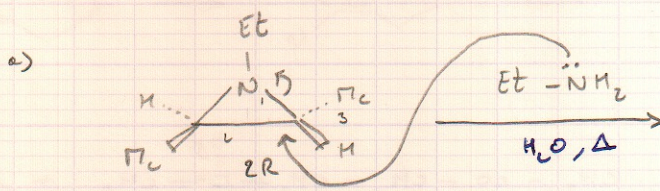
↳ encombrement stérique avec l'acétyl.

effet mésomère > effet inductif.

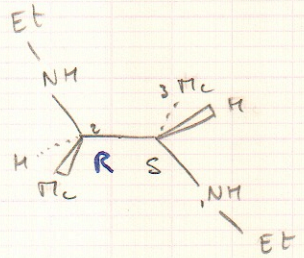
ex 3

de N-éthyl 2,3-diméthyl aziridine trans est traité par l'éthylamine en sol aqueux à 70% et Eb°C.

- donner la structure du produit obtenu.
- si on admet que la réaction d'ouverture est de type S_N2 , quelle sera la configuration du produit.



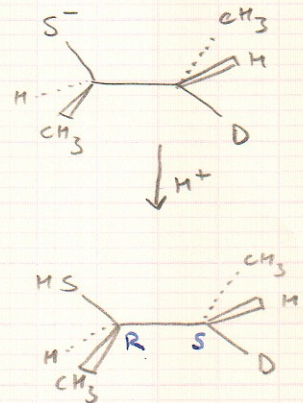
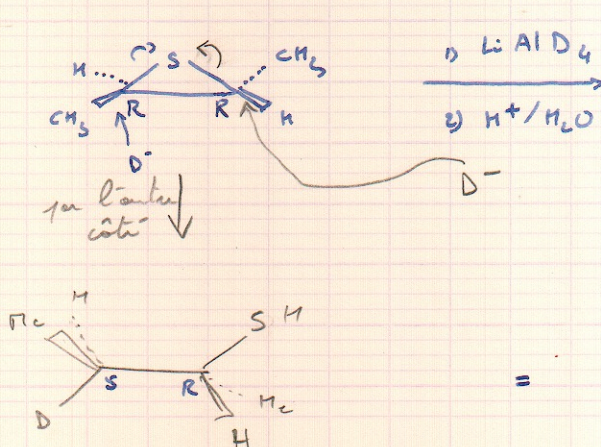
- b) S_N2 : inversion de configuration



molécule symétrique
composé méso.

ex 4.

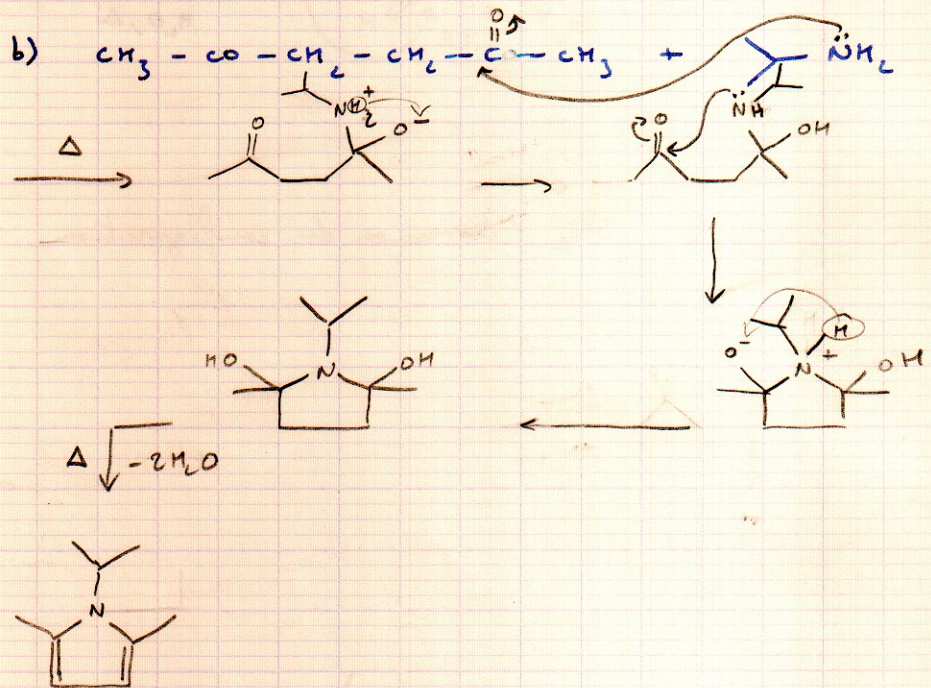
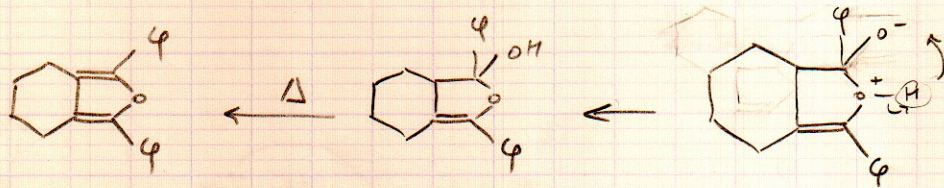
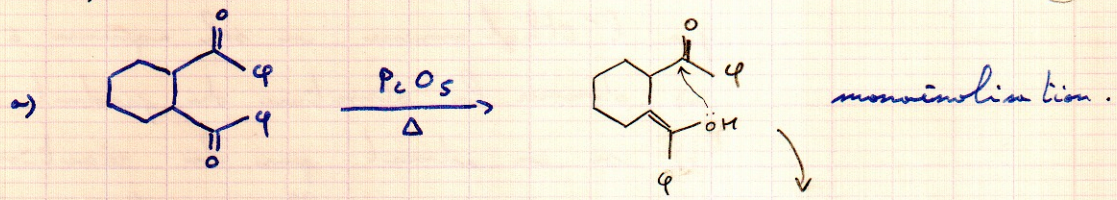
compléter la rx suivante.



ne pas faire par les 2 côtés.

exo 5

compléter les rx suivantes.



dehydration facile qd produit est aromatique.