

AMINES

Exercice 1

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

- a- éthylamine + $\text{CH}_3\text{-I}$ en excès ;
- b- 1-méthyléthylamine + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ;
- c- diéthylamine + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ dans l'éther suivi d'hydrolyse ;
- d- triéthylamine + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ;
- e- N-méthyléthylamine + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ;
- f- 1-méthylpropylamine + $\text{CH}_3\text{COC/}$;
- g- méthylamine + CH_3COOH puis Δ (100°C) ;
- h- 1,2-diméthylbutylamine + HBr ;
- i- N,N-diméthylbutylamine + $\Phi\text{-COC/}$;
- j- propylamine + NaH .

Exercice 2

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

- k- éthylamine + NaH ;
- l- 1-méthyléthylamine + $\text{CH}_3\text{-I}$ en excès ;
- m- diéthylamine + $\text{CH}_3\text{COC/}$;
- n- triéthylamine + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ dans l'éther suivi d'hydrolyse ;
- o- N-méthyléthylamine + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ;
- p- 1-méthylpropylamine + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 0°C ;
- q- méthylamine + $\text{CH}_3\text{COC/}$;
- r- 1,2-diméthylbutylamine + CH_3COOH puis Δ (100°C) ;
- s- N,N-diméthylbutylamine + HBr ;
- t- propylamine + $(\Phi\text{CO})_2\text{O}$.

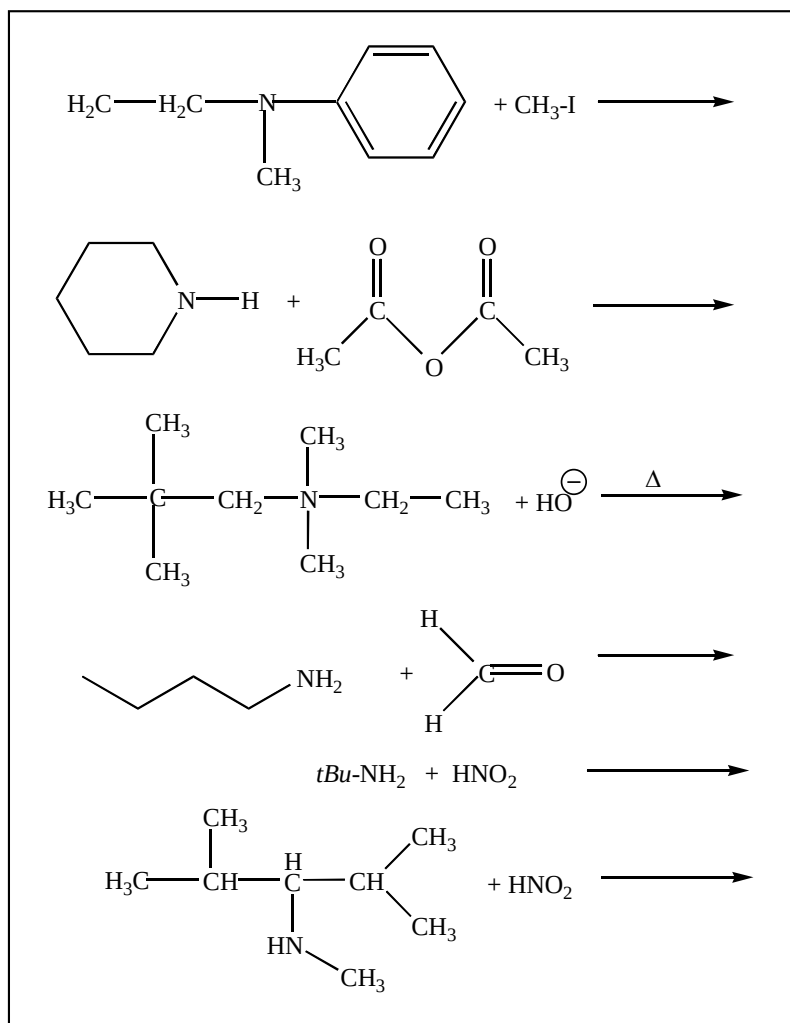
Exercice 3

Préciser les réactions, ou l'absence de réactions, de l'aniline avec les réactifs suivants :

- $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$;
- Br_2 ;
- Anhydride éthanoïque en présence de pyridine ;
- NaNO_2 , H^+ , 0°C ;
- $\text{CH}_3\text{-MgBr}$;
- H_2SO_4 concentré et chaud ;
- $\text{NaOH}(\text{aq})$;
- Na ;
- Éthanal ;
- H_2 , Ni , 100°C , 100 bars ;
- HNO_3 concentré.

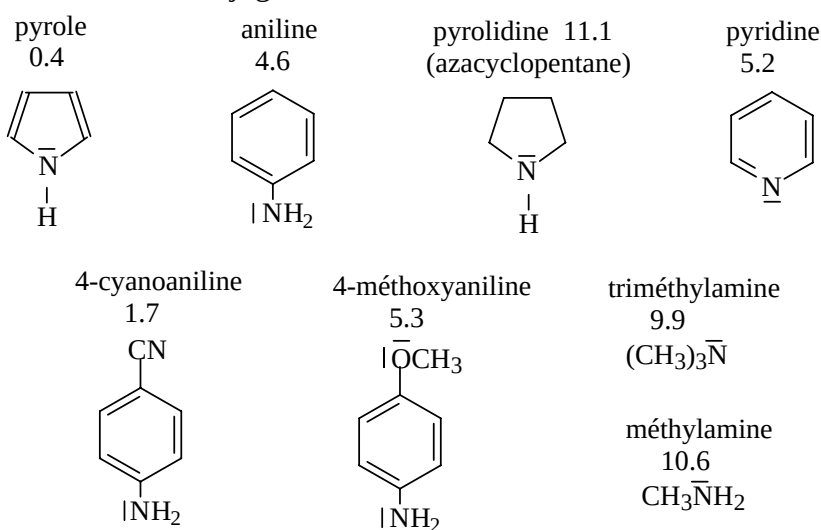
Exercice 4

Compléter les réactions suivantes :



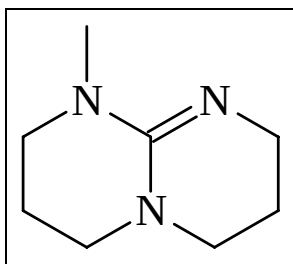
Exercice 5

On donne les *pKa* des acides conjugués des dérivés azotés suivants :



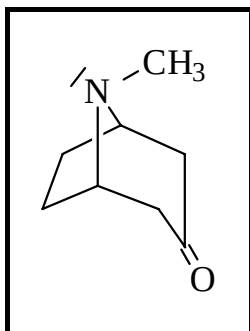
Justifier l'ordre des *pKa*.

Exercice 6



Le composé ci-contre est une base bien plus forte que les amines ordinaires : le pKa du couple acido-basique est de 13,5. Justifier cette grande basicité.

Exercice 7



La réaction de la tropinone ci-contre, avec le bromure de benzyle, $C_6H_5CH_2Br$, n'aboutit pas à un mais à deux sels d'ammonium quaternaires **A** et **B**.

Les composés **A** et **B** sont des stéréoisomères.

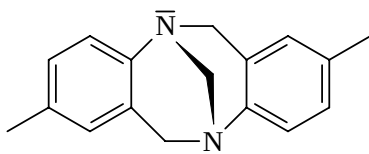
Proposer des structures pour **A** et **B**.

Donner en nomenclature de Cahn, Ingold et Prélog la nomenclature des atomes asymétriques.

A quelle classe de stéréoisomères appartiennent **A** et **B** ?

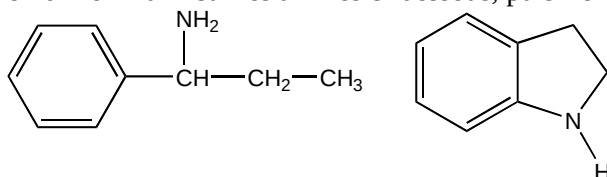
Exercice 8

Expliquer pourquoi la base suivante dite *base de Tröger* peut être dédoublée en deux énantiomères ; nommer les atomes d'azote en *R* et *S*.



