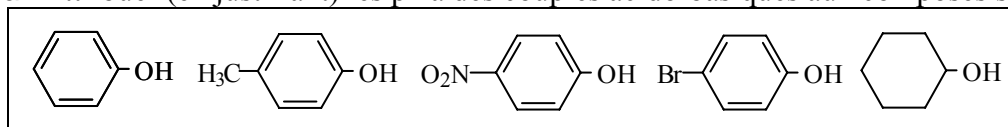


PHÉNOLS

1-Quelques propriétés des phénols

a- Attribuer (en justifiant) les pKa des couples acido-basiques aux composés suivants :



pKa : 7.15 9.26 9.90 10.26 18.00

b- Indiquer les sites préférentiels de substitution électrophile aromatique par l'électrophile noté Y sur les composés suivants :

- phénol
- paranitrophénol
- parabromophénol
- orthocyanophénol

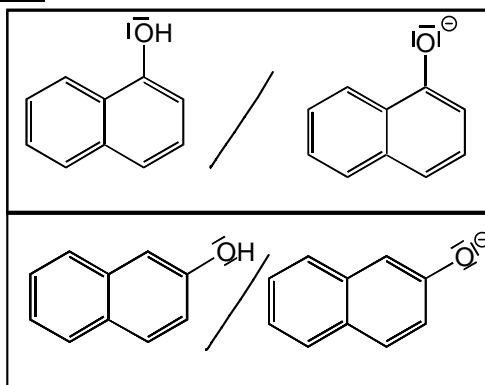
en justifiant votre réponse.

2-Acidité des phénols

On donne dans le tableau ci-dessous les pKa de phénols substitués en méta ou en para par d'autres groupements. Commenter ces valeurs sachant que le pKa du phénol est de 9.89.

R	CH ₃	Br	NO ₂
position méta	10.09	8.87	8.39
position para	10.26	9.26	7.15

3-L' α -naphtol et le β -naphtol sont des acides.



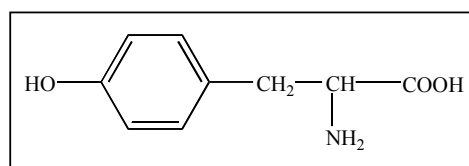
L' α -naphtolate possède 10 formes mésomères alors que le β -naphtolate en possède 9. Attribuer les deux Ka : $1,40 \cdot 10^{-10}$ et $1,17 \cdot 10^{-10}$ aux deux naphtols.

4-La tyrosine

La tyrosine est un acide α -aminé dont les pKa sont : 2,1 ; 9,1 ; 10,1.

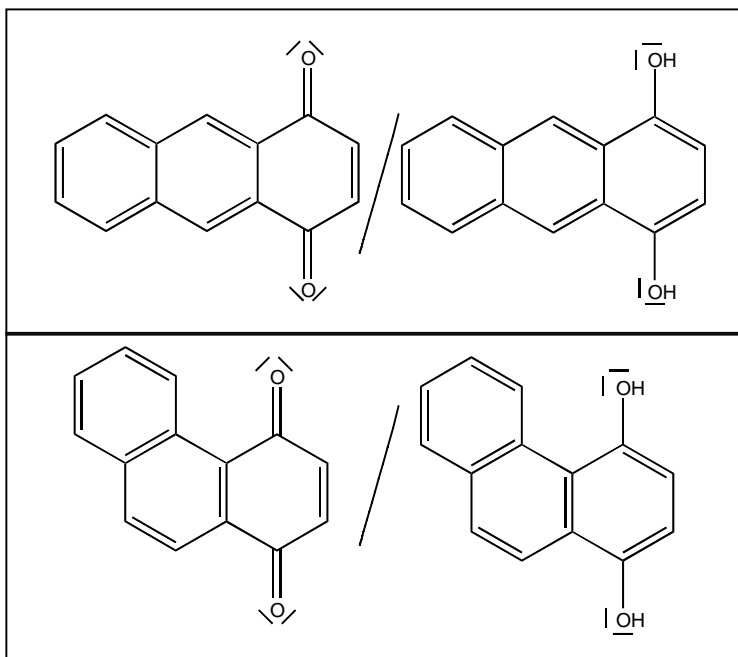
Écrire les différentes formes mésomères mettant en jeu le groupe OH et le noyau benzénique.

Expliquer pourquoi le pKa du groupe OH est 10,9 alors que celui de l'éthanol est de 16.



5-Oxydo-réduction

On considère les couples redox à partir de la 1,4-anthraquinone et de la 1,4-phénanthrènequinone :



Chacune des formes quinones ont 3 formes mésomères ; les formes réduites ont respectivement 4 et 5 formes mésomères.

Attribuer à chaque couple les valeurs de potentiel standard : 0,401V et 0,523V.

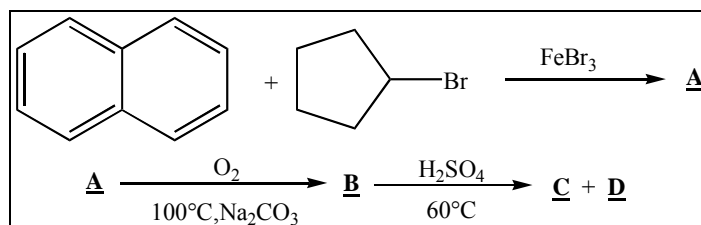
6-Réactions du phénol

Préciser les réactions, ou l'absence de réaction, du phénol avec les réactifs suivants :

- | | |
|--|---|
| 1- HC(aq) ; | NaOH (aq) ; |
| 2- HNO ₃ concentré | 8- H ₂ SO ₄ concentré |
| 3- H ₂ , Ni, 150°C, 15 bar ; | 9- CH ₃ Br, AlCl ₃ ; |
| 4- CH ₃ -CH ₂ -MgBr ; | 10- Br ₂ ; |
| 5- Chlorure d'éthanoyle ; | 11- Na ₂ CO ₃ (aq) |
| 6- Chlorure d'éthanoyle et AlCl ₃ , | 12- NaHCO ₃ (aq) |
| 7- Na ; | 13- Ce ⁴⁺ . |

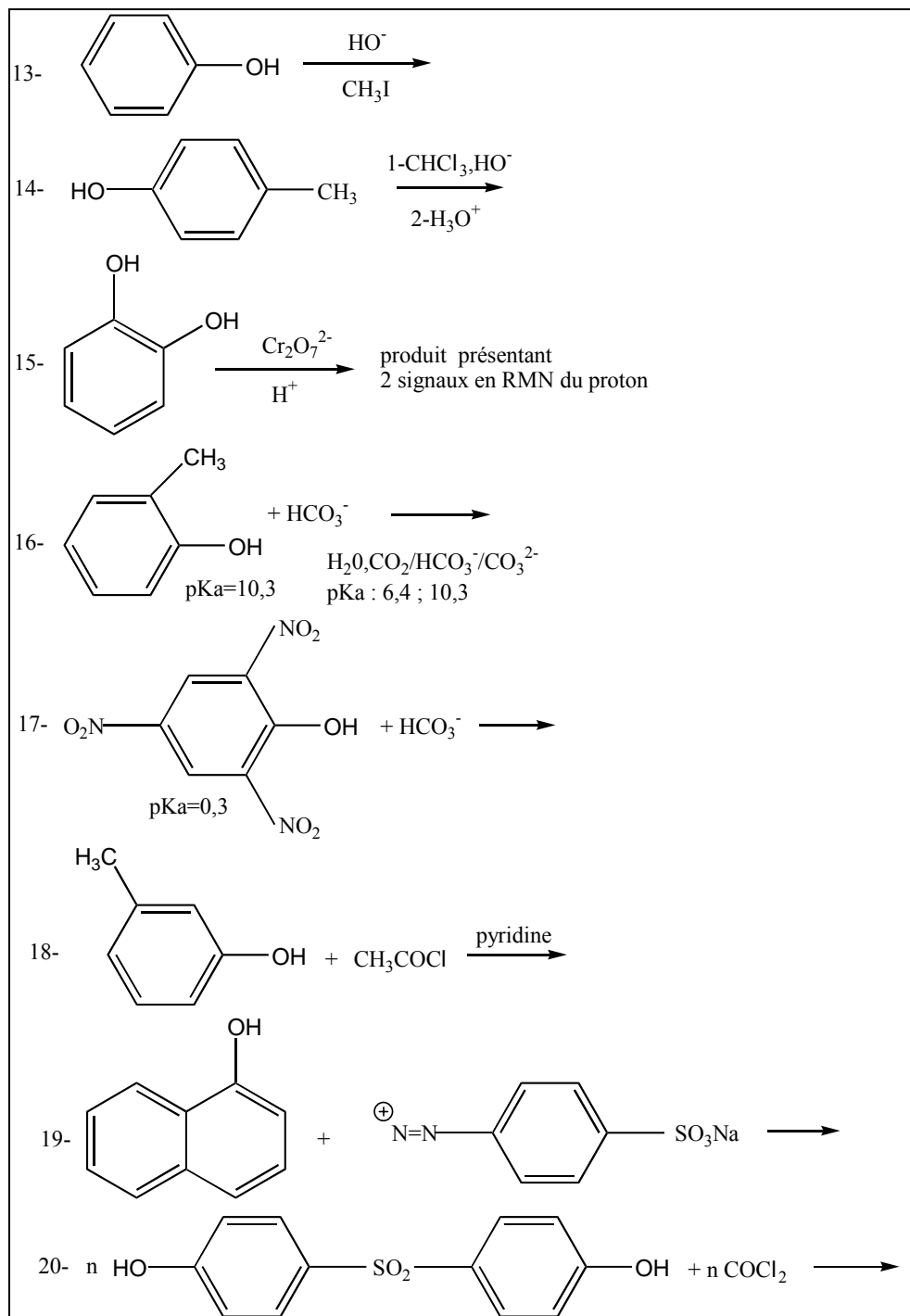
7-Synthèse d'un phénol

Compléter :



