

Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

La réaction d'élimination sur les halogénoalcane : bilan d'une bêta-élimination, mécanisme E2, régiosélectivité (règle de Zaitsev), stéréochimie du mécanisme E2. Compétition SN/Elimination : notion de contrôles thermodynamique et cinétique, influence de la nature des réactifs et de la température sur les proportions de produits obtenus.

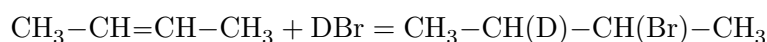
Exercice 1.A : Suite r actionelle

  partir de butan-2-ol, d'éthanol, d'éthanal et d'oxyde d'éthylène comme seuls réactifs organiques, de tout réactif minéral ou de tout solvant utiles, proposer des suites de réactions permettant de préparer :

- a le 3-méthylpentan-3-ol ;
- b le 3-méthylpentan-2-ol ;
- c le 3-méthylpentan-1-ol ;
- d l'acide 2-m thylbutano ique.

Exercice 2.A : St r os cificit  des  liminations

En vue d'établir la stéréochimie de la réaction d'addition radicalaire du bromure d'hydrogène HBr sur les alcènes à basse température, on soumet séparément les stéréoisomères du but-2- ne à une action du bromure de deutérium DBr (en présence de péroxydes assurant le processus radicalaire que l'on souhaite étudier). Le bilan de cette réaction s'écrit :



Le(s) produit(s) obtenu(s) est (sont) traité(s) par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol (réaction E2). Après ces deux réactions successives, on recueille :

-   à partir du (*Z*)-but-2- ne, un mélange de (*Z*)-but-2- ne et de (*E*)-2-deut robut-2- ne ;
 -   à partir du (*E*)-but-2- ne, un mélange de (*E*)-but-2- ne et de (*Z*)-2-deut robut-2- ne.
- 1 Déduire de ces résultats quelle est dans chacun de ces cas la stéréochimie du composé $\text{CH}_3\text{--CH(D)--CH(Br)--CH}_3$ qui subit l'attaque des ions éthanolate.
 - 2 Indiquer la stéréochimie de la réaction d'addition de DBr sur le but-2- ne dans les conditions évoquées : les atomes D et Br se sont-ils additionnés du même côté du plan de l'alcène initial ou bien de part et d'autre du plan de l'alcène initial ?

Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

Réactions d'addition des organomagnésiens sur les aldéhydes et cétones, sur les esters, sur CO_2 , sur les époxydes et sur les halogénoalcanes (couplage de Würtz).

Exercice 1.B : Dosage d'un magnésien par la méthode de Zérévitinov

La réaction de 15.6 g d'iodométhane avec un excès de magnésium donne un volume de 200 cm^3 d'une solution éthérée limpide. Un prélèvement de 2.00 cm^3 de cette solution est mis à réagir avec de l'eau en présence d'acide. À 25° , sous pression de 1.00 bar, un volume de 22 cm^3 de gaz est recueilli.

- 1 Quel est le produit **A** de la réaction de l'iodométhane sur le magnésium ? Interpréter sa formation par une équation de réaction.
- 2 Quel est le gaz recueilli ? Interpréter sa formation par un schéma réactionnel.
- 3 Calculer la quantité de produit **A** obtenu et le rendement de sa formation. Quelle hypothèse a dû être faite pour obtenir ces valeurs ?

Données : Masses molaires en g mol^{-1} I : 126.9

Exercice 2.B : Déshydrohalogénéation du dibromostilbène

Le dibromostilbène, noté **A**, a pour formule $\text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{Ph}$. Le groupe Ph représente le radical phényle lié par une liaison simple à un carbone. Le bromostilbène, noté **B**, a pour formule $\text{Ph}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}-\text{Ph}$.