Exercice 9

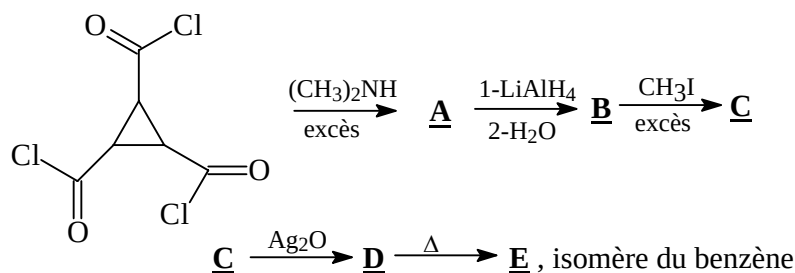
On réalise la perméthylation d'Hoffmann sur les amines ci-dessous, puis l'élimination d'Hoffmann :



Donner la structure des composés obtenus dans les deux cas.

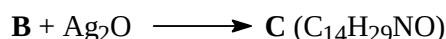
Exercice 10

Compléter la séquence réactionnelle suivante :



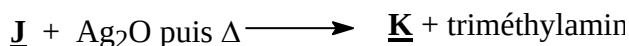
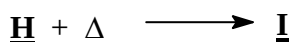
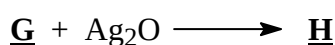
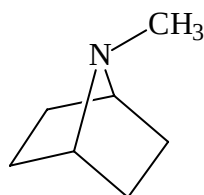
Exercice 11

Donner la structure des composés indiqués par une lettre :



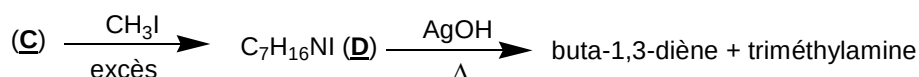
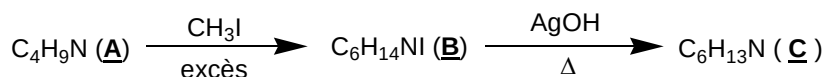
Exercice 12

Donner la structure des composés indiqués par une lettre :



Exercice 13

Identifier les composés représentés par des lettres dans les réactions ci-dessous :



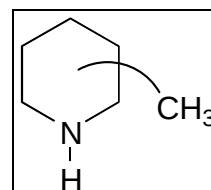
Exercice 14

On cherche à déterminer l'emplacement du groupe méthyle dans une amine cyclique A de formule ci-contre :

On méthyle l'azote de A par CH_3I en excès puis on soumet à une base forte, AgOH , à chaud. On obtient un composé organique B : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ et de l'eau.

On soumet B à la même suite de réactions : excès de CH_3I puis AgOH à chaud. Le composé organique obtenu est alors l'hexa-1,5-diène.

Identifier A.



Exercice 15

Soient 2 amines primaires A et B. Par perméthylation à l'aide d'iodure de méthyle on obtient des dérivés cristallisés. Ces produits sont repris par l'oxyde d'argent en solution aqueuse et chauffés.

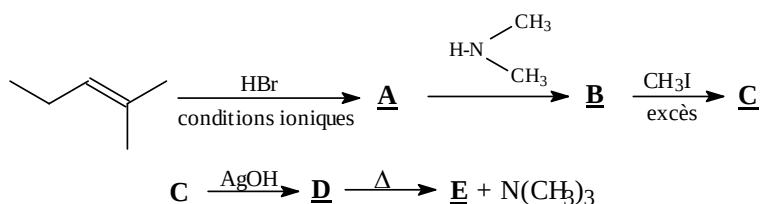
On obtient des hydrocarbures dont l'ozonolyse fournit :

- ✓ du butanal et du méthanal dans le premier cas ;
- ✓ de la propanone et du méthanal dans le second cas.

Formules de A et B ? (N.B : il existe deux possibilités pour B)

Exercice 16

En considérant la séquence réactionnelle suivante, donner les formules des produits **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.



Exercice 17

- Indiquez la structure du composé $C_4H_{11}N$ dont le spectre RMN du proton présente deux signaux :
 - un singulet à $\delta = 1,15$ ppm, pour 9 protons ;
 - un singulet à $\delta = 1,23$ ppm, pour 2 protons.
- Écrire un isomère du composé précédent, possédant la même fonction et un atome de carbone asymétrique.
- Quelle est l'action sur chacun des deux composés précédents d'un excès d'iodométhane, suivie d'addition d'oxyde d'argent aqueux puis d'un chauffage.

Exercice 18

Dans chacun des cas suivants une amine primaire est soumise à la méthylation exhaustive, et le sel d'ammonium quaternaire qui en résulte est traité par l'oxyde d'argent.

Le produit est chauffé et donne de la triméthylamine et un alcène.

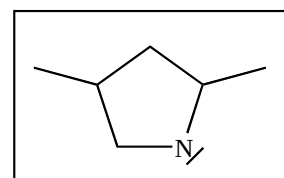
L'alcène est traité par l'ozone, suivi d'hydrolyse réductrice, pour donner les produits ci-dessous. Quelle était l'amine dans chaque cas.

- méthanal et éthanal ;
- pentanedial ;
- méthanal et 2,2-diméthylpropanal.

Exercice 19

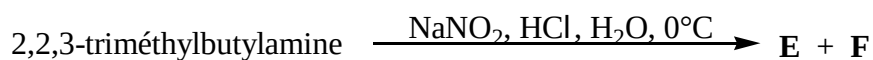
L'amine **A** ci-contre est soumise à la perméthylation d'Hoffmann et fournit **B**. Celui-ci est traité par l'oxyde d'argent en solution aqueuse, puis chauffé.

Quels sont les produits obtenus ? Quel est le produit majoritaire ?



Exercice 20

Donner la structure et la nomenclature (incluant la stéréochimie) des deux produits isomères de la réaction suivante :



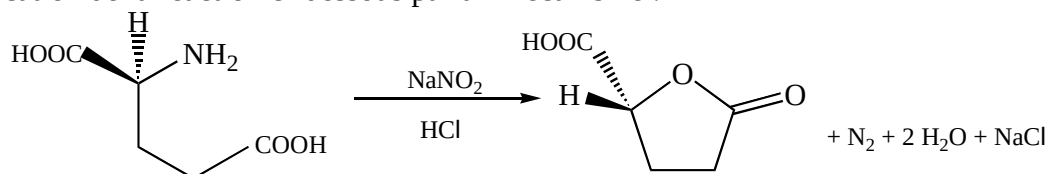
Exercice 21

Lorsque l'on traite le composé suivant : 1-(1-aminoéthyl)cyclopentanol, par l'acide nitreux en milieu aqueux, on observe un dégagement gazeux et la formation, entre autres produits, de 2-méthylcyclohexanone.

En détaillant le mécanisme de la réaction, justifier la formation du produit final.

Exercice 22

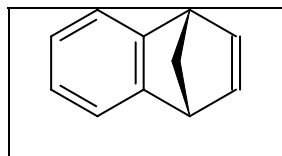
Justification de la réaction ci-dessous par un mécanisme :



Exercice 23

La réaction de l'acide o-aminobenzoïque avec le nitrite de sodium en milieu sulfurique conduit à un sel de diazonium qui, traité par une base, fournit un carboxylate neutre de diazonium.

- 1- Quelle est la structure de ce carboxylate ?
- 2- Le chauffage de ce carboxylate provoque un dégagement de dioxyde de carbone et de diazote ainsi que la formation d'un intermédiaire très réactif avec le cyclopenta-1,3-diène en formant le produit suivant :

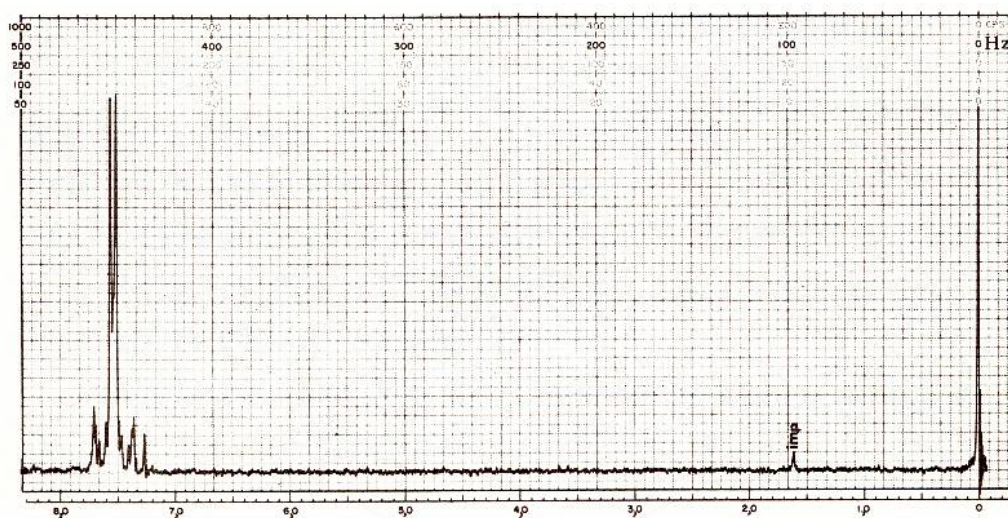


Quelle est la structure de l'intermédiaire ?