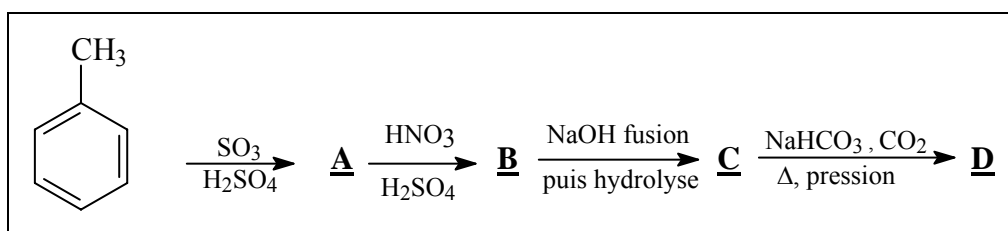
8-Réactions diverses

Préciser la réaction, ou l'absence de réactions, et le(s) produit(s) obtenu(s) dans les cas suivants :



9-Synthèse d'un phénol

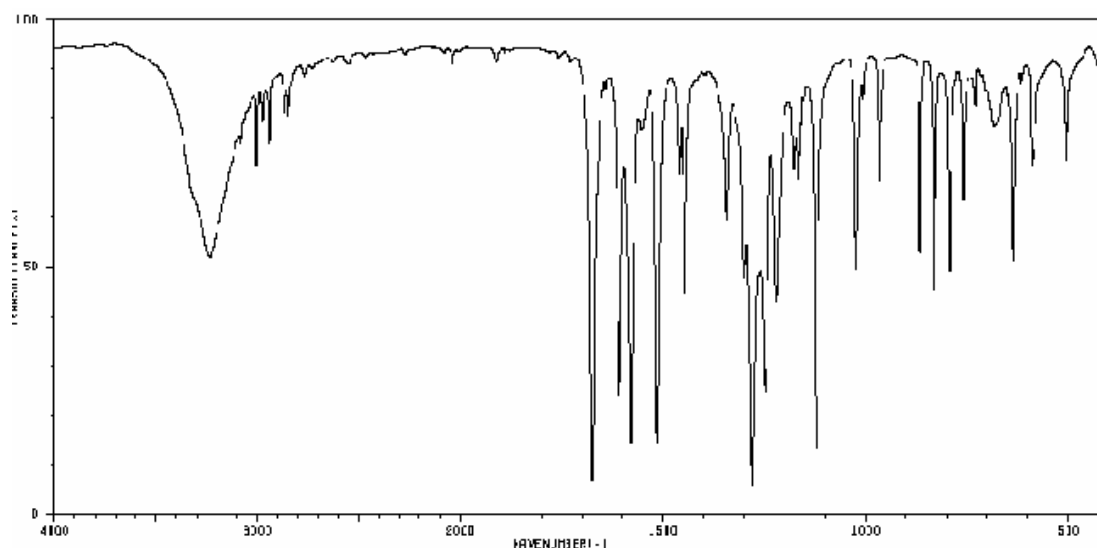
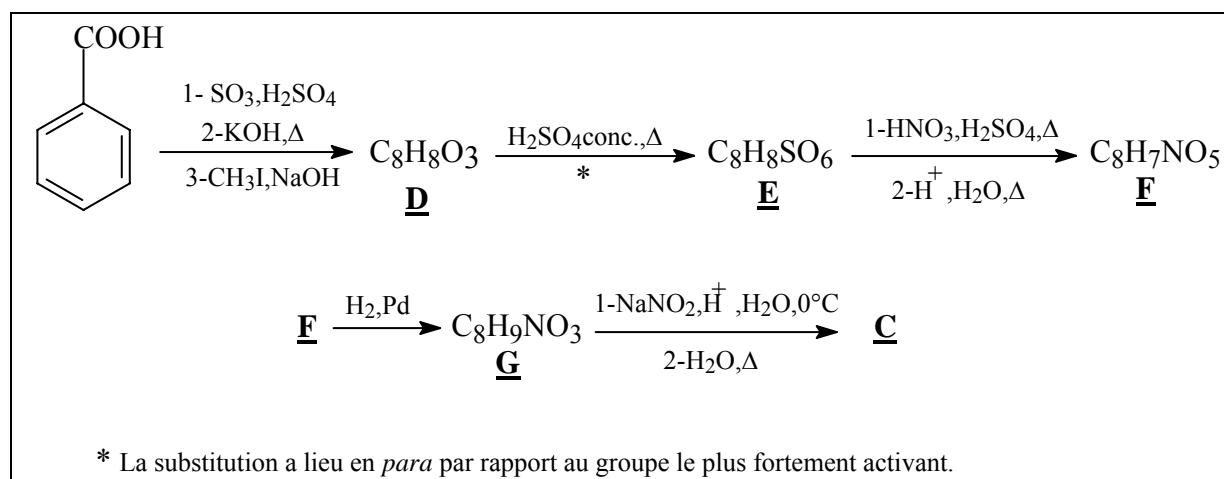
Compléter la suite de réactions (sans aucun mécanisme) en donnant les formules développées de **A**, **B**, **C** et **D**.

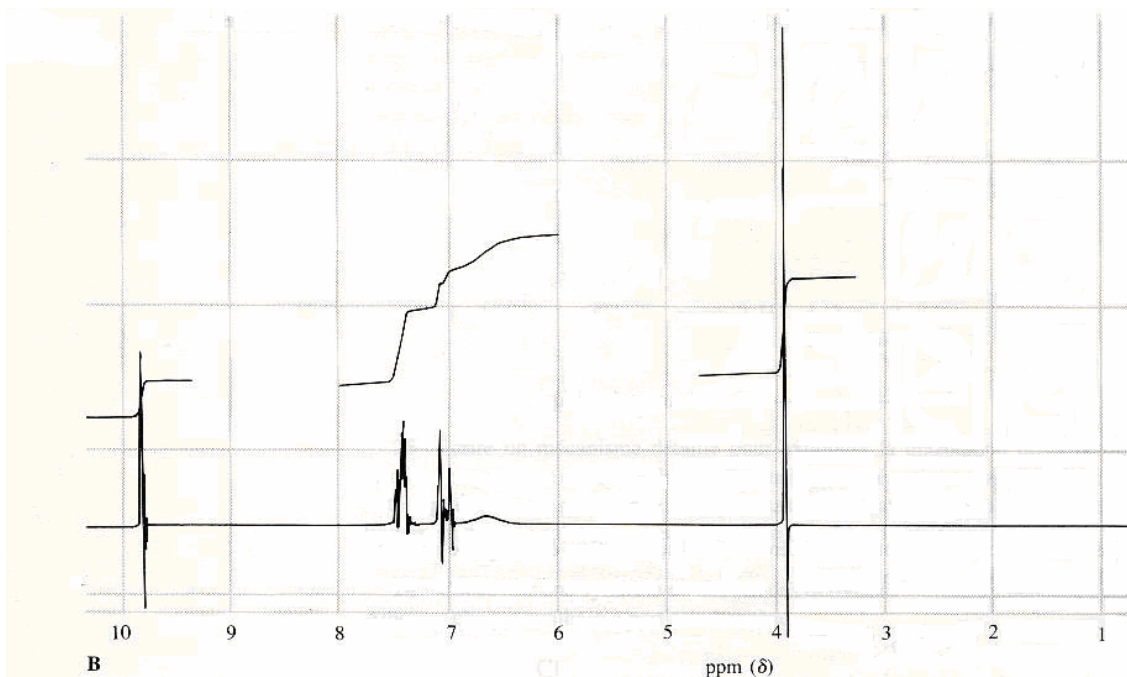


10-Identification d'un phénol

Un composé **B**, dont la formule brute est $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, présente les spectres RMN du proton et IR ci-dessous

Si **B** est traité par Ag_2O , on obtient le composé **C**, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, qui peut être synthétisé indépendamment à partir d'acide benzoïque comme suit :

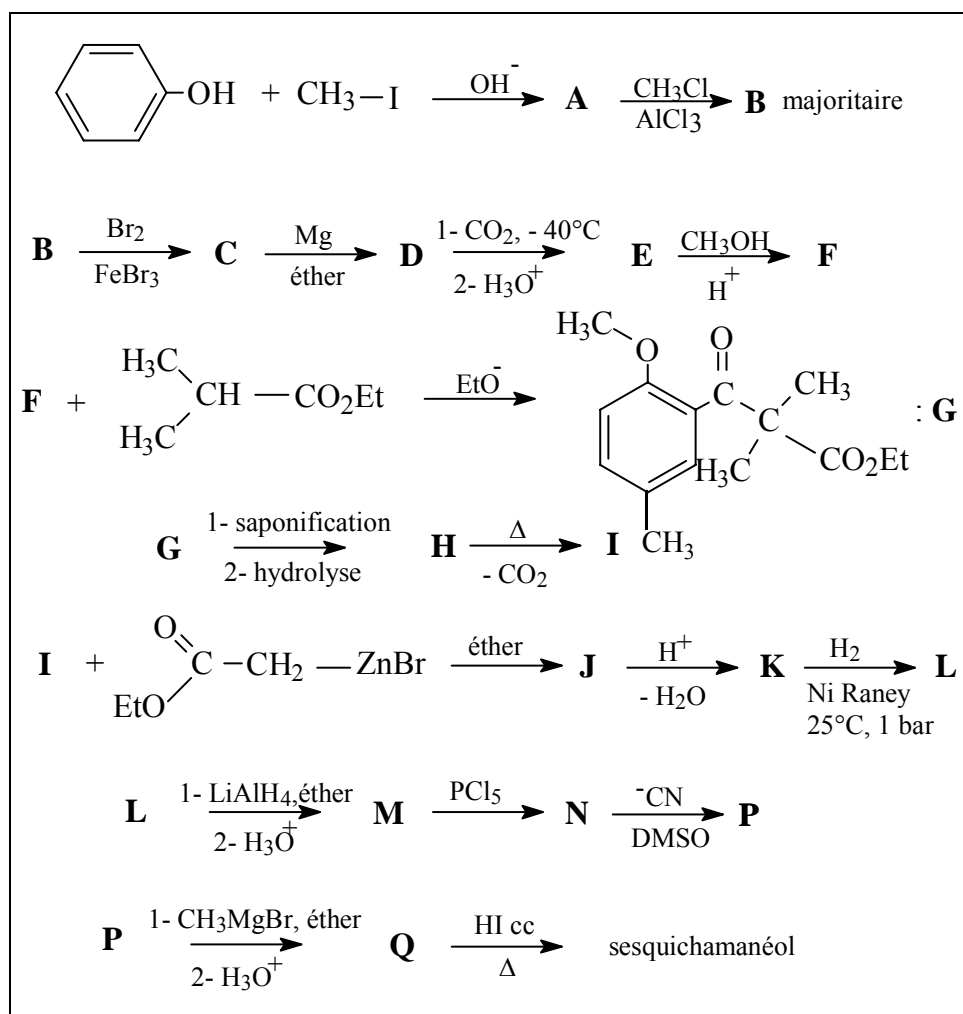




11-Le sesquichamanéol

On demande d'identifier les produits représentés par une lettre et intervenant dans la synthèse ci-contre.