- 1 Le composé **A** présente trois stéréoisomères que l'on notera A_1 , A_2 et A_3 : le composé chimique contenant des molécules de A_1 ne présente pas de pouvoir rotatoire ; dans la molécule A_2 , les deux carbones asymétriques sont de descripteurs stéréochimiques (*R*). Représenter A_1 , A_2 et A_3 . On utilisera impérativement la représentation de *NEWMAN* en confirmation décalée.
- 2 Quel type de stéréoisomérisation présente le composé **B** ?
- 3 Le composé chimique contenant uniquement des molécules A_1 , qui ne présente pas de pouvoir rotatoire, est soumis à une réaction de déshydrohalogénéation de molecularité 2 (mécanisme E_2) ; on obtient alors B_1 .
 - a Quel réactif peut-on employer pour réaliser cette transformation ?
 - b Le fait de chauffer favorise-t-il cette réaction ?
 - c Comme il s'agit d'une réaction de mécanisme E_2 , indiquer, en justifiant, la stéréochimie du composé B_1 et son descripteur stéréochimique.
- 4 On réalise la réaction de déshydrohalogénéation précédente sur un mélange A_2 et A_3 . ; qu'obtient-on ?
- 5 Par une séquence non décrite, on obtient la molécule $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{Ph}$. On fait réagir à froid une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. Quel est le produit organique **C** obtenu ? Par quel type de mécanisme ?

Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-03-13

Question de cours :

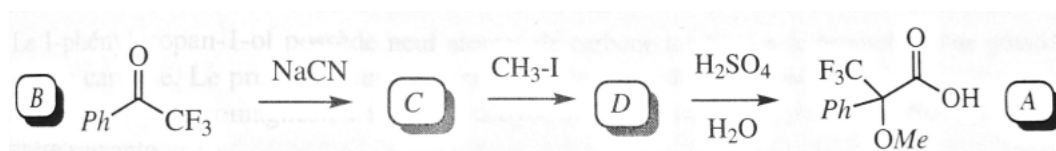
Généralités sur la structure et la réactivité chimique des organomagnésiens ; préparation des organomagnésiens : bilan des réactions selon la nature de RMgX , conditions opératoires (solvant, réactions parasites,...) ;

Exercice 1.C : Rétrosynthèse

À partir de 2-chloropropane et de propanone comme seuls réactifs organiques, de tout réactif minéral ou de tout solvant utiles, proposer d'une suite de réactions permettant de préparer le 2,3-diméthylbutan-2-ol.

Exercice 2.C : Synthèse de l'acide de MOSHER

L'acide de MOSHER **A** (acide 3,3,3-trifluoro-2-méthoxy-2-phénylpropanoïque) est préparé de la façon suivante : $-\text{Ph}$ et $-\text{Me}$ désignent les groupements phényle et méthyle.



- 1 Donner la structure de l'intermédiaire **C** (non isolé) et proposer un mécanisme pour expliquer sa formation, sachant que la réaction de formation est une addition nucléophile (on pourra raisonner par analogie avec la nucléophilie des organomagnésiens).
- 2 Donner la structure de **D**.
- 3 L'acide de MOSHER **A** ainsi formé possède-t-il une activité optique ? Justifier la réponse.

Ce composé **A** est dissous dans l'éthanol à température ambiante.

La (*R*)-(+)-1-phényléthylamine est ajoutée à la solution précédente qui est chauffée puis abandonnée à température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc **E** qui a précipité est récupéré (et le filtrat réservé), lavé et purifié deux fois par recristallisation. Les cristaux incolores obtenus sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Après 30 min d'agitation, le milieu est extrait avec de l'éther diéthylique, la phase éthernée est séchée puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le liquide incolore obtenu est identifié par les données physiques comme étant l'acide **A** ; son pouvoir rotatoire spécifique à 298 K vaut $[\alpha]_D = +65^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mL}$.

Par ailleurs, le filtrat précédant contenant le composé **F** est acidifié (HCl) aqueux). Le mélange est traité comme précédemment et après purification, un liquide incolore également identifié comme étant l'acide **A** est obtenu. La détermination de son pouvoir rotatoire spécifique à 298 K donne $[\alpha]_D = -65^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mL}$ et son atome de carbone stéréogène est de descripteur stéréochimique (ou configuration absolue (*S*)).

On indique qu'une amine est une base, susceptible de se protoner sur l'atome d'azote lors de la réaction avec une acide (ex : acide carboxylique).

- 4 En déduire les structures **E** et **F**. Quelle est la relation d'isomérisie entre des deux composés ?
- 5 Nommer la séquence permettant d'obtenir **E** et **F** purs à partir de l'acide **A**.
- 6 En représentation de *CRAM*, dessiner l'isomère dextrogyre de l'acide **A**.