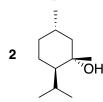
Exercices: Eliminations

Exercice 1:

1. La réaction suivante menée dans ces conditions conduit au produit anti-Zaitsev, aussi appelé produit Hofmann, proposez une explication et un mécanisme pour cette réaction.

2. La même réaction est conduite sur le substrat **2** suivant en présence d'acide sulfurique, à reflux dans l'ethanol. Proposez un mécanisme et déterminer le produit majoritairement obtenu.



Exercice 2:

- 1. Déterminer la structure des dérivés bromés qui donne le dérivé éthylénique proposé comme produit unique d'une réaction d'élimination.
 - (a) 2-méthylpropène
 - (b) propène
 - (c) 4-méthylcyclohexène
 - (d) 3,3-diméthylcyclopentène
 - (e) méthylènecyclohexane (méthylène : $= CH_2$)
- 2. Déterminer la structure de tous les alcènes qui peuvent être obtenus par une E_2 à partir des dérivés halogénés suivants :
 - (a) 2-bromopentane
 - (b) 3-bromopentane
 - (c) 3-bromo-2-méthylpentane
- 3. Expliquer que le cis-1-bromo-2-méthylcyclohexane avec de la potasse (KOH) donne majoritairement du méthylcyclohexène alors que le trans donne du 3-méthylcyclohexène.
- 4. Quel(s) stéréoisomère(s) du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane condui(sen)t à un composé Z en majorité par action d'une base forte?

Exercice 3:

- 1. La déshydrohalogénation du (R)-3-iodo-2,2,5-triméthylhexane en présence d'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol à 55°C conduit à un mélange d'alcènes.
 - (a) Quel est le nom de ce type de réaction? Donner sa loi de vitesse et représenter schématiquement son profil énergétique.
 - (b) Représenter et nommer les alcènes qu'il est possible d'obtenir par cette réaction. Quel est le produit majoritaire attendu?

- (c) Représenter les différents conformères du (R)-3-iodo-2,2,5-triméthylhexane en projection de Newman selon l'axe $C_3 C_4$.
- (d) Écrire le mécanisme réactionnel en représentant le réactif, les états de transition et les produits en projection de Newman.
- (e) Comparer les énergies des différents états de transition accessibles au cours de cette réaction. En déduire le produit majoritaire obtenu.
- 2. La déshydrohalogénation du 2-iodo-4-méthylpentane en présence de base forte conduit aux mélanges d'alcènes suivants :

Ces résultats sont-ils compatibles avec la règle de Zaïtsev? Proposer une explication pour justifier les proportions d'alcènes obtenues.

Exercice 4:

1. Sachant que Ag_2O permet de générer des ions hydroxydes dans l'eau proposer un mécanisme pour les deux étapes de ce processus réactionnel.

2. Dans le cas de la formation d'ammonium à partir d'amines secondaires on observe la formation d'un produit anti-Zaitsev. Proposer une explication.

Exercice 5:

1. Compléter le schéma ci dessous et expliquer les résultats obtenus.

2. Proposer des conditions permettant de privilégier les produits d'élimination ou le produit de substitution.

Exercice 6:

Le (2R, 3S)-2-bromo-3-methylpentane, traité par de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol conduit à un mélange de deux produits. Ce mélange dévie le plan de polarisation de la lumière et on y décèle les vibrations de valence IR (spectroscopie Infra-Rouge) de C=C et C-O.

- 1. Quelle est la loi de vitesse?
- 2. Donner la structure du composé comportant une liaison C-O et préciser le mécanisme de formation de ce produit.
- 3. Donner la structure du composé comportant une liaison C=C et préciser le mécanisme de formation de ce produit.
- 4. Quelle est la stéréochimie des produits?
- 5. Comment former préférentiellement chacun des composes?