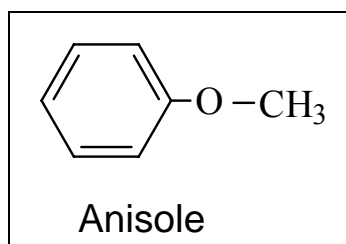
Proposer un mécanisme pour le passage de **F** à **G**.



12-Structure de l'hordénine

On veut déterminer la structure de l'hordénine, alcaloïde de l'orge.

Première partie :



L'anisole est traité par du dibrome en présence de FeBr_3 . Il se forme deux composés isomères **A** et **A'**.

L'un des isomères, **A**, est ensuite traité par du magnésium en tournures dans l'éther anhydre et après réaction on fait barboter dans la solution un courant de dioxyde de carbone à basse température. L'hydrolyse acide conduit à **B** de formule $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

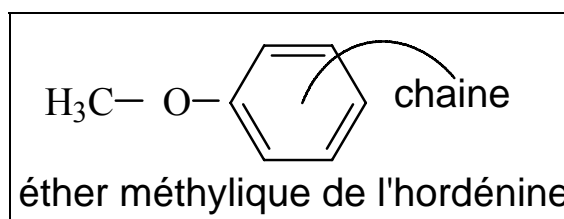
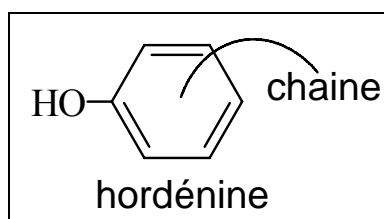
L'action de l'acide nitrique concentré, en présence d'acide sulfurique concentré, sur **B** ne donne qu'un seul dérivé mononitré **C** de formule $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$.

Montrer sur des schémas réactionnels représentant la suite des transformations effectuées, que cette dernière observation fixe la structure de **B** et par conséquent celles de **A** et **A'**.

Deuxième partie :

L'hordénine est un phénol avec une chaîne latérale.

On veut déterminer la nature de la chaîne et sa position.



Lorsque l'éther méthylique de l'hordénine, **D**, de formule $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$, est traité par de l'iodure de méthyle en excès, on obtient un dérivé cristallisé **E** de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONI}$.

E traité par l'hydroxyde d'argent puis chauffé en présence de potasse donne lieu à la formation d'iodure d'argent AgI , de triméthylamine et d'un composé **F** de formule $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.

F additionne facilement une molécule de dibrome.

Q1 : Quel est le produit obtenu lors de la réaction d'une amine avec de l'iodure de méthyle en excès ?

Rappeler la particularité de l'élimination d'Hofmann sur un ammonium quaternaire.

Q2 : Quels enseignements peut-on tirer des réactions précédentes ?

F donne **B** lorsqu'on le soumet à l'action d'une solution concentrée et chaude de permanganate de potassium.

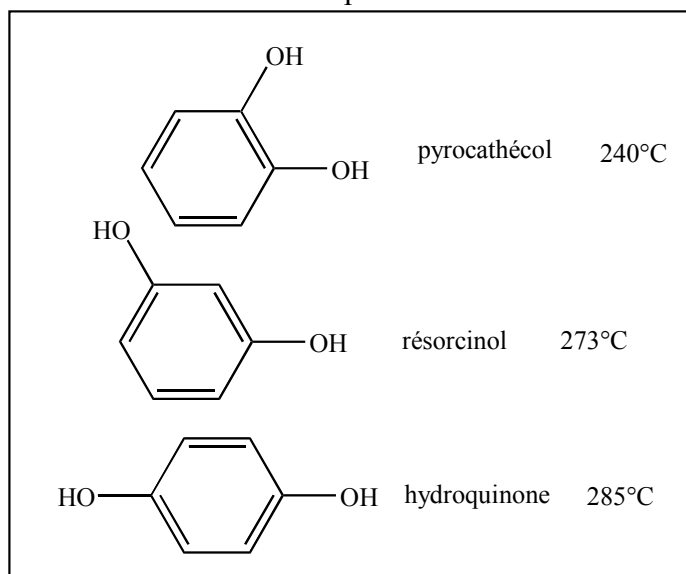
Q3 : Montrer que ce renseignement permet de donner la structure de **F**. Donner alors les deux formules possibles pour l'hordénine.

L'hordénine est un composé indédoubleable en inverses optiques.

Q4 : Donner la formule exacte de l'hordénine.

13-Températures d'ébullition

On relève dans les tables de constantes les températures d'ébullition suivantes :



Proposer une interprétation pour les différentes températures observées.

14-Spectroscopie :

Donner la structure du produit dont les spectres sont ci-dessous.

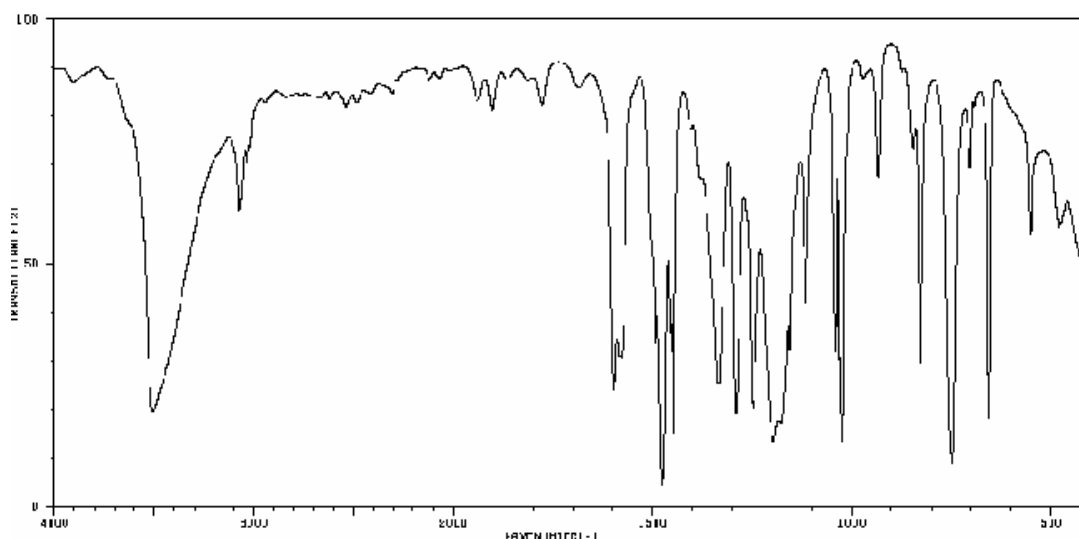
Indiquer à chaque fois ce que vous apporte chaque spectre.

