

Nom et Prénom : .....

UNIVERSITE HASSAN II - CASABLANCA  
FACULTE DES SCIENCES AÏN CHOCK

Année universitaire 2014 -2015  
Contrôle final / Janvier 2015

Epreuve de chimie organique  
fonctionnelle

Pr M.ELABBASSI-----

Question de cours :

-Qu'est ce qu'un couplage diazoïque ?

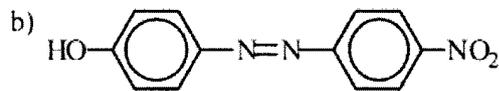
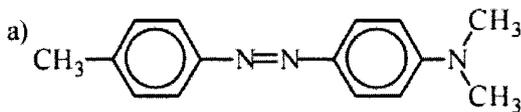
2pts

*C'est une réaction qui se produit entre un phényldiazonium et un cycle benzénique activé. Cette réaction implique deux étapes successives :*

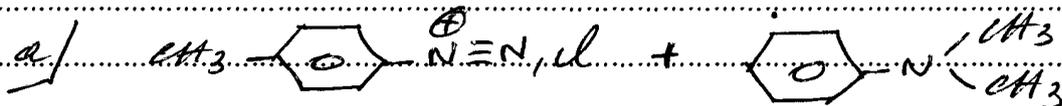
*- diazotation d'une amine primaire*

*- couplage du diazonium obtenu avec un cycle aromatique*

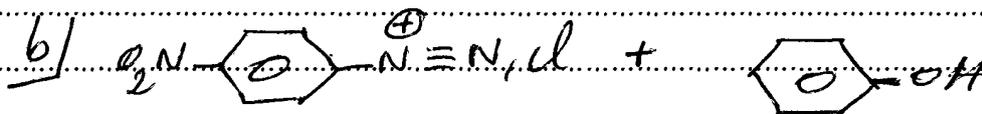
-Quels sont les produits de départ qui permettent la formation des molécules suivantes par couplage diazoïque. Préciser le mécanisme de l'un de ces couplages.



2pts

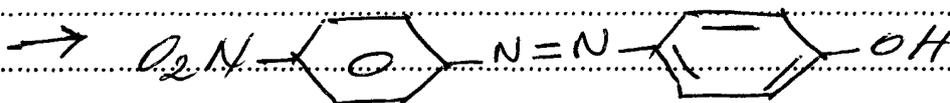
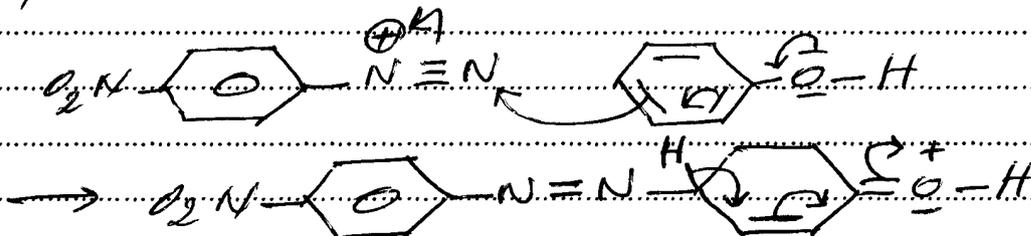


2pts



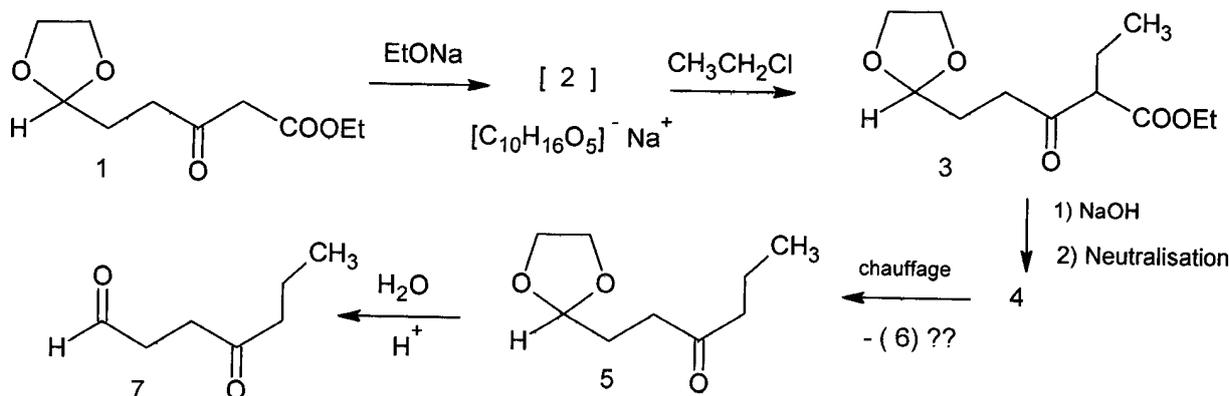
Mécanisme : substitution électrophile

2pts



Exercice 1 : Réactivité des esters

Soit la séquence réactionnelle suivante :



1) Donner les structures des produits intermédiaires 2 (majoritaire) et 2' (minoritaire). Justifier la régio-sélectivité de cette réaction.