- 3- Par quel type de réaction agit-il sur le cyclopenta-1,3-diène ?

Exercice 24

Un composé neutre C_7H_4NCl (**A**) donne le spectre de RMN du proton suivant :



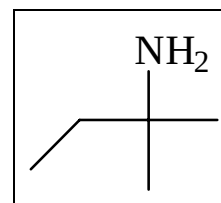
En I.R. on constate entre autres bandes : 2200 cm^{-1} , d'intensité moyenne et 840 cm^{-1} , forte.

La réaction de **A** avec $LiAlH_4$ donne un produit basique C_7H_8NCl (**B**) , dont la solution dans H_2SO_4 dilué et froid réagit immédiatement avec le nitrite de sodium pour donner une substance neutre C_7H_7OCl (**C**) ? Le composé initial **A** porté à reflux dans KOH 30% donne, après acidification de la solution, un solide acide $C_7H_5O_2Cl$ (**D**).

Donner la structure des composés de **A** à **D**.

Exercice 25

Soit l'amine **A** : donner son nom en nomenclature systématique.



- 1- L'amine **A** réagit avec le chlorure de benzène sulfonyle $C_6H_5SO_2Cl$, en donnant un composé **B**. Écrire la formule de **B**. Quelles conditions faut-il employer pour transformer complètement l'amine **A** en **B**? Le composé **B** est soluble dans une solution aqueuse de soude. Expliquer et montrer que cette propriété permet de vérifier la classe de l'amine.
- 2- L'amine **A** réagit avec une solution de nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique dilué, à $0^\circ C$. Il se forme un composé instable **G** qui se décompose, avec un dégagement gazeux, en composé **H**.

Écrire les équations des réactions **A** $\rightarrow$ **G** et **G** $\rightarrow$ **H**. L'action de l'acide sulfurique concentré et chaud sur **H** conduit majoritairement à **I**. Donner les formules de **I** et du minoritaire **I'**.

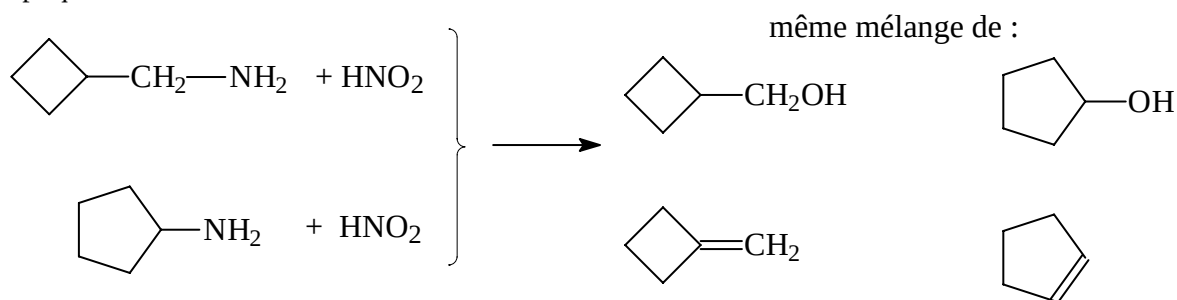
Donner le mécanisme de cette dernière réaction. Comparer **I** et **I'** à **D** et **D'** (partie I-).

Expliquer la prépondérance de **I** dans le mélange obtenu à partir de **H**.

- 3- L'amine **A** réagit avec l'éthanal pour donner un composé **J** qui, réduit par l'hydrogène en présence de nickel, conduit à **K**. Écrire les deux équations de réaction.. Lorsque **K** est traité par une solution de nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique dilué, à $0^\circ C$, il ne se produit pas de dégagement gazeux comme on l'observe avec le composé **A**, et on isole un composé huileux **L**. Écrire l'équation de cette réaction? Expliquer cette différence de comportement entre **A** et **K**.

Exercice 26

Expliquer le résultat suivant :



Exercice 27

- Le traitement de la propanamine avec l'acide nitreux conduit à un sel de diazonium instable.
- Le traitement de l'ester de la glycine : $H_2N-CH_2-COOC_2H_5$, avec l'acide nitreux conduit à un diazoïque stable $N_2CHCOOC_2H_5$.

Expliquer cette différence de réactivité entre l'ester de la glycine et la propanamine.

Exercice 28

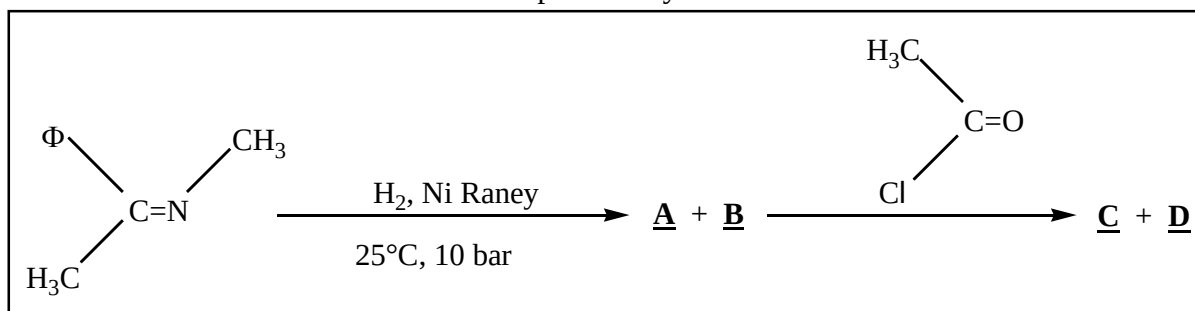
On traite le 2,2-diphényléthanal en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique et :

- soit de méthylamine ;
- soit de N-méthylméthylamine.

Développer les réactions mises en œuvre.

Exercice 29

Donner la configuration du substrat de départ de l'enchaînement réactionnel suivant, puis la structure et la stéréochimie des différents produits synthétisés :



Exercice 30

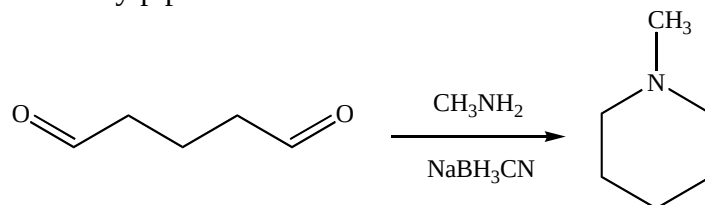
Quel est le produit obtenu par action de la cyclooctanone sur la 2-méthylpropanamine en présence d'acide paratoluènesulfonique ?

Exercice 31

Quel est le produit obtenu par action de la cyclohexanone sur la pyrrolidine (ou azacyclopentane) ?

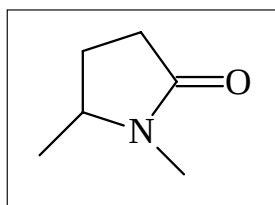
Exercice 32

Le glutaraldéhyde réagit sur la méthylamine en présence de cyanoborohydrure de sodium. Le produit formé est la N-méthylpipéridine.

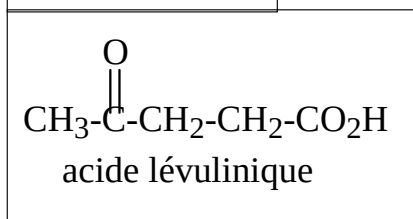


Décrire le mécanisme de cette réaction sachant que le cyanoborohydrure de sodium est un réducteur doux : il réduit rapidement les alcènes et les imines.

Exercice 33

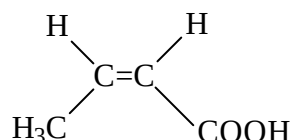


Synthétiser l'amide ci-contre à partir de l'acide lévulinique et de composés inorganiques.