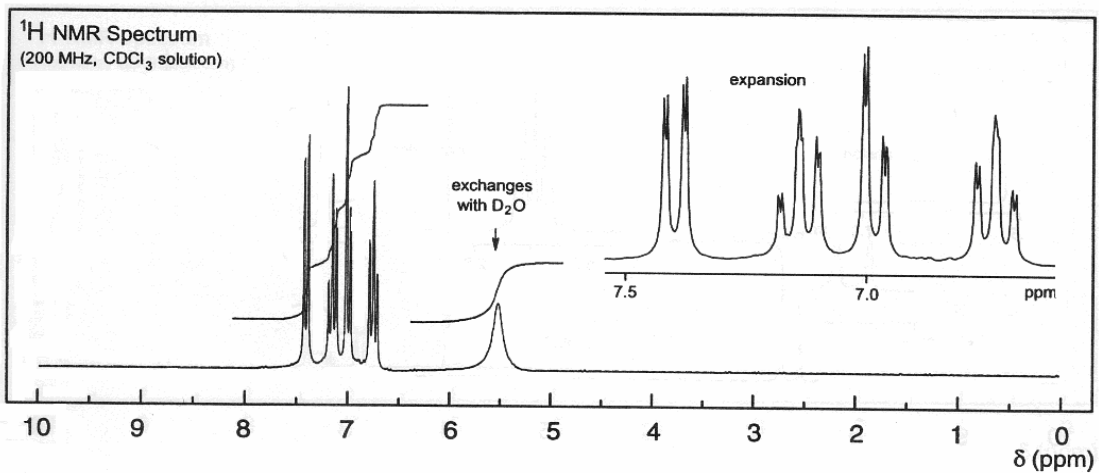
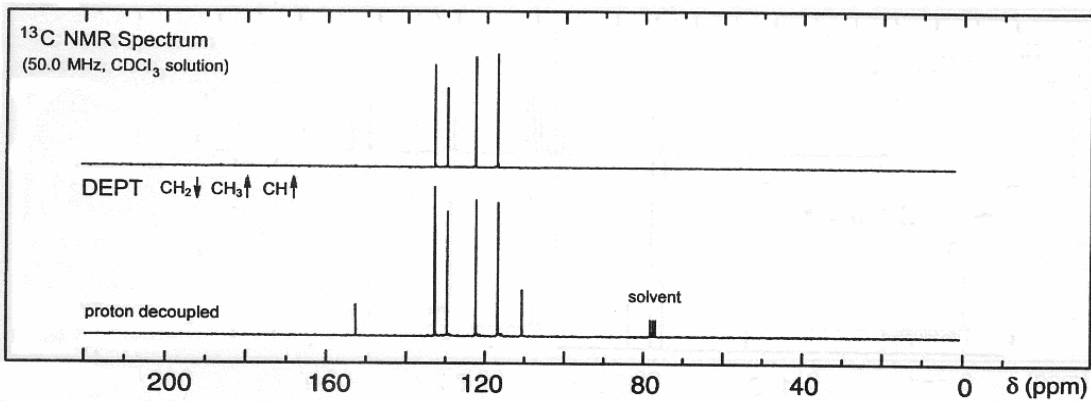
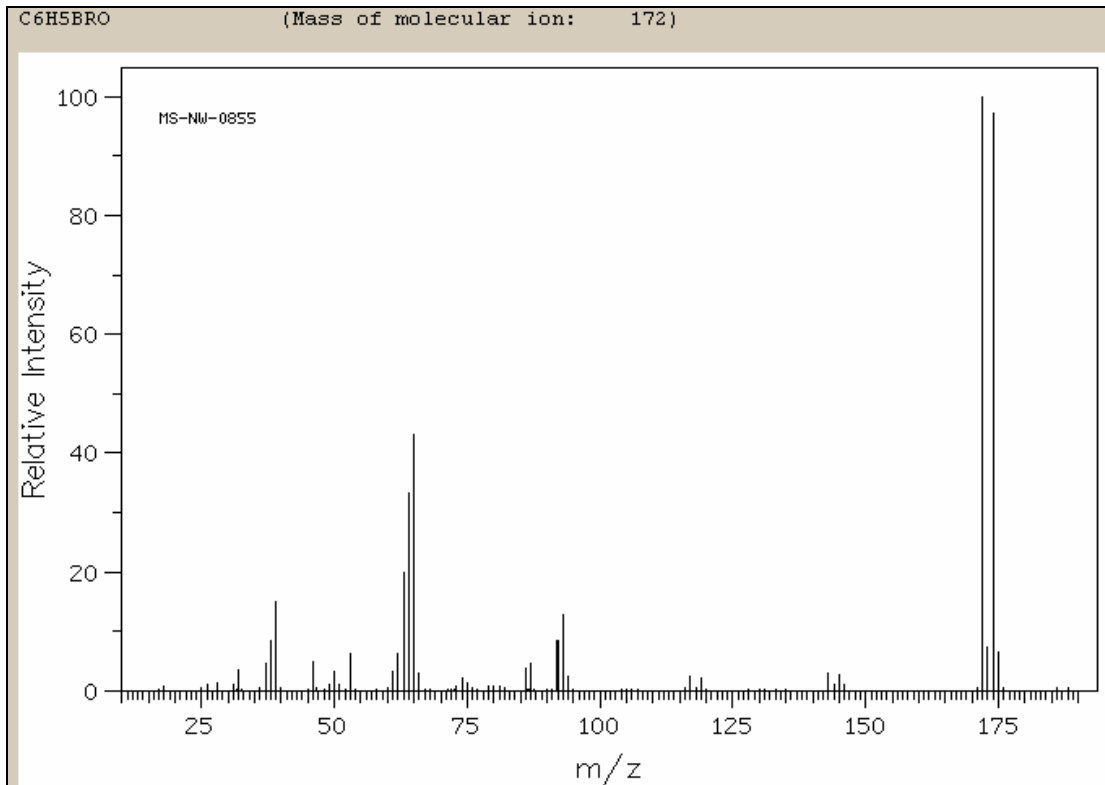
On indiquera en particulier sous forme de tableau l'origine des signaux en RMN du ^1H et du ^{13}C , en explicitant au mieux les multiplicités.

Données : RMN du ^{13}C .

Incréments des carbones aromatiques de benzène monosubstitués en ppm par rapport à la valeur de référence : $\delta = 128.5$ ppm

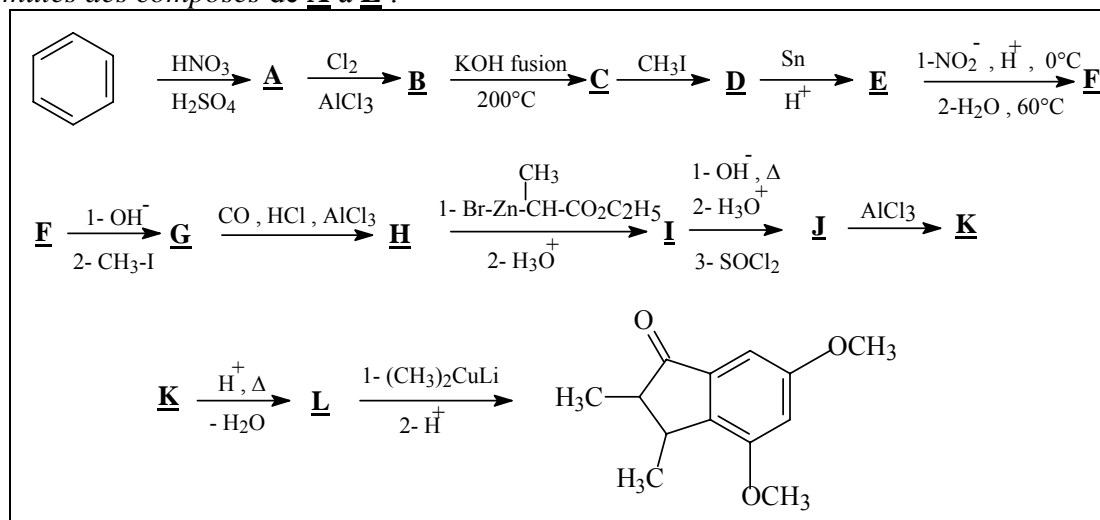
substituant	C ₁ (site de liaison)	C ₂	C ₃	C ₄
O-H	+ 26.6	- 12.7	+ 1.6	- 7.3
Br	- 5.4	+ 3.4	+ 2.2	- 1.0





15-Formation de cycles (par l'intermédiaire d'un phénol)

Formules des composés de **A** à **L** :



16-Le Chavibétol

Le chavibétol, **A**, C₁₀H₁₂O₂, se rencontre dans les feuilles de bétel.

Il est soluble dans les solutions aqueuses diluées d'hydroxyde de sodium, mais pas dans celles d'hydrogénocarbonate de sodium.

Traité par l'iodure de méthyle en milieu basique, **A** conduit à **B** : C₁₁H₁₄O₂.

L'action de l'acide iodhydrique à chaud sur une mole de **A** fournit une mole d'iodure de méthyle et un produit **C** : C₉H₁₀O₂.

Une mole de **C**, traitée par un excès d'iodure de méthyl magnésium, libère deux moles de méthane.

A, chauffé avec une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium, donne un composé **D**, isomère de **A**, et possédant le même squelette carboné.

Le composé **B** est insoluble dans les solutions basiques diluées ; il décolore rapidement les solutions de permanganate de potassium dans l'acétone et de dibrome dans le tétrachlorure de carbone.

Le traitement de **B** par une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium à chaud donne lieu à la formation d'un composé **E**, isomère de **B** et de même squelette carboné.

L'ozonolyse de **D** conduit à un isomère du vanillal (4-hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde).

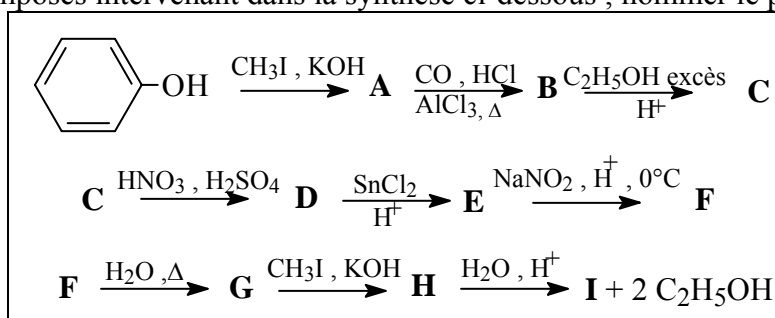
L'ozonolyse de **E** conduit à un composé identique à celui qui résulte du traitement du vanillal par l'iodure de méthyle en milieu basique.

Questions :

- ✓ Détailler les réactions précédentes en précisant toutes les informations qu'elles apportent.
- ✓ Donner les formules des composés **B**, **C**, **D** et **E**.
- ✓ Donner la formule et le nom en nomenclature systématique de **A**.

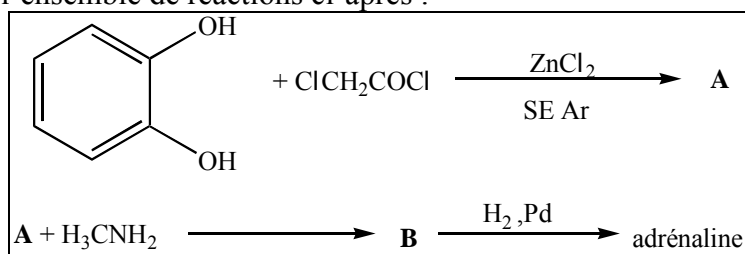
17-Synthèse à partir d'un phénol

Identifier les composés intervenant dans la synthèse ci-dessous ; nommer le produit final.



18-Synthèse de l'adrénaline

L'adrénaline de formule brute C₉H₁₃O₃N a été la première hormone isolée dont la synthèse a été réalisée selon l'ensemble de réactions ci-après :



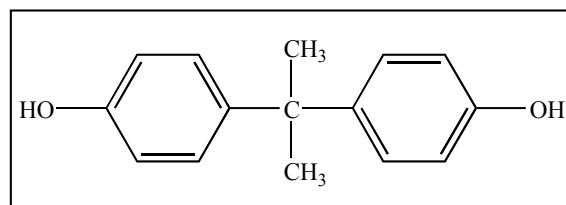
Justifier la formation de **A**.

