

Exercices Classiques — Chapitre 8

Additions nucléophiles, organomagnésiens

Table des matières

1 Action sur un aldéhyde	2
2 Identification d'un organomagnésien	4
3 Synthèses magnésiennes de phéromones d'abeille	7

1 Action sur un aldéhyde

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

- Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde
- Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool

Point Méthode

Déterminer le produit formé lors de l'addition d'un organomagnésien sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone

1. Faire apparaître la polarité de la liaison C–Mg de l'organomagnésien et de la liaison C=O du substrat.
2. Décrire, à l'aide de flèches courbes, l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur le substrat.
3. Écrire le bilan de l'hydrolyse acide du produit d'addition.

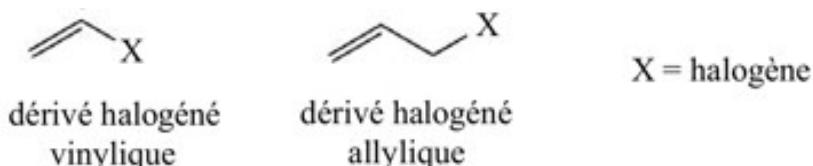
Enoncé

On fait réagir l'organomagnésien issu du (*E*)-1-chloro-but-2-ène avec l'éthanal dans le THF. Une hydrolyse en milieu légèrement acide conduit au produit souhaité.

1. Pourquoi utilise-t-on du THF et non de l'éthoxyéthane (éther) ?
2. Écrire le mécanisme de la réaction et nommer le produit obtenu.
3. Le mélange final obtenu est-il optiquement actif ?

Corrigé

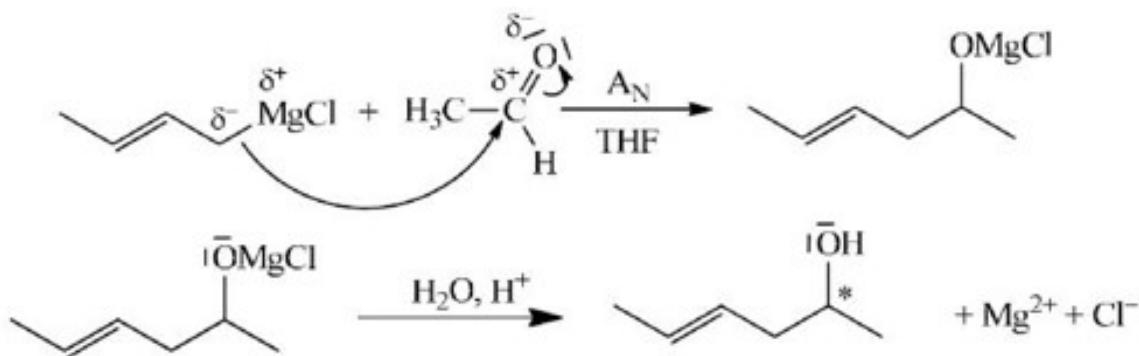
1. Le choix du solvant dépend notamment de la réactivité du dérivé halogéné. En particulier, les dérivés halogénés vinyliques ou allyliques (dont fait partie le 1-chloro-but-2-ène) sont peu réactifs vis-à-vis du magnésium.



Or le THF possède un pouvoir solvatant plus important que l'éther car les doublets non liants portés par l'atome d'oxygène sont plus accessibles, ce qui permet au THF de stabiliser l'orga-

nomagnésien vinylique formé. De plus, la température d'ébullition du THF, plus élevée que celle de l'éthoxyéthane, permet de chauffer le milieu réactionnel pour amorcer la synthèse.