Exercice 34

On fait réagir l'acide hypochloreux sur le dérivé **A** :



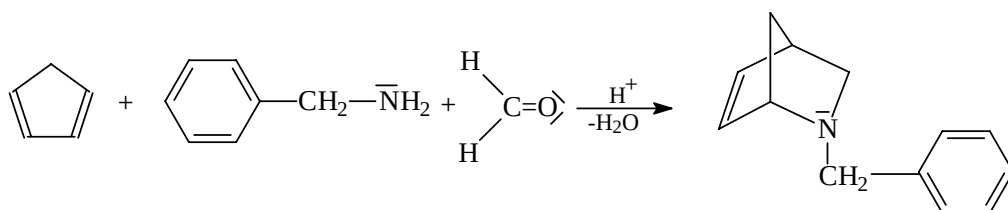
- 1- Expliquer à l'aide du mécanisme réactionnel comment on obtient deux composés **B** et **C** stéréoisomères.
- 2- Donner la configuration absolue des carbones asymétriques dans **B**. Représenter **B** en projection de Newman.
- 3- L'action du phthalimide sodé sur **B** et **C** suivie d'une hydrolyse acide conduit respectivement à deux dérivés **D** et **E** de même formule brute $C_4H_9NO_3$. Donner le mécanisme de cette réaction.
- 4- Dessiner **D** en représentation de Fischer et déterminer à quelle série il appartient.

Exercice 35

- 1- On cherche à synthétiser la 2,2-diméthylpropan-1-amine.
 - a- expliquer pourquoi le traitement du 2-bromo-2-méthylpropane par le cyanure de sodium en solution dans le DMSO ne permet pas de préparer le 2,2-diméthylpropanenitrile. Quelle réaction observerait-on ?
 - b- Proposer une méthode de synthèse de ce nitrile à partir de 2-bromo-2-méthylpropane et en déduire une méthode de préparation de l'amine cherchée.
- 2-
 - a- Expliquer pourquoi le traitement du 2-bromo-2-méthylpropane par l'ammoniac ne permet pas la synthèse de la *ter*-butylamine. Quels sont les composés obtenus par cette réaction ?
 - b- On propose la méthode suivante, *la réaction de Ritter* : le traitement du benzonitrile par le 2-méthylpropan-2-ol, en présence d'acide sulfurique concentré, conduit à un composé **C** de formule moléculaire $C_{10}H_{15}ON$. Le spectre I.R. de **C** présente des bandes fines d'absorption notamment à 3450, 1660 et 1580 cm^{-1} ainsi qu'une bande large entre 3010 et 2960 cm^{-1} . Le spectre R.M.N. de **C**, enregistré à 80 MHz en solution dans $CDCl_3$ est constitué de trois signaux :
 - Un massif entre 7,7 et 7,15 ppm (5 H) ;
 - Un singulet élargi à 5,8 ppm (1 H) ;
 - Un singulet fin à 1,45 ppm (9 H).Déterminer la structure de **C** et proposer un mécanisme pour la réaction.
 - c- Comment peut-on transformer **C** en *ter*-butylamine ?

Exercice 36

Justifier la réaction :



Exercice 37

Test de Hinsberg : les amines I et II réagissent avec le chlorure de benzènesulfonyle : $\text{Ph-SO}_2\text{Cl}$, pour donner des sulfonamides.

- 1- Donner le mécanisme de cette réaction analogue à l'acylation.
- 2- Pour distinguer les trois classes d'amines, on exploite ensuite la solubilité en milieu alcalin (KOH). Les sulfonamides d'amines I sont solubles, celles d'amines II précipitent. Pourquoi ?

Exercice 38

Proposer une méthode pour passer de $\text{R-CH}_2\text{OH}$ à $\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ utilisant la réaction de Arndt-Eistert.

Exercice 39

Comment synthétiser les amines suivantes à partir des composés indiqués, de tout produit minéral et de tout composé organique ne dépassant pas plus d'**un** atome de carbone.

Composé de départ

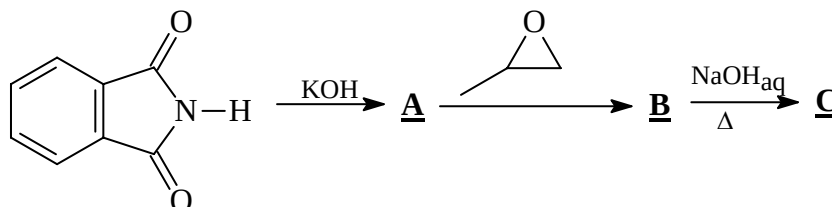
- a- cyclohexanone
- b- acide pentanoïque
- c- bromocyclohexane

amine

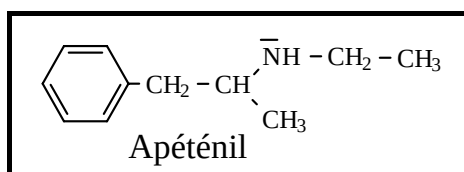
- N-cyclohexyl-N-méthylamine
- n-butylamine
- 1-cyclohexylméthylamine

Exercice 40

Donner la formule développée de **A**, **B** et **C** et les mécanismes des réactions suivantes :

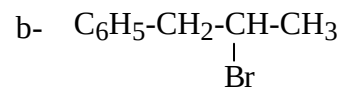
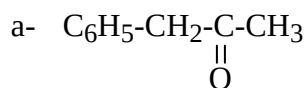


Exercice 41



L'apéténil est un anorexigène c'est à dire une pilule de régime.

Proposer une synthèse de l'apéténil à partir de chacune des deux substances suivantes et d'autres composés minéraux ou organiques



Exercice 42

Une amine aliphatique **A** de formule brute $C_5H_{13}N$ est traitée par un excès d'iodure de méthyle. On obtient ainsi un sel **B** : $C_8H_{20}NI$. En déduire la classe de l'amine.

Ce sel, traité par une quantité équimolaire d'hydroxyde d'argent, conduit à un composé organique **C** dont le chauffage conduit à un hydrocarbure **D** et de la triméthyl amine.

Écrire les équations des réactions qui conduisent de **B** à **C** et de **C** à **D**.

L'ozonolyse de **D**, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur, conduit au méthanal et à une cétone **E**. En déduire la formule de **E** et celle de **D**.

Écrire les formules développées planes que l'on peut alors proposer pour l'amine **A**. Pour lever l'indétermination, on précise que lors du chauffage du composé **C** on a pu déceler des traces d'un hydrocarbure **D'**, isomère de **D**. Donner la formule de **D'** et en déduire la formule développée plane de l'amine **A**. Pourquoi **D** est-il prépondérant dans le mélange ?

Exercice 43

Écrire les formules des 4 amines aliphatiques isomères de formule brute C_3H_9N . Soit **A**, **B**, **C** et **D** ces quatre amines.

- a- **A** et **B** traitées par le nitrite de sodium en présence de HCl, donnent un dégagement de diazote et un produit de formule C_3H_8O , respectivement **A'** et **B'**.

C et **D**, dans les mêmes conditions ne donnent rien.

Le produit **A'** passant à $300^\circ C$ sur du cuivre, donne un aldéhyde.

Le sodium réagit sur **C** pour donner un dégagement de dihydrogène, mais pas sur **D**.

Donner la formule développée des quatre composés **A**, **B**, **C** et **D**.

- b- L'un des quatre isomères, chauffé avec un excès d'iodure de méthyle, donne un sel d'ammonium quaternaire **E** de formule $(C_5H_{14}N)I$. De quel isomère s'agit-il ?

Exercice 44

On cherche à identifier une amine **A**.

1-0,1 g de **A** neutralisent 13,6 mL de solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelle est la masse molaire de **A** ? En déduire sa formule brute et les formules développées possibles.

2-Chauffée avec un excès de CH_3I , **A** conduit à un sel d'ammonium quaternaire. L'analyse élémentaire de ce sel donne (en masse) :

%C = 31 %H = 7 %N = 6 %I = 56 (I : 127 g.mol^{-1})

Quelle est la formule brute de ce sel d'ammonium quaternaire ?

Quelle est la classe de l'amine **A** ? Quelles sont les formules possibles ?