Sachant que **B** présente en I.R. une bande d'absorption faible vers 3300 cm⁻¹, identifier la fonction présente dans **B**.

Donner la structure de l'adrénaline. La molécule présente-t-elle des stéréoisomères ? Si oui, combien ? Les représenter en indiquant leur configuration.

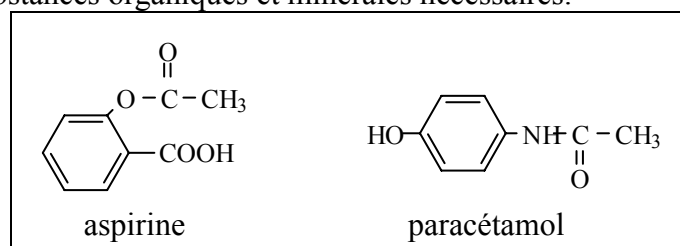
19-Synthèse du bisphénol A

Elle est réalisée par action de la propanone et du phénol en milieu acide. Proposer un mécanisme.



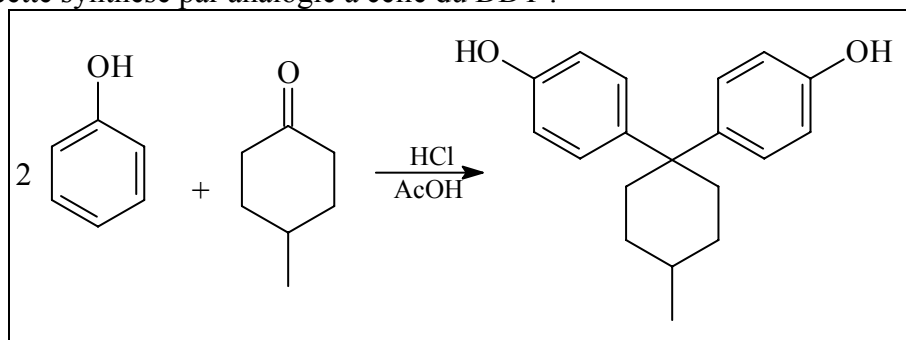
20-Applications du phénol

Proposer une suite de réactions permettant de synthétiser l'aspirine et le paracétamol à partir du phénol et des substances organiques et minérales nécessaires.



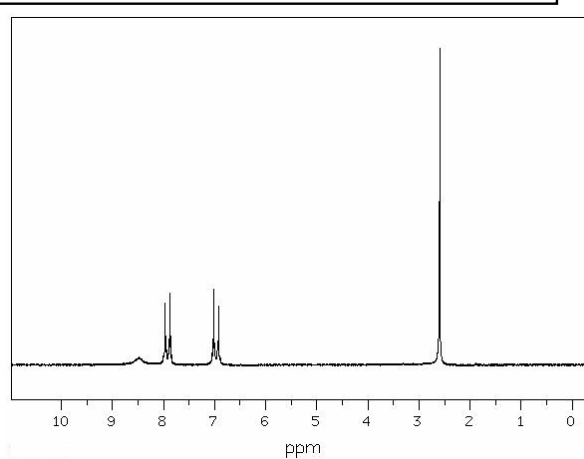
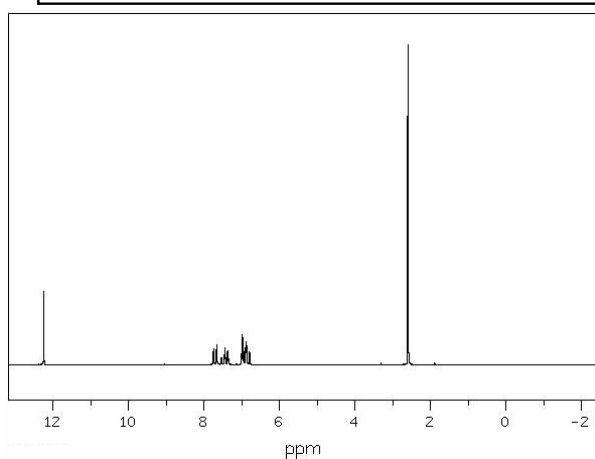
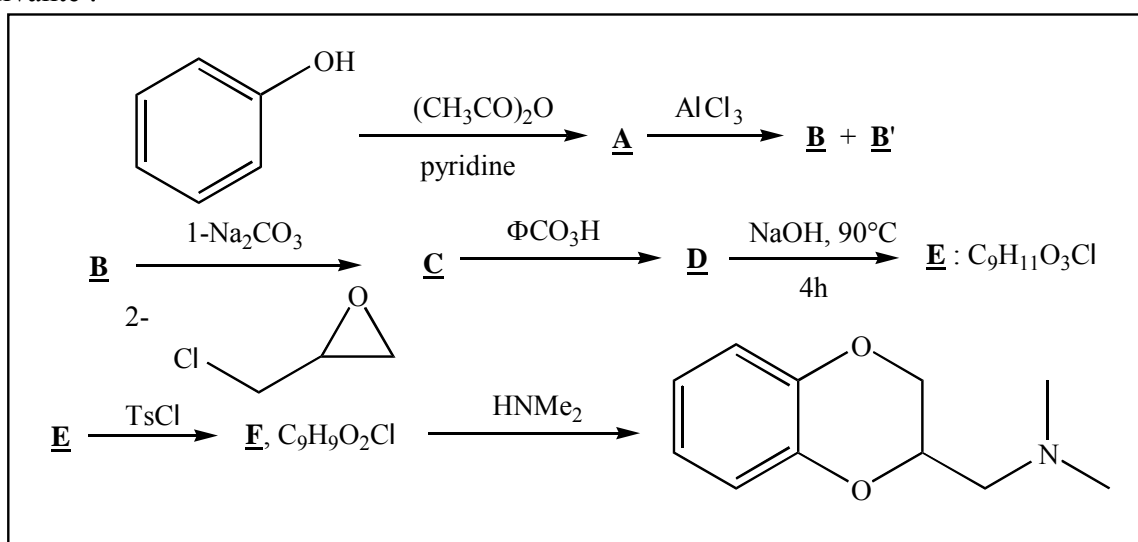
21-Phénol

Expliquer cette synthèse par analogie à celle du DDT :



22-Synthèse avec transposition de Fries

Donner les formules développées des composés représentés par des lettres dans la synthèse suivante :

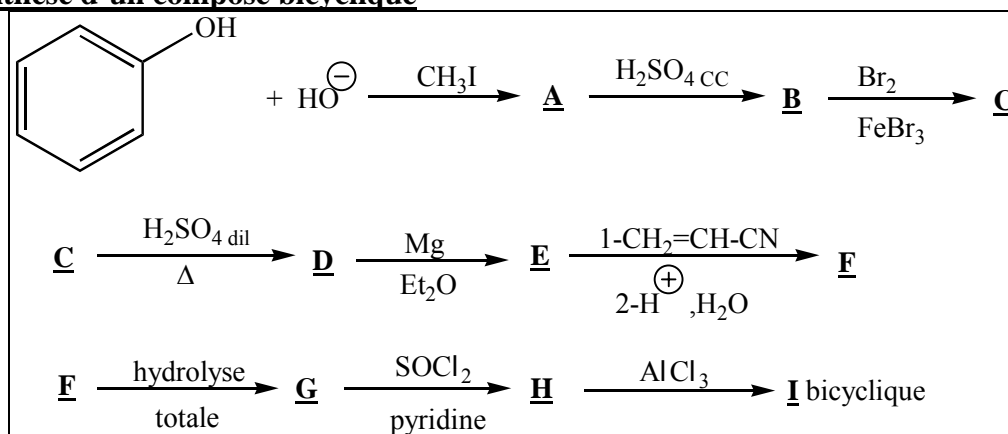


Spectre RMN du proton de **B**

Spectre RMN du proton de **B'**

- **B** et **B'** résultent d'une transposition (transposition de Fries).
- $\phi\text{CO}_3\text{H}$ oxyde une cétone RCOAr en ester RCOOAr .

23-Synthèse d'un composé bicyclique



24-Synthèse de l'olivétol

L'olivétol est un intermédiaire dans la synthèse du tétrahydrocannabinol, constituant actif du haschich. On peut le synthétiser de la façon suivante.

L'acide benzoïque réagit à chaud avec un oléum. Le produit **A** obtenu, traité par la soude fondue puis par l'eau acidulée conduit à **B**, qui donne **C** après action de l'iodométhane en milieu basique, puis d'eau acidulée.

C a pour masse molaire relative 182 et pour composition massique en carbone et hydrogène respectivement 59,3% et 5,5%.

C est estérifié par l'éthanol puis réagit avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium suivit d'une hydrolyse pour conduire à **D**. On traite ce dernier par le chlorure de thionyle dans la pyridine pour obtenir **E**. Le produit **F** de la réaction de **E** avec le magnésium dans l'éther anhydre est traité par le 1-iodobutane pour conduire à **G**.

L'acide bromhydrique réagit à chaud avec **G** qui est transformé en olivétol **H**.

Donner la structure des produits de **A** à **H**.