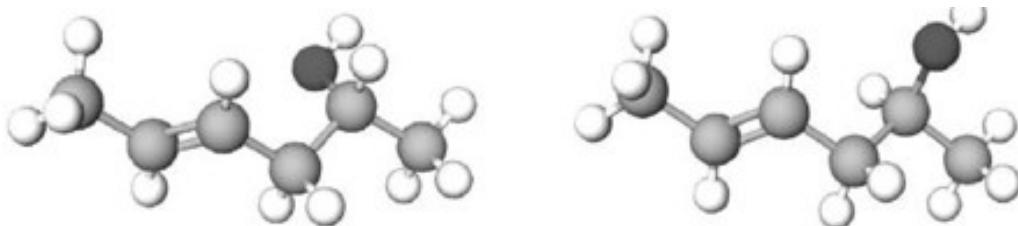
2. L'organomagnésien issu du dérivé halogéné réagit sur l'éthanal selon une addition nucléophile, suivie d'une hydrolyse acide :



Le produit obtenu est le (*E*)-hex-4-én-2-ol.

3. On constate que l'atome de carbone électrophile qui subit l'attaque de l'organomagnésien devient asymétrique. Or, le groupe carbonyle est plan, donc l'attaque de l'organomagnésien peut se faire de façon équiprobable de part et d'autre de ce plan, et l'atome de carbone asymétrique formé a pour descripteur stéréochimique *R* à 50 % et *S* à 50 %.

On obtient ainsi un mélange équimolaire de (*2R,4E*)-hex-4-én-2-ol et de (*2S,4E*)-hex-4-én-2-ol, puisque la configuration de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ reste inchangée au cours de la réaction. Le mélange final contient deux énantiomères en quantités égales : c'est un mélange racémique, optiquement inactif.



2 Identification d'un organomagnésien

Niveau de difficulté : ★★☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool.

Point Méthode

Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool

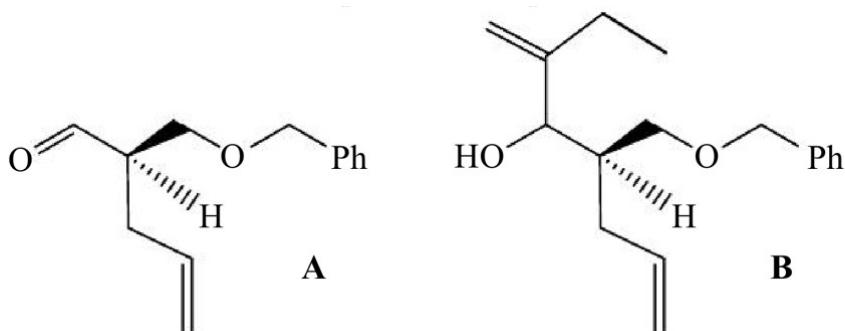
La synthèse magnésienne d'un alcool met en jeu la réaction d'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un composé carbonylé. La nature du composé carbonylé dépend de la classe de l'alcool à obtenir.

1. L'addition nucléophile d'un organomagnésien sur le méthanal conduit à un alcool primaire.
2. L'addition nucléophile d'un organomagnésien sur un aldéhyde (autre que le méthanal) conduit à un alcool secondaire.
3. L'addition nucléophile d'un organomagnésien sur une cétone conduit à un alcool tertiaire.

Sur une représentation du produit à obtenir, mettre en évidence la liaison C–C créée au niveau de l'atome de carbone fonctionnel de l'alcool. En déduire la nature des réactifs utilisés lors de la synthèse de l'alcool.

Enoncé

La monensine possède des propriétés antibiotiques intéressantes pour lutter contre les maladies du bétail. La synthèse totale de la monensine, réalisée par KISHI Yoshito en 1979, fait intervenir la transformation de **A** en **B**, les deux composés étant représentés ci-dessous.