Exercice 45

Une amine (A) donne avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé. On traite (A) par un excès d'iodure de méthyle et on obtient (B) qui est traité par l'hydroxyde d'argent. Le produit ainsi obtenu est décomposé par la chaleur et on peut isoler un produit basique (D) dont le chlorhydrate contient 37,2 % de chlore, et un mélange d'hydrocarbures isomères (E),(F),(G) qui réagissent mole à mole avec le dibrome pour donner des composés contenant 74,1% de brome.

Indiquer la formule structurale probable de (A) et son nom.

On donne les masses molaires atomiques du brome : 80 g.mol^{-1} et du chlore : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 46

Un liquide incolore, basique, de formule moléculaire C_7H_9N , **A**, réagit immédiatement avec du nitrite de sodium dans l'acide sulfurique dilué et froid, pour donner une huile jaune et neutre **B**.

La réaction de **A** avec l'anhydride éthanoïque en solution dans la pyridine donne un solide blanc, neutre, **C**, dont le spectre R.M.N. du proton présente trois signaux :

- un singulet à $\delta = 1,9$ ppm ;
- un singulet à $\delta = 3,5$ ppm ;
- un multiplet à $\delta = 7,3$ ppm.

Les intensités des signaux sont dans les rapports 1 / 1 / 1,67.

Déterminer les structures des composés **A**, **B** et **C**.

Exercice 47

La cadavérine, $C_5H_{14}N_2$, est trouvée dans la chair putréfiée. Elle est soluble dans l'eau et réagit rapidement avec l'acide nitreux à $0^\circ C$ avec dégagement gazeux (2 moles de gaz pour une mole de cadavérine).

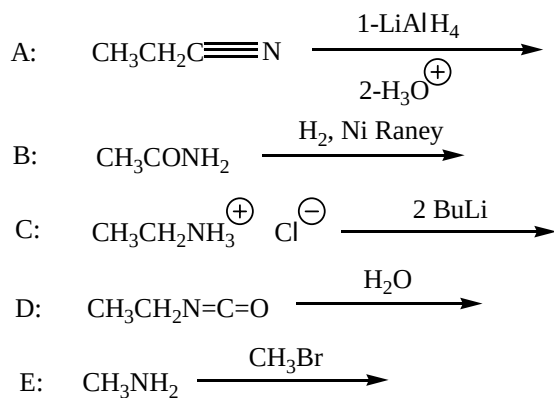
La réaction de la cadavérine avec un excès d'iodométhane, suivi d'un traitement avec l'oxyde d'argent et chauffage de l'ammonium quaternaire donne un composé qui ne contient pas d'azote.

L'ozonolyse de ce composé, suivie d'un traitement avec de la poudre de zinc et l'eau donne deux moles de méthanal et une mole de propanedial, par mole de produit de départ.

Quelles sont les structures possibles de la cadavérine ?

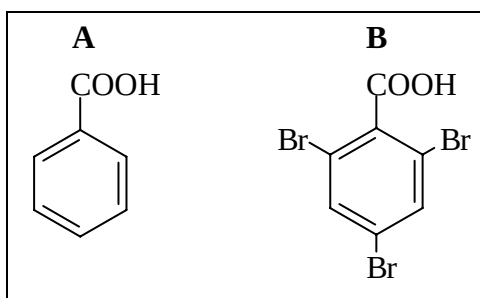
Exercice 48

Quelles sont, parmi les réactions ci-dessous, celles qui peuvent donner l'éthanamine :



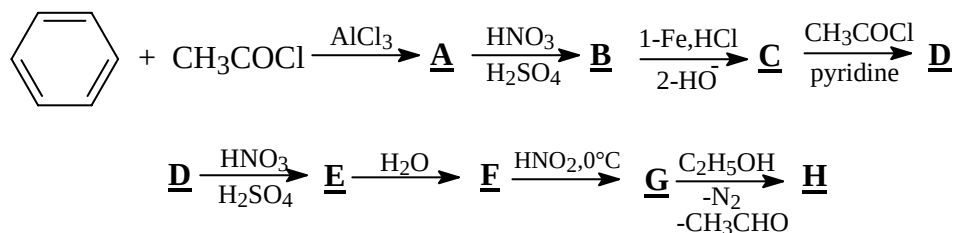
Exercice 49

Proposer une synthèse pour passer de **A** à **B** :



Exercice 50

Synthèse de la 2-nitroacétophénone représentée par **H**:



Exercice 51

Synthèse d'un colorant : le jaune d'alizarine.

1- Synthèse de **P** :

On réalise la synthèse de **P** à partir du benzène par la suite de réactions suivantes :

- (1) nitration du benzène ;
- (2) réduction par le dihydrogène , 25°C et 4 bar ;
- (3) acylation par l'anhydride éthanoïque ;
- (4) nitration ;
- (5) hydrolyse basique afin d'obtenir **P**.

Écrire les équations des réactions mises en jeu.

Indiquer le rôle des étapes (3) et (5).

2- Synthèse de **Q** :

Q est l'acide 2-hydroxybenzoïque.

Indiquer comment est réalisée industriellement la synthèse de **Q** à partir du phénol.

3- Synthèse du colorant :

Elle se fait en deux étapes :

- réaction du composé **P** avec l'acide nitreux donnant le composé **R** ;
- réaction du composé **R** avec le composé **Q** pour former le jaune d'alizarine.

Donner le nom de chacune des réactions.

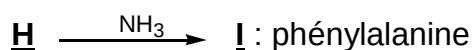
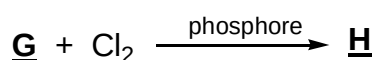
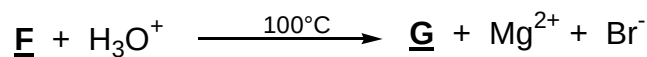
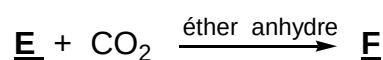
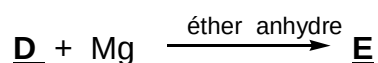
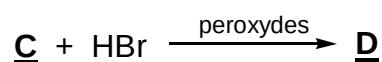
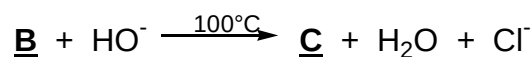
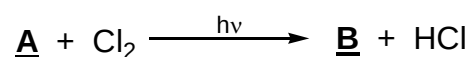
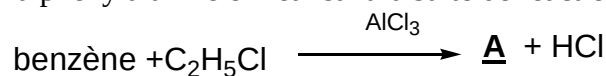
Écrire les équations des réactions mises en jeu.

Donner la formule développée du jaune d'alizarine.

Exercice 52

Synthèse d'un acide α -aminé

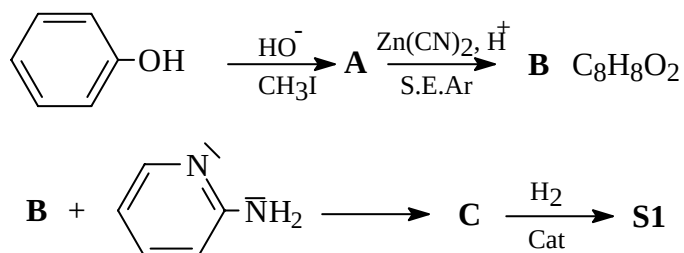
On désire synthétiser la phénylalanine en réalisant la suite de réactions :



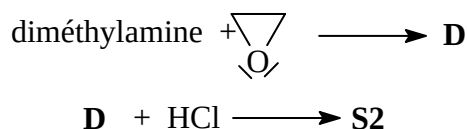
Formules développées de tous les composés représentés par des lettres.