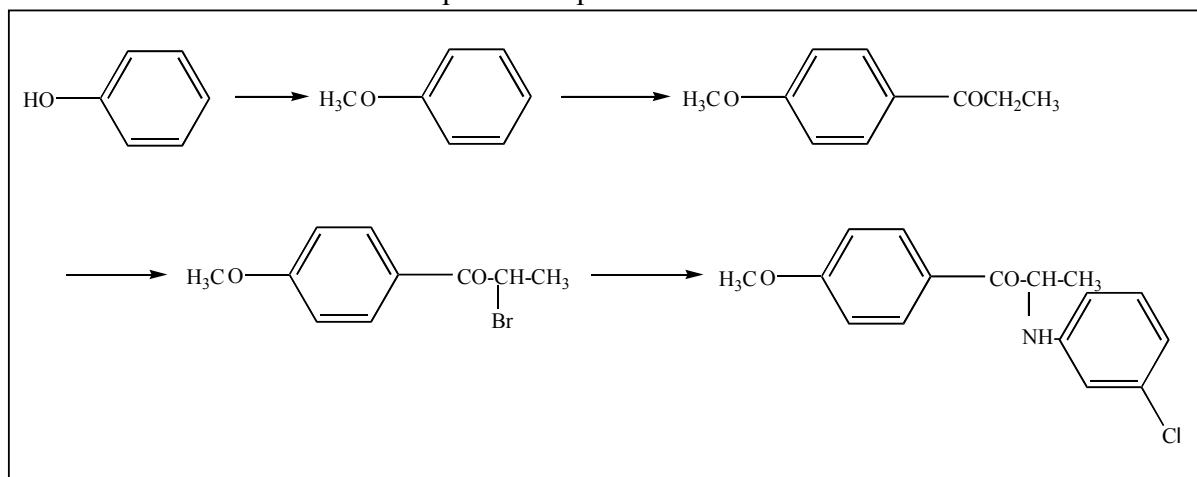
25-Synthèse de l'anéthole

L'anéthole est un produit naturel qui donne le goût d'anis au pastis. La France importe la quasi-totalité de ses besoins de Chine. Sa préparation chimique peut être décrite à partir des réactions ci après.

- 1-1- L'action d'une solution aqueuse de soude sur le phénol conduit à un composé **A** sur lequel réagit le bromométhane pour conduire au composé **B**. Formules de **A** et **B** ?
- 1-2- L'acide propanoïque réagit avec le chlorure de thionyle pour donner le produit **C** ainsi qu'un dégagement gazeux. Formule de **C** ?
- 1-3- La réaction de **B** avec **C** en présence de chlorure d'aluminium conduit à deux isomères **D** et **E** dont l'un, **D**, est prépondérant. Formules de **D** et **E** ?
- 1-4- On sépare **D** de **E** et on fait réagir **D** avec le tétrahydroaluminat de lithium suivit d'une hydrolyse acide. On obtient un composé **F** qui, par déshydratation, conduit à l'anéthole **G**. Formules de **F** et **G** ?
- 2-1- On fait réagir directement sur le composé **B** du dibrome en présence de bromure d'aluminium. On obtient deux composés **H** et **I** dont l'un, **H**, est prépondérant. Formules de **H** et **I** ?
- 2-2- Si l'on traite le composé **H** avec du magnésium dans l'éther anhydre on obtient un composé **J** sur lequel on fait réagir le bromure d'allyle. Le composé **K** obtenu, chauffé en milieu acide, conduit à l'anéthole **G**. Formules de **J**, **K** et **G**.

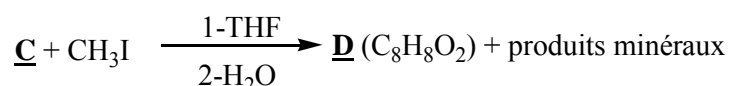
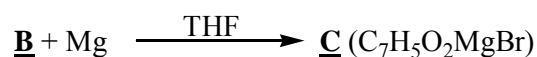
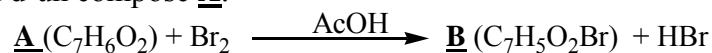
26-Synthèse d'un amino-alcool

Donner les réactifs et conditions opératoires pour effectuer chacune des réactions suivantes :



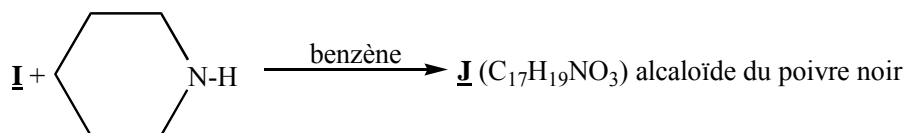
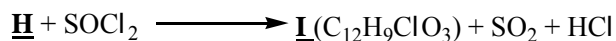
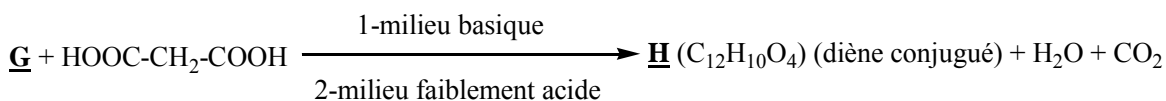
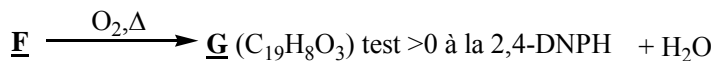
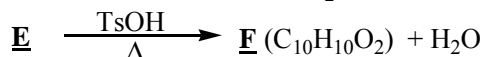
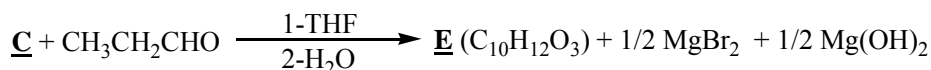
27-L'alcaloïde du poivre noir (synthèse par l'intermédiaire d'un phénol)

1- Identification d'un composé **A**.



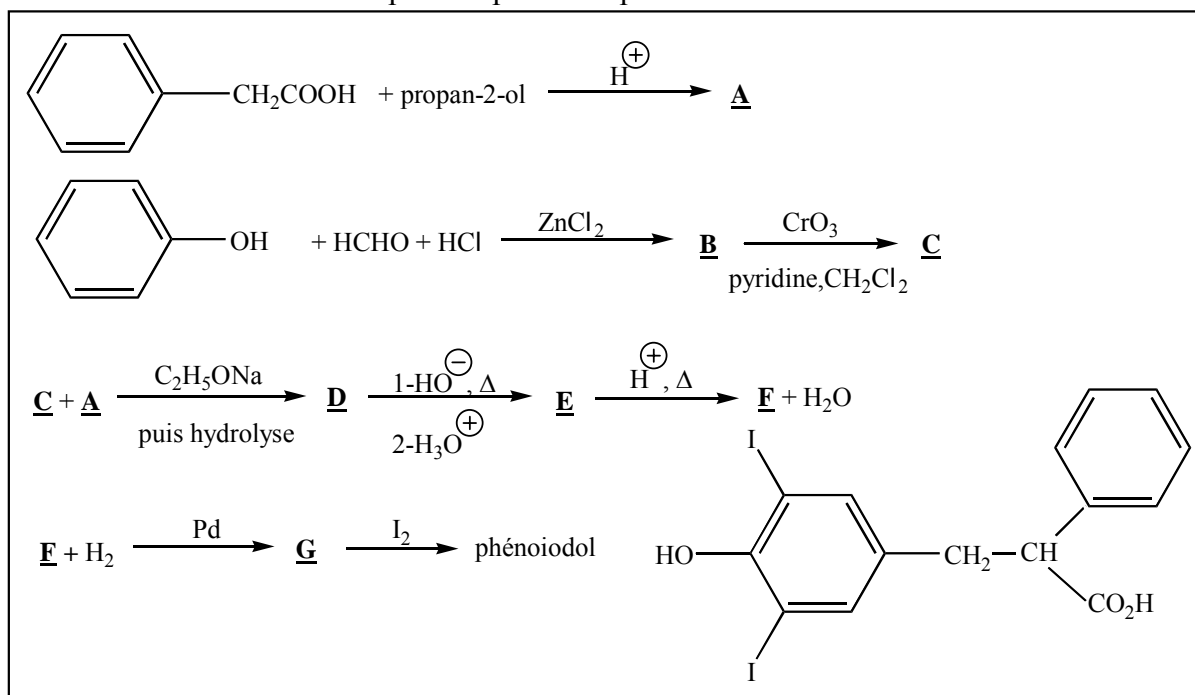
D hydrolysé en milieu acide donne comme produit organique le 4-méthyl-1,2-dihydroxybenzène. Comment préparer **A** à partir du 1,2-dihydroxybenzène ?

2- Synthèse :



28-Le Phénoïdol

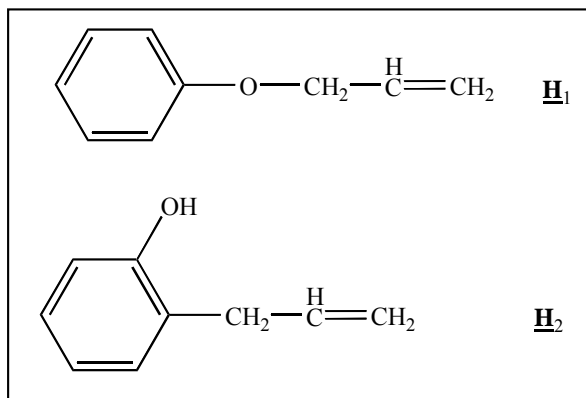
Donner les structures des composés représentés par des lettres :



29-C et O-alkylation

Le phénol en solution aqueuse de soude donne l'espèce chimique **A**.

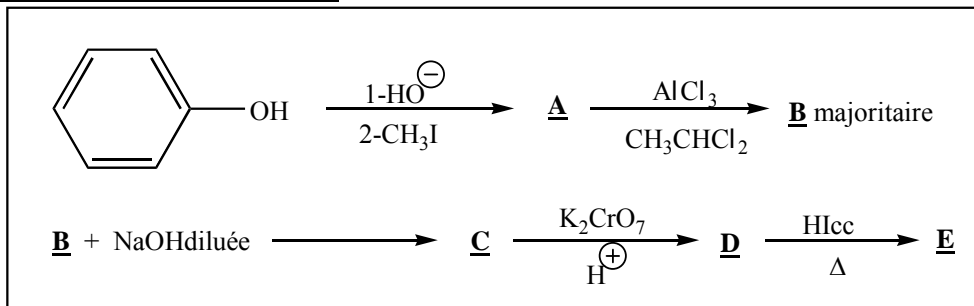
Le composé **A** réagit avec le bromure d'allyle BrCH_2-CH=CH_2 en formant les dérivés **H**₁ et **H**₂ :



Expliquer les réactions de formations de **H**₁ et **H**₂.