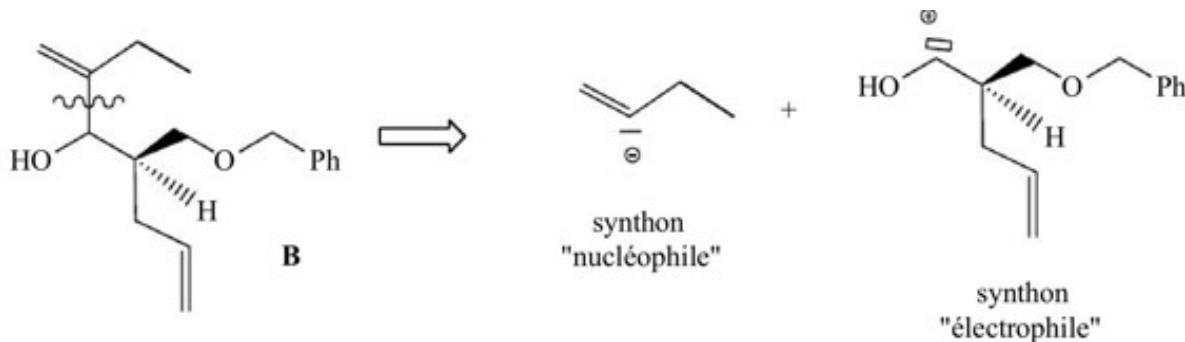
Le composé **A** réagit avec un organomagnésien dans le THF à 0 °C. On obtient, après hydrolyse, le composé **B**.

1. Donner la formule de l'organomagnésien utilisé et écrire le mécanisme de la réaction.

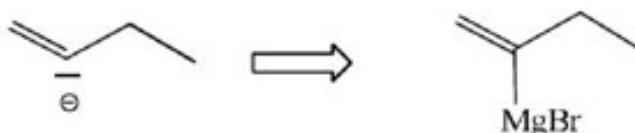
2. La transformation de **A** en **B** n'étant pas stéréosélective, représenter les produits obtenus et préciser leur relation de stéréoisométrie.

Corrigé

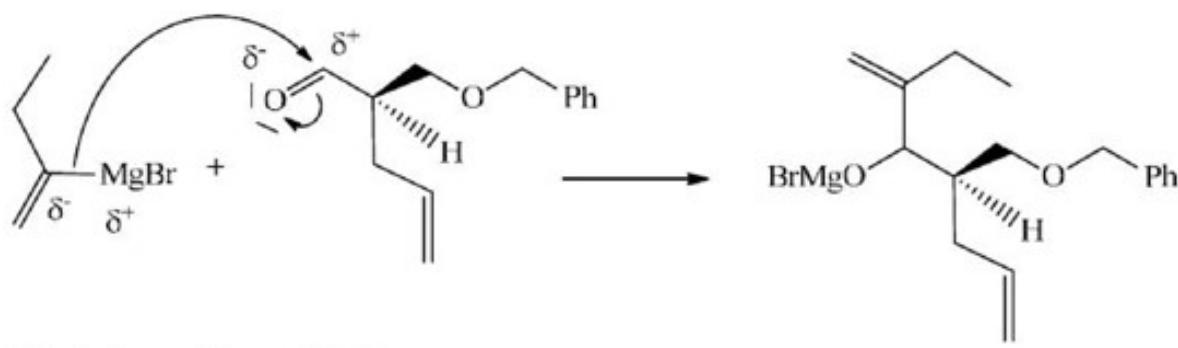
1. Analysons la structure de **B**, par comparaison avec la structure de **A**. On peut identifier la liaison C–C créée par addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'aldéhyde **A**.



Le synthon « nucléophile » est issu de l'organomagnésien. Il s'agit donc du bromure de but-1-én-2-ylmagnésium.

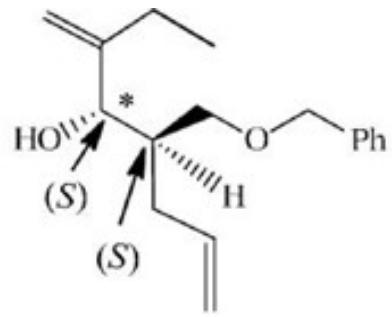
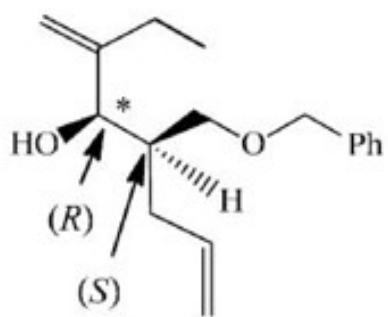


Écrivons le mécanisme de la réaction d'addition nucléophile.



L'hydrolyse acide conduit à **B**.