2pts  
 Écriture simplifiée de A:  $R-CH_2-CH_2-C(=O)-COOEt$   
 Les 2 carbanions sont:

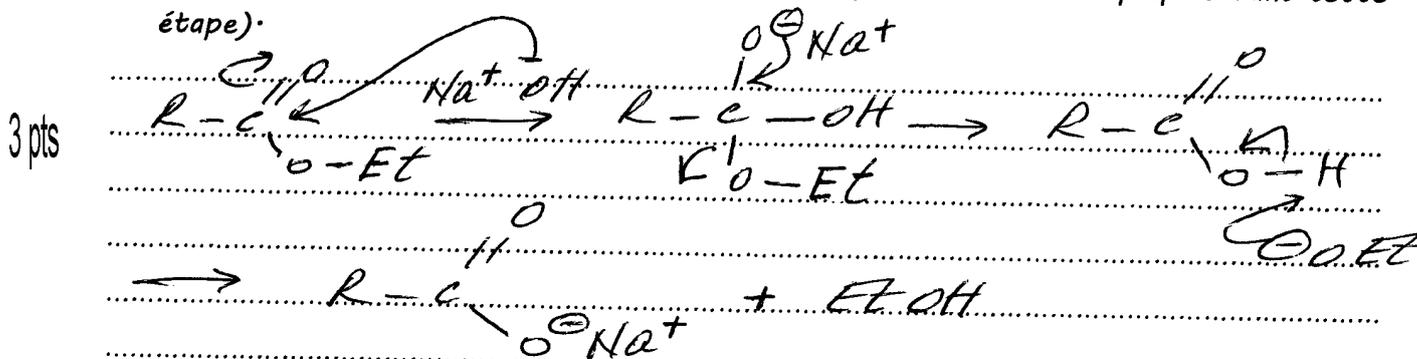
2pts  
 [2]:  $R-CH_2-\overset{\ominus}{C}(H)-C(=O)-COOEt$  stabilisé par les 2 effets attracteurs-M  $\Rightarrow$  majoritaire

2pts  
 [2]':  $R-\overset{\ominus}{C}H-CH_2-C(=O)-COOEt$  stabilisé uniquement par un seul effet-M  $\Rightarrow$  minoritaire

2) Passage de 2 à 3 : de quel type de réaction s'agit-il ?

1pt  
 substitution nucléophile

3) Donner la structure de 4 et écrire le mécanisme de sa formation (adopter une simplification d'écriture ne faisant apparaître que la fonction impliquée dans cette étape).



Donner la structure du produit éliminé 6 et préciser la nature de la réaction

1pt  
 $CO_2$ , c'est une réaction de décarboxylation

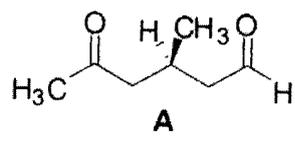
1 pt Préciser le nom de la fonction "cycle-oxygéné" présente dans le composé 5.  
..... acétal cyclique .....

4) Passage de 5 à 7. De quel type de réaction s'agit-il ?

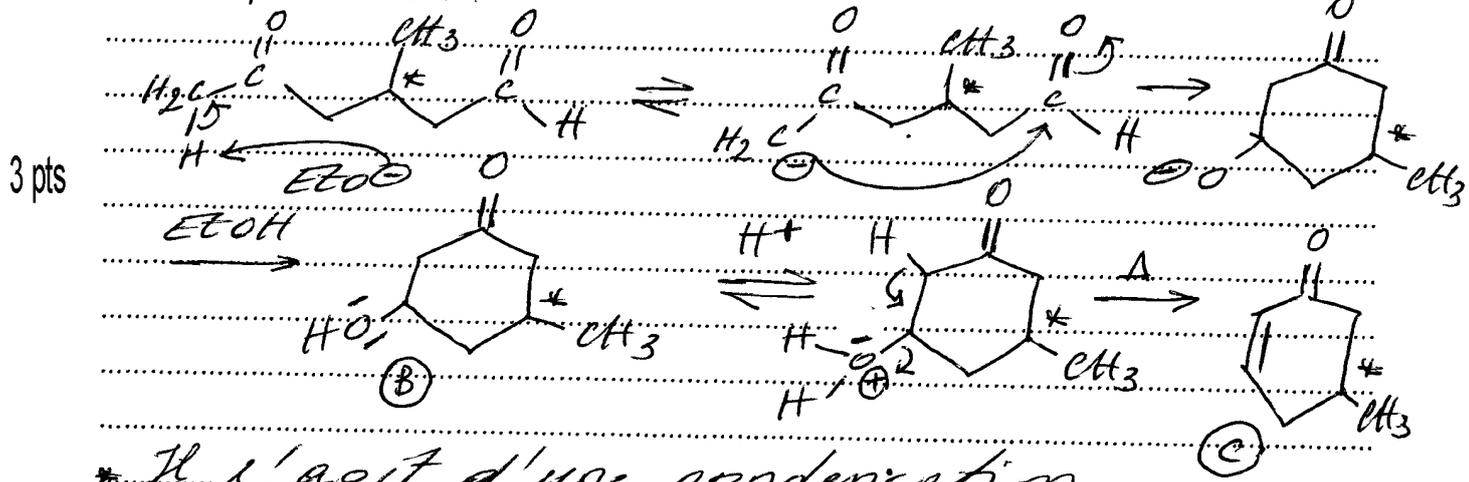
1 pt ..... hydrolyse acide de l'acétal: déprotection  
..... du carbonyle aldéhyde .....

Exercice II : Réactivité des composés carbonylés

Soit la molécule A



1. En milieu basique (EtO-Na<sup>+</sup>), le composé A conduit à la formation du dérivé cyclique B puis au composé C après chauffage en milieu acide. Détailler le mécanisme des 2 étapes menant à C.



\* Il s'agit d'une condensation mixte intramoléculaire.

\* C: cétone  $\alpha, \beta$ -éthylénique

2. Rappeler, sans donner les mécanismes, la réactivité d'une molécule de type C vis-à-vis d'un organomagnésien

R<sub>1</sub>MgX réagit avec C selon :

- 1 pt
- addition-1,2
  - addition-1,4

3. En présence de bromure de méthylmagnésium, quel(s) produit(s) obtient-on ?