Exercice 53 : Synthèse de la mépyramine (antihistaminique)

Obtention du synthon S1



Obtention du synthon S2

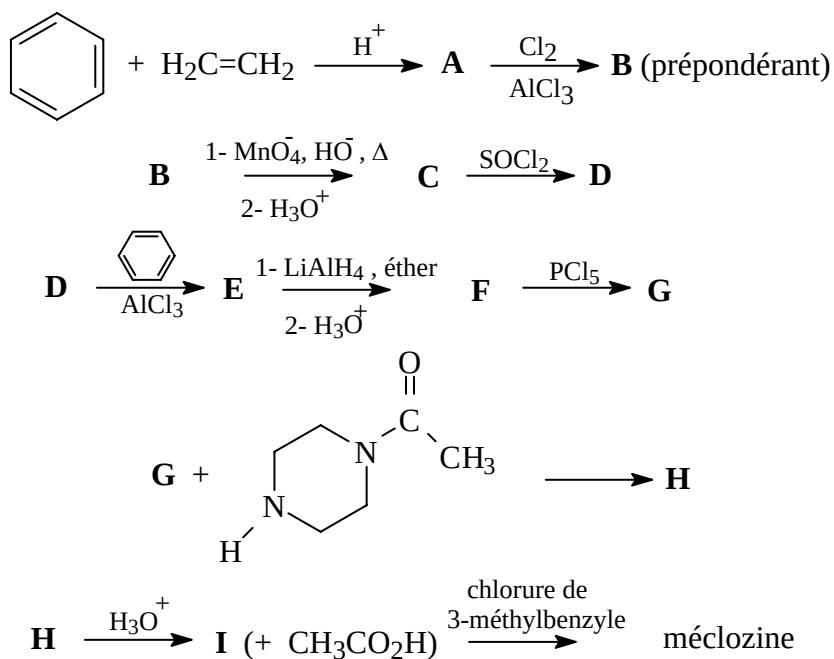


Obtention de la mépyramine



Identifier les composés représentés par une lettre ainsi que la mépyramine.

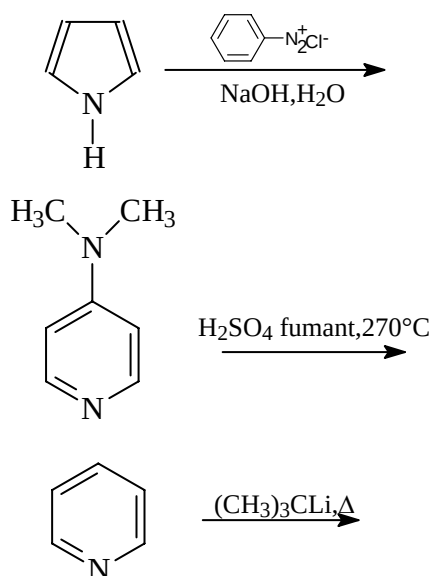
Exercice 54 : Synthèse de la méclozine (produit anti-nausées)



Identifier les produits de **A** à **I** ainsi que la structure de la méclozine.

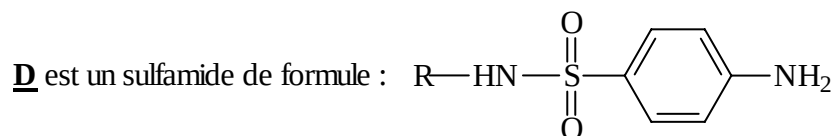
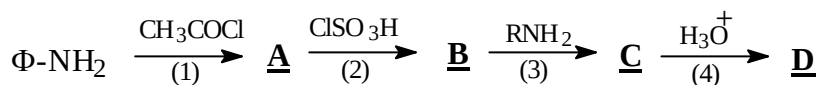
Exercice 55

Écrire les produits majoritaires auxquels on doit s'attendre lors de chacune des réactions suivantes. Justifier.

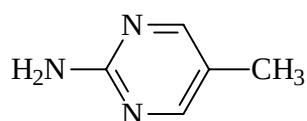


Exercice 56

Schéma de fabrication d'un sulfamide :

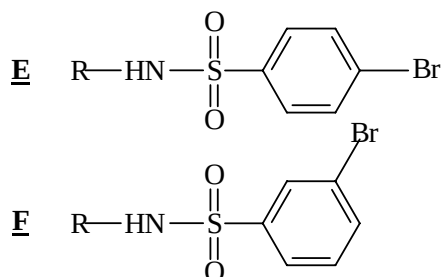


- 1- ClSO_3H est un acide ; justifier la nécessité de l'étape (1).
- 2- Donner les formules développées de A, B, C et D dans le cas où $\text{R}-\text{NH}_2$ est :



D est alors appelée sulfamérazine.

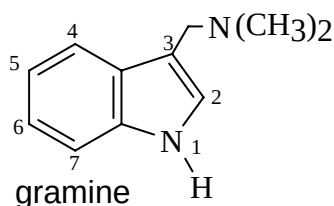
- 3- On veut passer de D à E et F :



Comment doit-on procéder pour : a- passer à E ; b- passer à F ?

Exercice 57

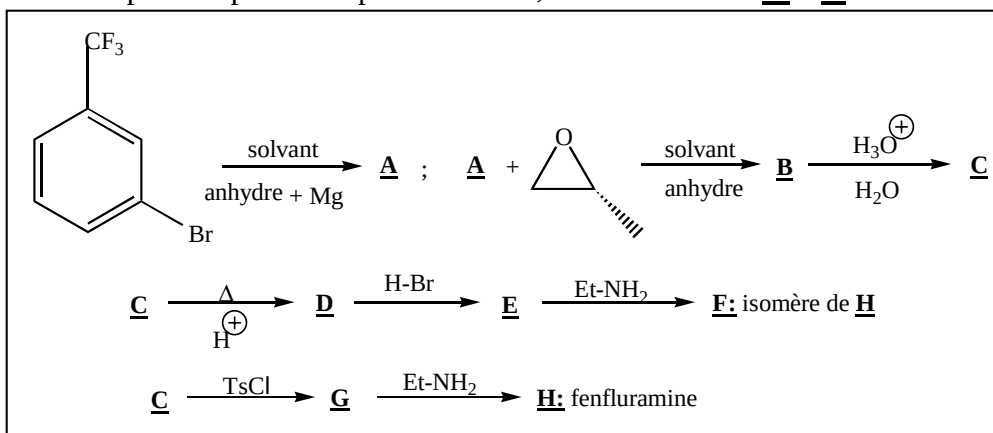
La gramine est soumise à une réaction de nitration.



- 1- Préciser les réactifs utilisables habituellement pour réaliser la nitration du benzène.
- 2- Proposer un mécanisme pour la réaction de nitration du benzène.
- 3- La gramine est un composé aromatique. Justifier.
- 4- Dans les conditions usuelles de la réaction de nitration, la gramine est protonée sur les deux atomes d'azote. Deux produits sont obtenus essentiellement (sous forme protonée) : la 4-nitrogramine et la 6-nitrogramine.
En examinant les formules limites de l'intermédiaire réactionnel obtenu lors de la nitration, justifier la non-formation de la 5-nitrogramine et de la 7-nitrogramine.
- 5- Expliquer la faible basicité de la gramine due à l'atome d'azote du cycle.

Exercice 58

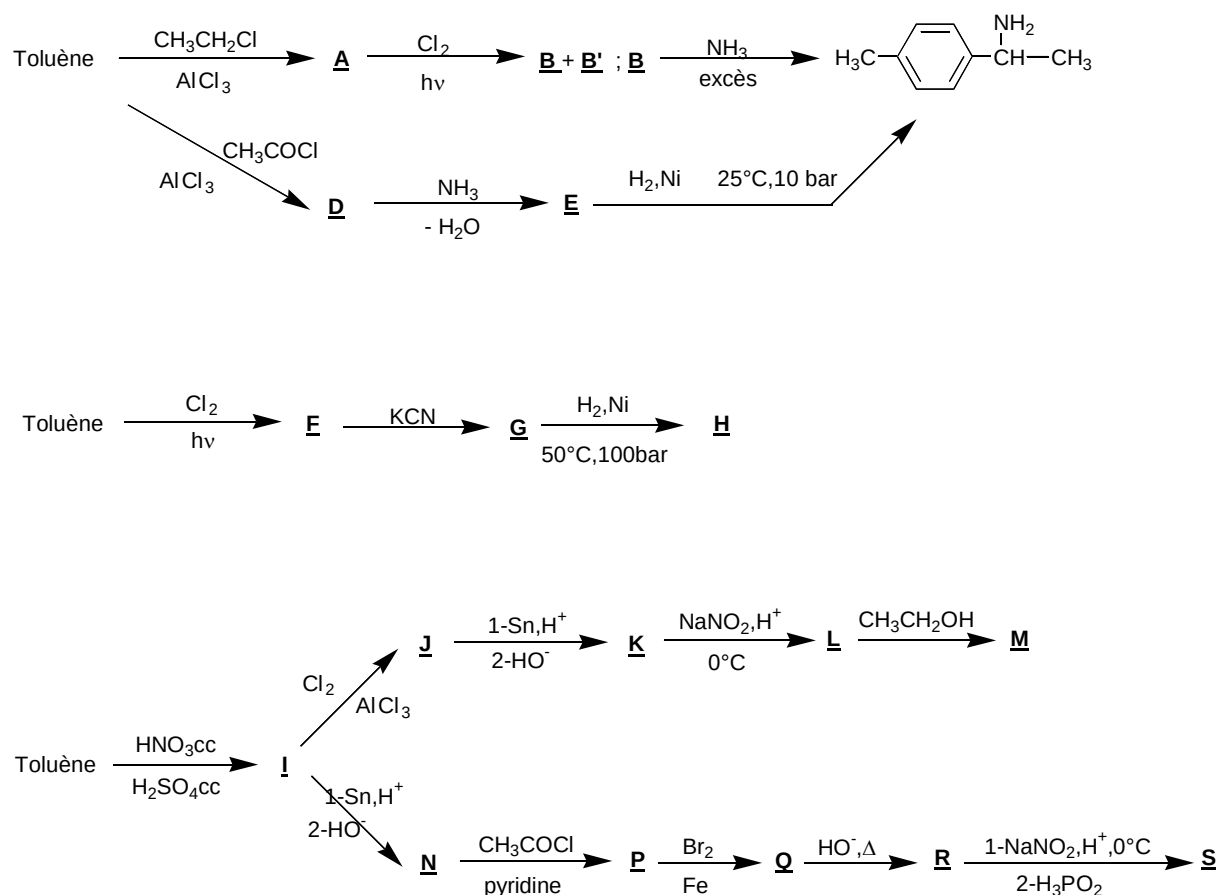
Identifier les composés représentés par des lettres; stéréochimie de **F** et **H**.