2. L'atome de carbone fonctionnel créé lors de la réaction d'addition nucléophile est asymétrique. La transformation n'étant pas stéréosélective, on obtient les deux composés ci-dessous en quantités égales.



La configuration de l'atome de carbone asymétrique du composé A est inchangée. Les deux composés sont donc des diastéréoisomères.

3 Synthèses magnésiennes de phéromones d'abeille

Niveau de difficulté : ★★☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone
- Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un acide carboxylique.

Point Méthode

Prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un acide carboxylique

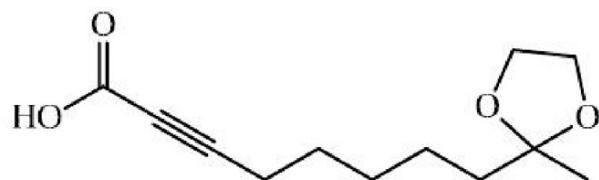
La synthèse magnésienne d'un acide carboxylique met en jeu la réaction d'addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone.

1. Sur une représentation du produit à obtenir, mettre en évidence la liaison C–C au niveau de l'atome de carbone fonctionnel de l'acide carboxylique.
2. En déduire la nature de l'organomagnésien mixte utilisé lors de la synthèse de l'acide carboxylique.

Enoncé

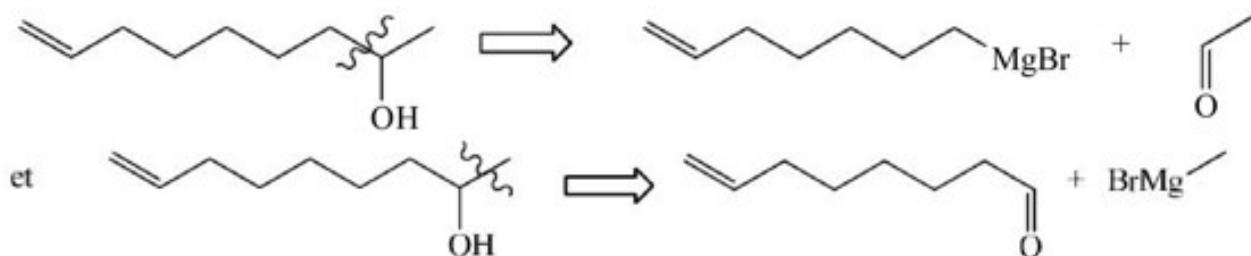
Les phéromones sont des substances chimiques émises par les animaux et certains végétaux, et qui permettent une communication entre les individus d'une même espèce, parfois à grande distance. On réalise la synthèse industrielle de phéromones pour des études scientifiques ou pour divers usages agricoles.

1. Le non-8-én-2-ol est un intermédiaire de synthèse dans la préparation d'une des phéromones sexuelles de l'abeille. Plusieurs voies de synthèse mettant en jeu un organomagnésien permettent d'obtenir ce composé. Prévoir les réactifs utilisés dans chaque cas.
2. Le composé ci-dessous intervient dans une voie de synthèse d'une phéromone mandibulaire d'abeille. Quelle fonction, présente dans ce composé, peut être obtenue par une synthèse magnésienne ? Prévoir les réactifs utilisés. Comment peut-on préparer l'organomagnésien utilisé ?