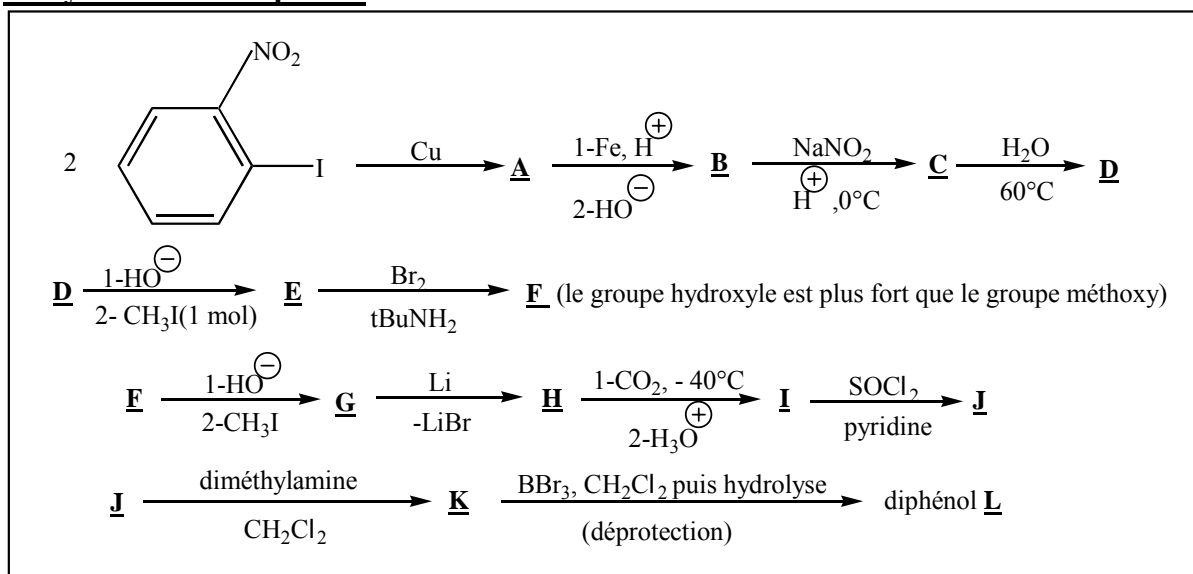
Si on chauffe **H**₁ vers 200°C, il se réarrange en formant **H**₂. On demande, en supposant le mécanisme intramoléculaire et cyclique, d'expliquer cette tautomérisation.

30-Synthèse à partir du phénol



Identifier les composés représentés par des lettres.

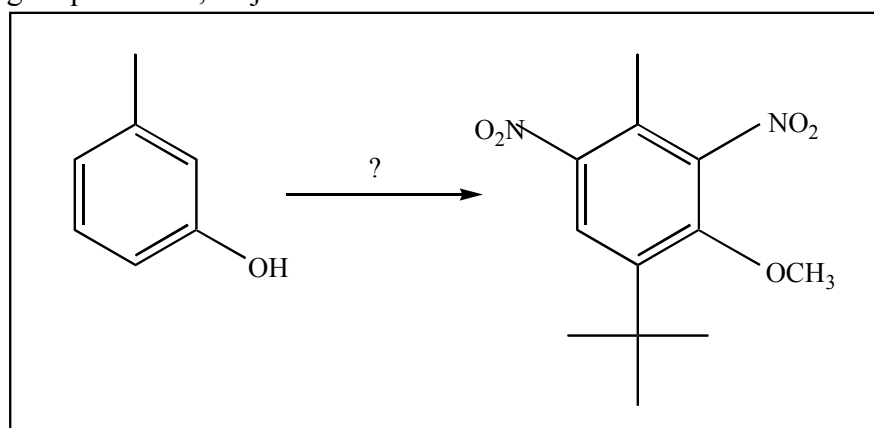
31-Synthèse d'un diphénol



Identifier les composés représentés par des lettres.

32-Synthèse d'un musc aromatique

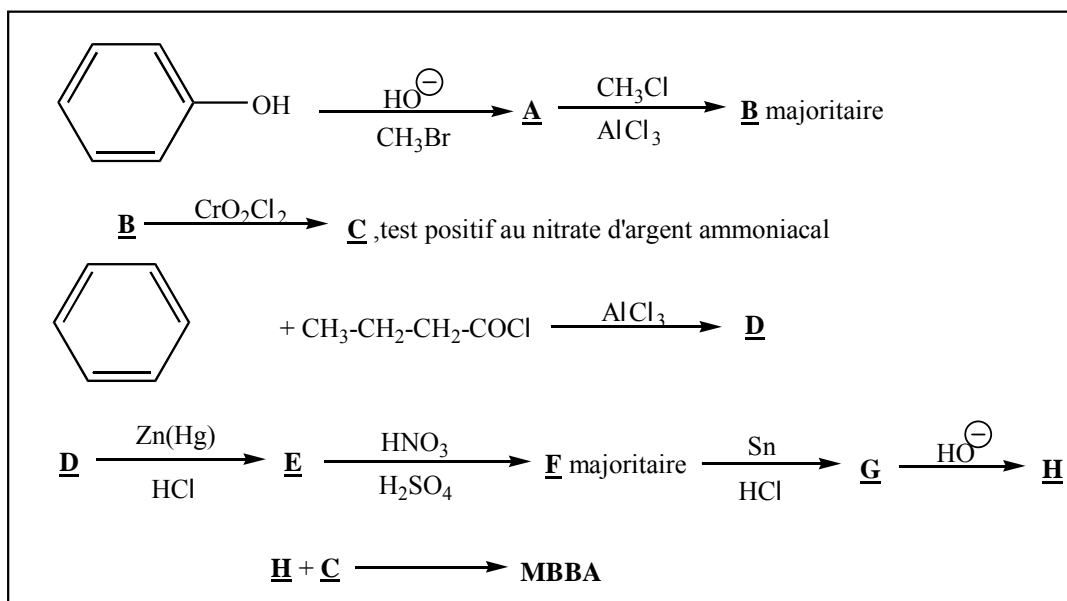
Proposer une synthèse multiétapes du « musc ambrette » à partir du métracrésol et de produits minéraux et organiques utiles, en justifiant votre démarche.



33-MBBA

On propose la synthèse d'un composé commercialisé sous le nom de MBBA et présentant les propriétés de cristaux liquides.

Identifier les composés représentés par des lettres et donner la formule du MBBA.

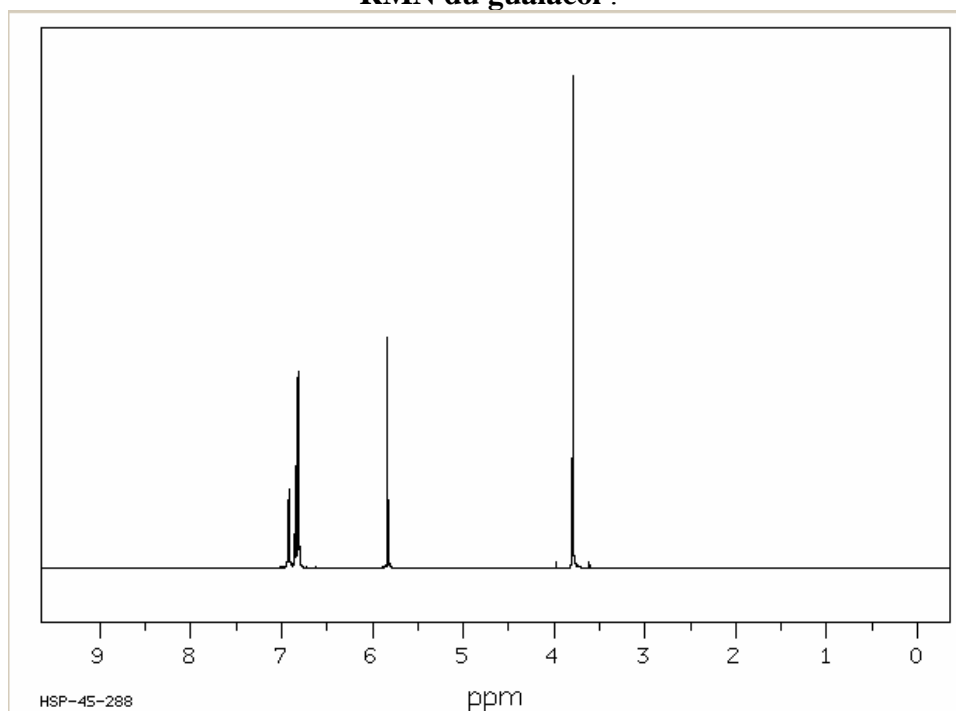


34-Guaiacol et vératrol

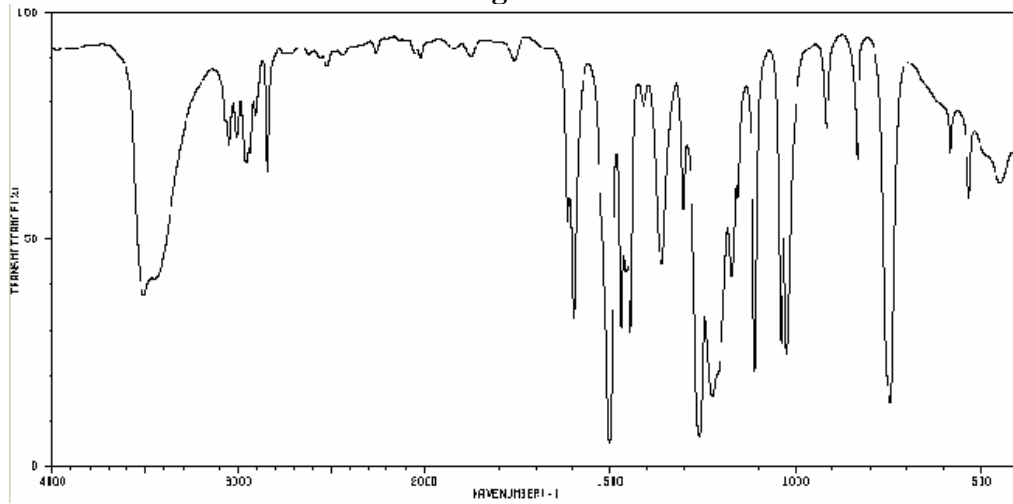
Le pyrocatecol (1,2-dihydroxybenzène) est traité par le chlorométhane en présence de soude. On obtient deux produits : le guaiacol, de formule moléculaire $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, et le vératrol, de formule moléculaire $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, dont les spectres RMN du proton et IR sont donnés ci-après.