La fenfluramine est une molécule active utilisée lors du traitement de l'obésité.

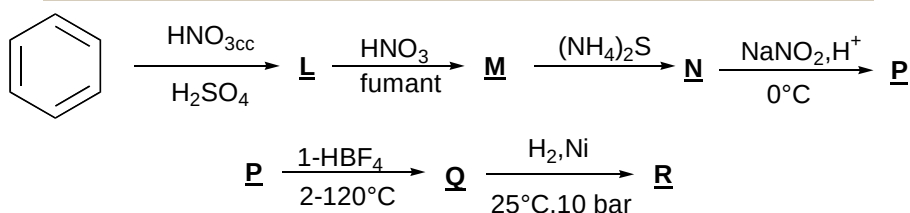
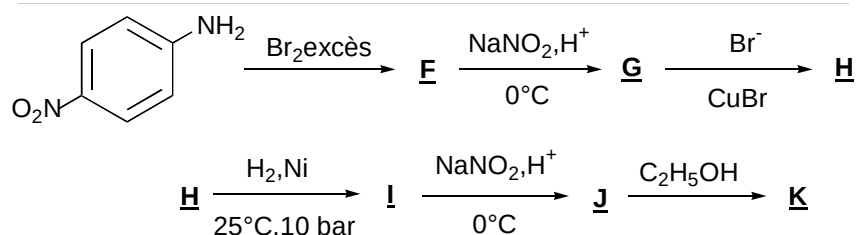
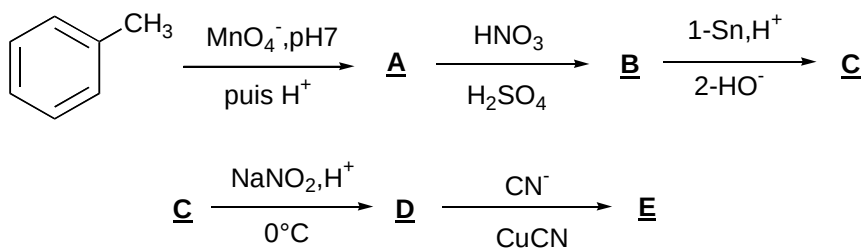
Exercice 59

Identifier les composés représentés par des lettres dans les réactions ci-dessous :

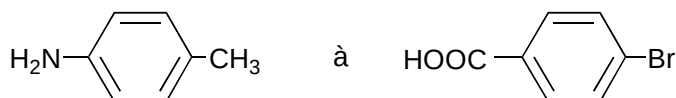


Exercices 60

1- Identifier les composés représentés par des lettres dans les synthèses ci dessous :

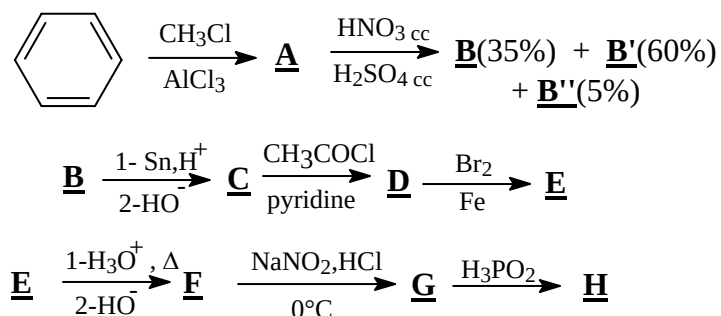


2- Proposer une synthèse pour passer de

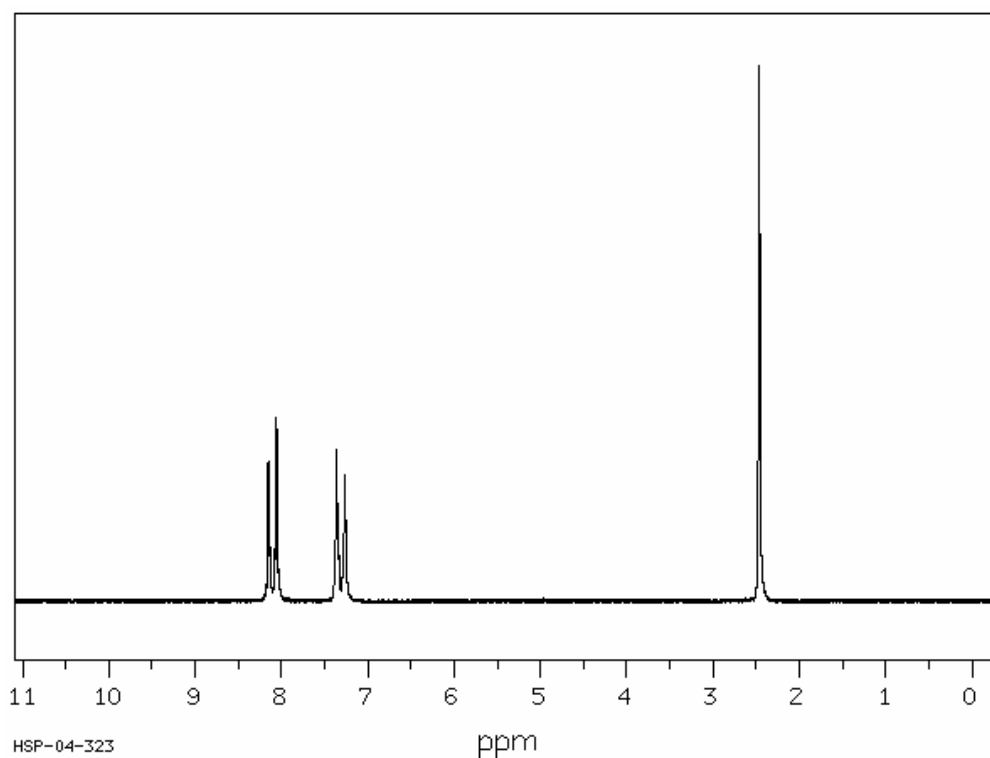


Exercice 61

Donner les formules développées des composés représentés par des lettres dans la synthèse ci-dessous :



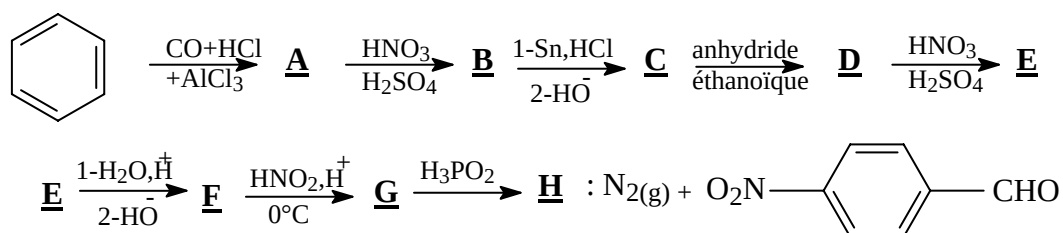
Le spectre RMN du proton de B est donné ci-dessous. Justifier votre interprétation de la nature de B.