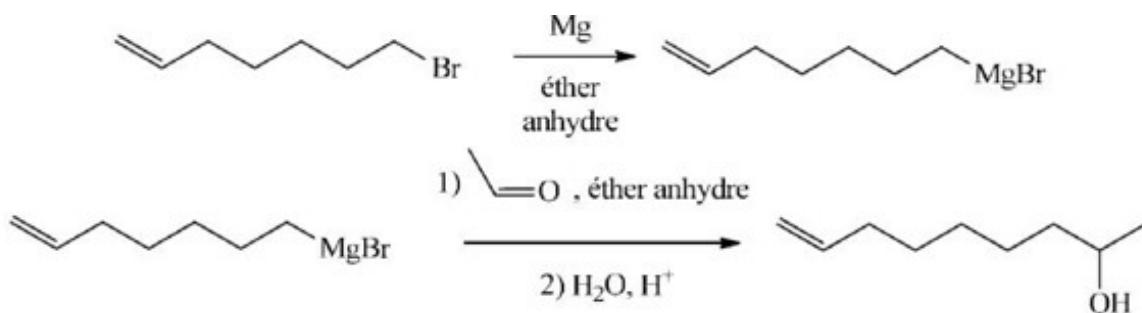


Corrigé

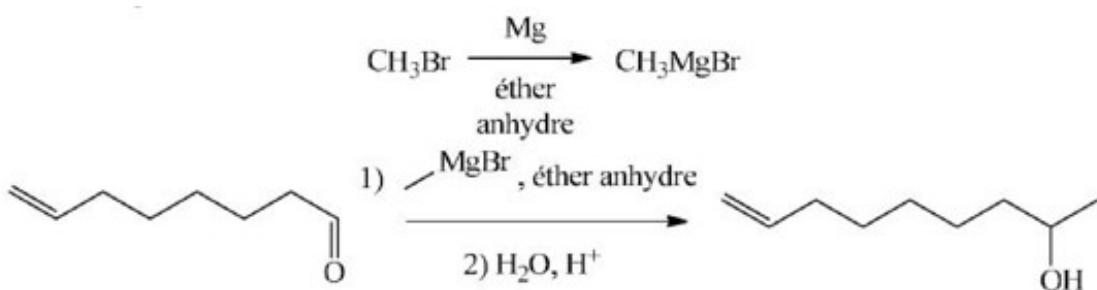
1. Analysons la structure du non-8-én-2-ol. Cet alcool secondaire peut être obtenu par addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde. La liaison C-C a été créée au niveau de l'atome de carbone fonctionnel du produit, ce qui permet d'envisager deux voies de synthèse de l'alcool.



On peut donc proposer le schéma réactionnel suivant :



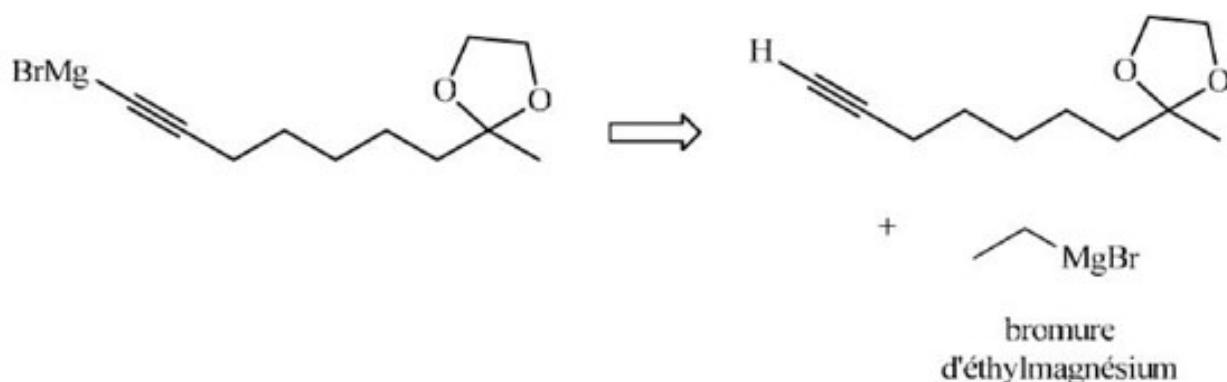
La deuxième possibilité est la suivante :



2. Le composé représenté contient une fonction acide carboxylique, et peut donc être obtenu par addition nucléophile d'un organomagnésien mixte sur le dioxyde de carbone. La liaison C-C a été créée au niveau de l'atome de carbone fonctionnel du produit, ce qui permet d'envisager la voie de synthèse suivante :



L'organomagnésien mixte utilisé est un organomagnésien mixte acétylénique, qui peut être synthétisé par réaction entre un organomagnésien mixte (dont la nature de la chaîne carbonée n'a pas d'influence sur la réaction donc peut être adaptée à la nature des réactifs disponibles au laboratoire) et un alcyne terminal.



On peut alors proposer le schéma réactionnel suivant :