Interpréter et comparer ces spectres en identifiant ces deux composés avec leurs formules semi-développées.

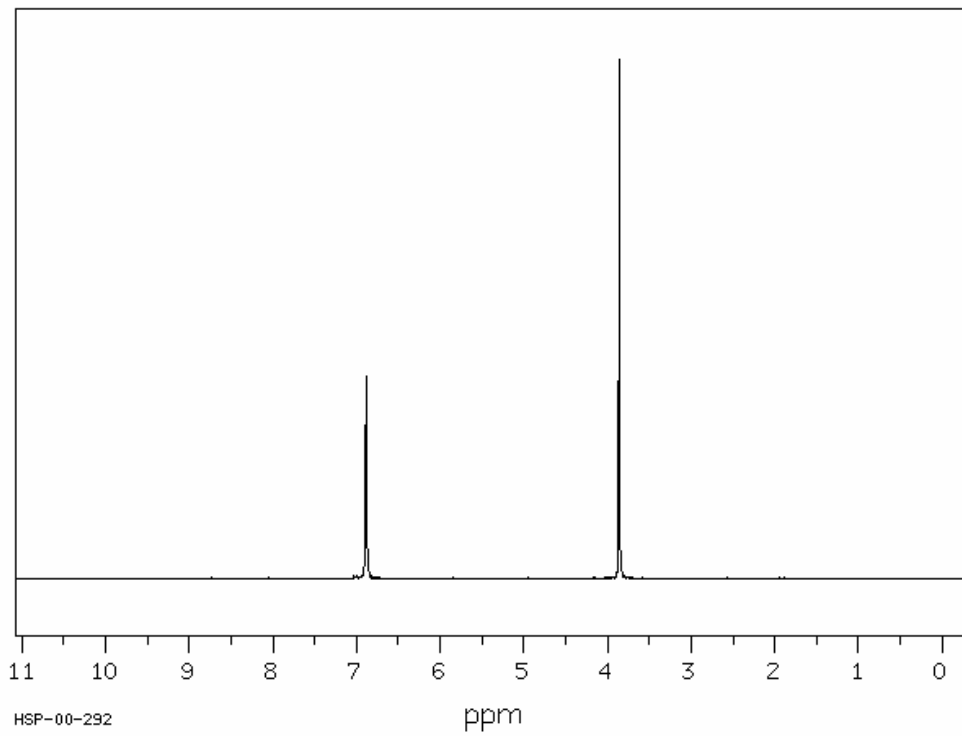
RMN du guaiacol :



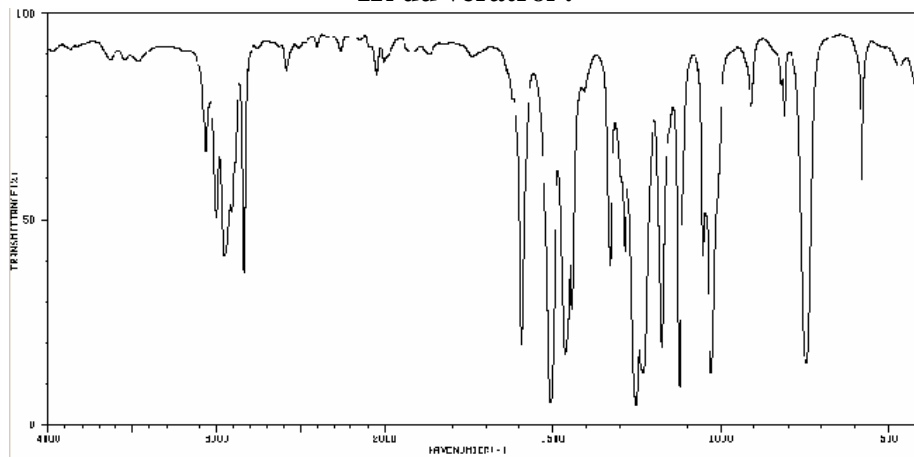
IR du guaiacol :



RMN du vératrol :

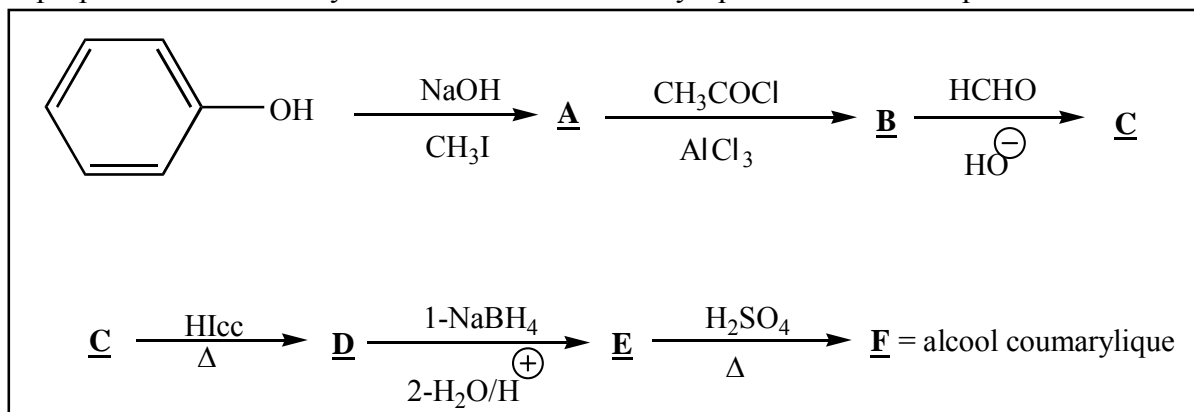


IR du vératrol :



35-Synthèse de l'alcool coumarylique

Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique. On se propose de réaliser la synthèse de l'alcool coumarylique à travers les étapes suivantes :



36-DGEBA

Les circuits intégrés sont encapsulés dans un matériau polymère qui autorise leur manipulation et leur confère une certaine protection contre les agressions extérieures. La molécule de DGEBA permet par exemple de synthétiser certains de ces matériaux.

On en propose la synthèse à partir du bisphénol A.

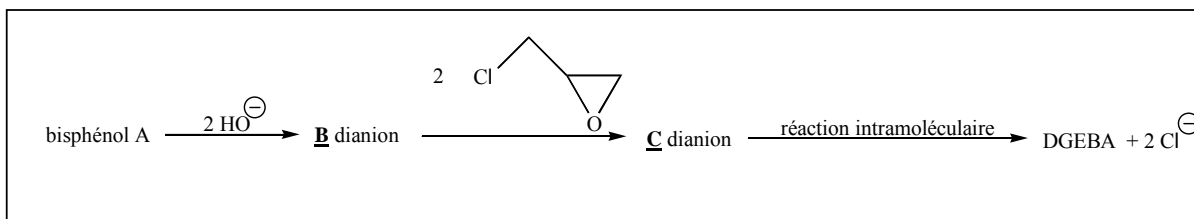
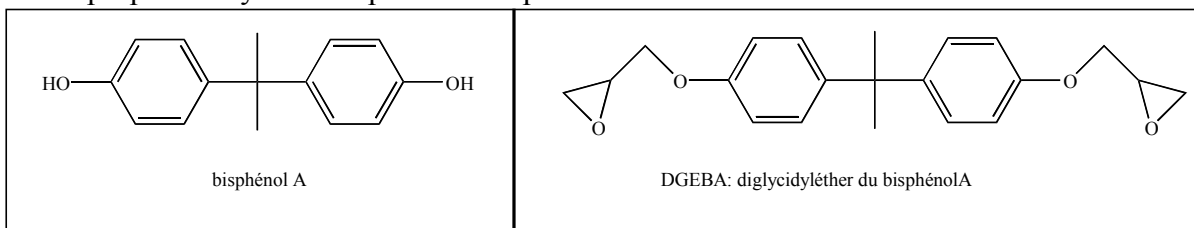


Table des exercices

- 1-Quelques propriétés des phénols
- 2-Acidité des phénols
- 3-L' α -naphтол et le β -naphтол
- 4-La tyrosine
- 5-Oxydo-réduction
- 6-Réactions du phénol
- 7-Synthèse d'un phénol
- 8-Réactions diverses
- 9-Synthèse d'un phénol
- 10-Identification d'un phénol
- 11-Le sesquichamanéol (*)
- 12-Structure de l'hordénine
- 13-Températures d'ébullition
- 14-Spectroscopie
- 15-Formation de cycles
- 16-Le Chavibétol
- 17-Synthèse à partir d'un phénol
- 18-Synthèse de l'adrénaline
- 19-Synthèse du bisphénol A
- 20-Applications du phénol
- 21-Phénol
- 22-Synthèse avec transposition de Fries
- 23-Synthèse d'un composé bicyclique
- 24-Synthèse de l'olivétol
- 25-Synthèse de l'anéthole
- 26-Synthèse d'un amino-alcool
- 27-L'alcaloïde du poivre noir (*)
- 28-Le Phénoïdol (*)
- 29-C et O-alkylation
- 30-Synthèse à partir du phénol
- 31-Synthèse d'un diphénol
- 32-Synthèse d'un musc aromatique
- 33-MBBA
- 34-Guaïacol et vératrol
- 35-Synthèse de l'alcool coumarylique (*)
- 36-DGEBA

Les exercices avec un astérisque (*) nécessitent une étape de condensation en milieu basique (aldolisation, céto-lisation, Claisen, Doebner ...).