Exercice 62

Identifier les produits de **A** à **G** en explicitant les réactions.

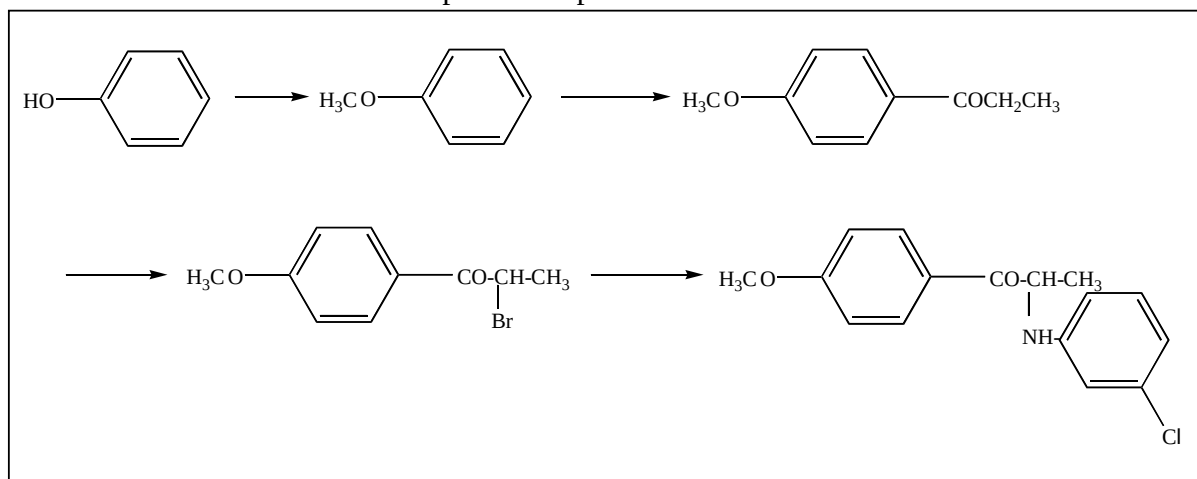
Remarque : le chlorure de méthanoyle n'existe pas ; on le remplace par le mélange CO + HCl/



Exercice 63

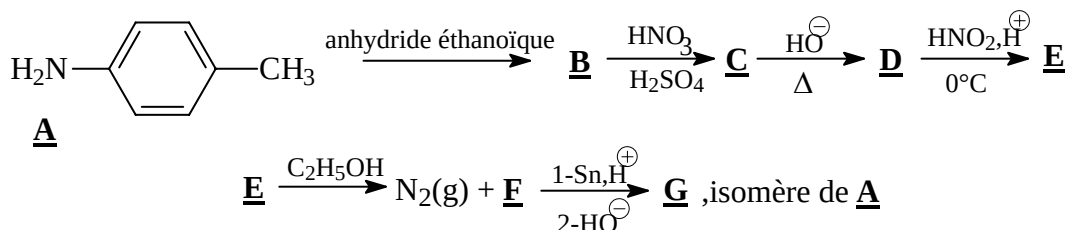
Synthèse d'un amino-alcool

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



Exercice 64

Identifier les produits de **B** à **G** en explicitant les réactions.



Exercice 65

Le benzène, soumis à l'action du chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium, conduit au composé **A**.

On prépare l'organozincique du bromoéthanoate d'éthyle et on le fait réagir sur **A**. Après hydrolyse on obtient **B**.

B, chauffé en milieu acide donne **C**, qui, soumis à l'action de l'hydrogène en présence de palladium sur charbon, donne **D**.

D, en présence de soude et à chaud conduit à **E**, qui, mis en milieu acide à froid se transforme en **F**.

F, traité par le chlorure de thionyle, conduit à **G**, qui, soumis à l'action de l'ammoniac, donne l'amide **H**.

H, en présence de dibrome et de soude, engendre **I** ainsi que des ions carbonates.

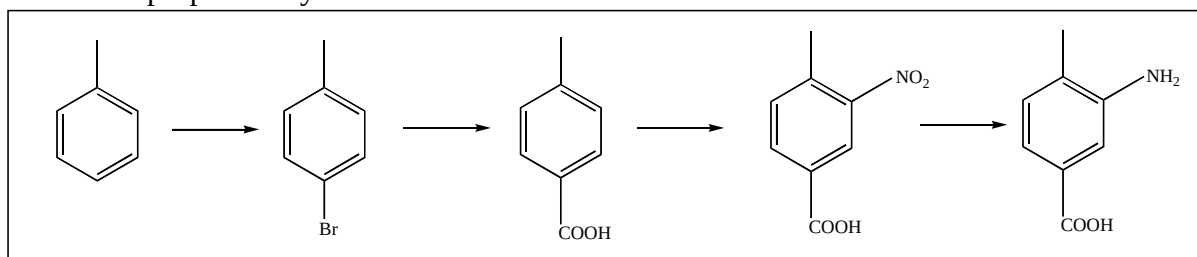
I, soumis à l'iodure de méthyle dans des conditions convenables conduit à la **vonédrine J** de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$.

En équilibrant toutes les équations des réactions chimiques, donner la structure des composés de **A** à **J**.

Quel est le nom en nomenclature systématique de la vonédrine ?

Exercice 66

- On propose la synthèse suivante :



Proposer des réactifs pour les réactions ci-dessus.

- L'action du dichlore sur le propène, à 600°C en phase gazeuse, conduit au composé **A**. Quelle est la structure de **A** ?
- On fait réagir 2 moles de **A** sur l'amine précédente : on obtient **B**. Structure de **B** ?

Table des exercices

- | | | | |
|-----|---|-----|---------------------------------|
| 1- | réactions générales avec les amines | 34- | synthèse de Gabriel |
| 2- | réactions générales avec les amines | 35- | synthèse d'une amine |
| 3- | réactions générales avec les amines | 36- | synthèse d'une amine |
| 4- | réactions générales sur l'aniline | 37- | formation d'imine + Diels Alder |
| 5- | basicité des amines | 38- | réaction de Arndt Eistert |
| 6- | basicité des amines | 39- | synthèses d'amines |
| 7- | azote asymétrique | 40- | synthèse d'une amine |
| 8- | azote asymétrique | 41- | synthèse d'une amine |
| 9- | élimination d'Hoffmann | 42- | identification d'une amine |
| 10- | élimination d'Hoffmann | 43- | identification d'une amine |
| 11- | élimination d'Hoffmann | 44- | identification d'une amine |
| 12- | élimination d'Hoffmann | 45- | identification d'une amine |
| 13- | élimination d'Hoffmann | 46- | identification d'une amine |
| 14- | élimination d'Hoffmann | 47- | synthèse de la vonédrine |
| 15- | élimination d'Hoffmann | 48- | vrai ou faux |
| 16- | élimination d'Hoffmann | 49- | synthèse en série aromatique |
| 17- | élimination d'Hoffmann | 50- | synthèse en série aromatique |
| 18- | élimination d'Hoffmann | 51- | synthèse en série aromatique |
| 19- | élimination d'Hoffmann | 52- | synthèse en série aromatique |
| 20- | action acide nitreux | 53- | synthèse en série aromatique |
| 21- | action acide nitreux | 54- | synthèse en série aromatique |
| 22- | action acide nitreux | 55- | amines aromatiques |
| 23- | action acide nitreux | 56- | synthèse d'un sulfamide |
| 24- | action acide nitreux | 57- | la gramine |
| 25- | réactions diverses à partir d'une amine | 58- | la fenfluramine |
| 26- | action acide nitreux | 59- | synthèses à partir du toluène |
| 27- | action acide nitreux | 60- | synthèse en série aromatique |
| 28- | carbonyl + amine | 61- | synthèse en série aromatique |
| 29- | amine + chlorure d'acide | 62- | synthèse en série aromatique |
| 30- | carbonyl + amine | 63- | synthèse en série aromatique |
| 31- | carbonyl + amine | 64- | synthèse en série aromatique |
| 32- | carbonyl + amine | 65- | synthèse en série aromatique |
| 33- | synthèse d'amide | 66- | synthèse en série aromatique |
-