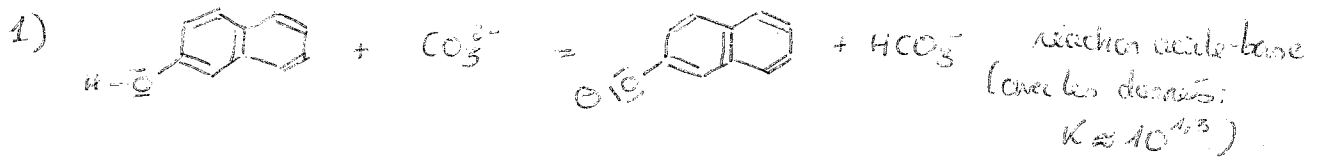


Correction Devoir Surveillance 8

Chimie Organique

Partie 1



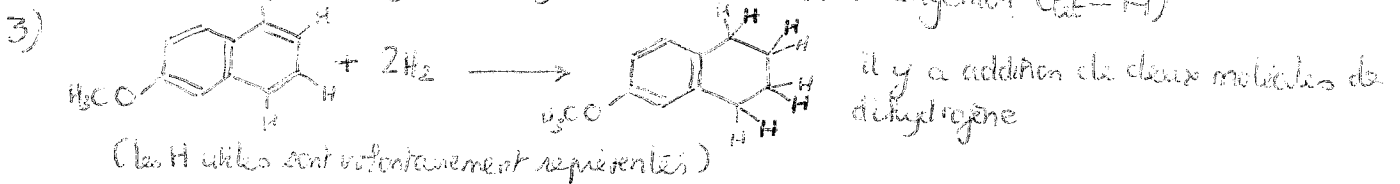
Puis S_N2 (C électrophile attaqué peu encombré et carbonation pérorchéel si S_N1 très instable):



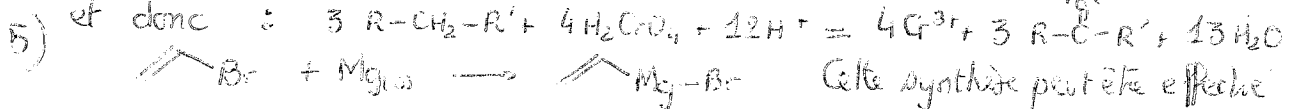
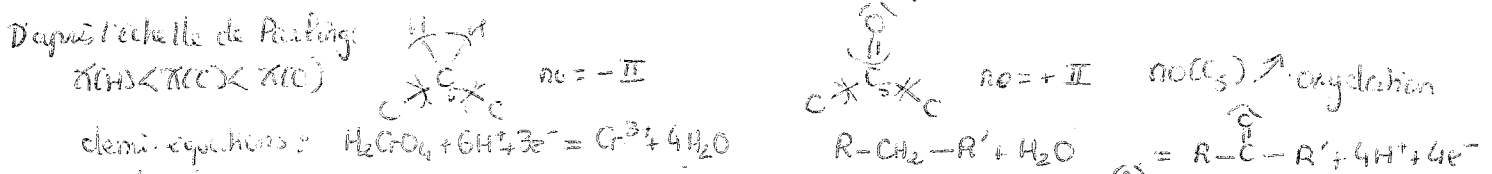
Cette réaction est appelée synthèse de Williamson.

- 2) Substrat :
- bande forte et fine à 3600 cm^{-1} : vibration d'élongation O-H (la bande est fine car le β -naphthol est dilué en solution: pas de liaison hydrogène intermoléculaire entre molécules de β -naphthol).
 - Juste un peu au-dessus de 3000 cm^{-1} : vibration d'élongation $C_{sp^2}-H$ aromatique.
 - Entre 1500 et 1600 cm^{-1} : vibration d'élongation $C=C$ aromatique.

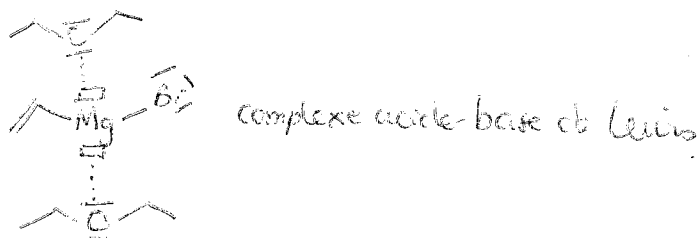
Produit A: disparition de la bande O-H. Apparition de bandes entre 2900 et 3000 cm^{-1} dues au groupe méthyle $-CH_3$ (vibration d'élongation $C_{sp^3}-H$)

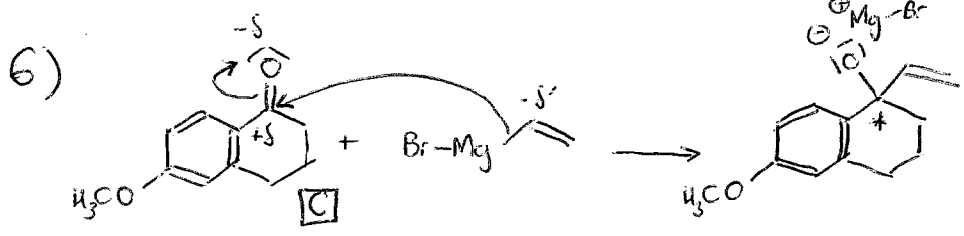


- 4) Deux réponses possibles :
- sur C_5 , 10 en plus, 2H en moins, il s'agit "clairement" d'aromatization.
 - On peut aussi calculer le no de C_5 avant et après:



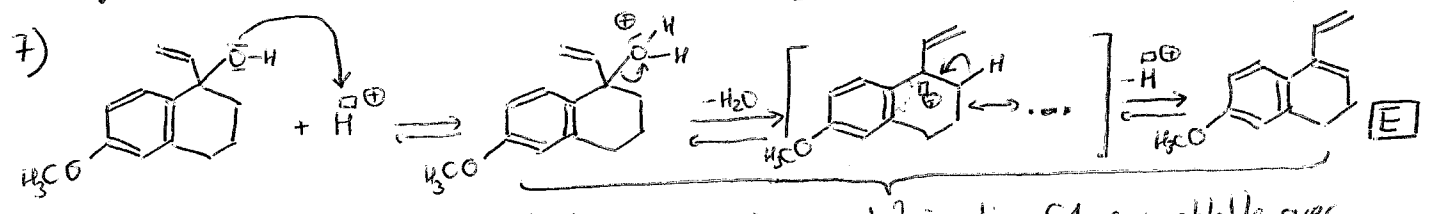
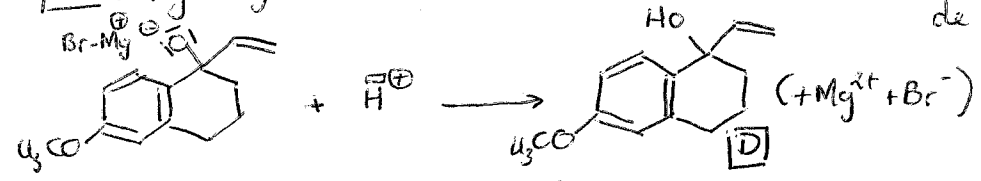
CC(Br)C + Mg >> CC(Mg)C Cette synthèse peut être effectuée dans l'éther (COCOC) ou le THF (C1CCOC1), anhydre. Ce solvant va notamment stabiliser l'organomagnésien formé.





les 2 énantiomères peuvent être obtenus car l'attaque de l'organomagnésien est équiprobable de part et d'autre du plan de la cétone.

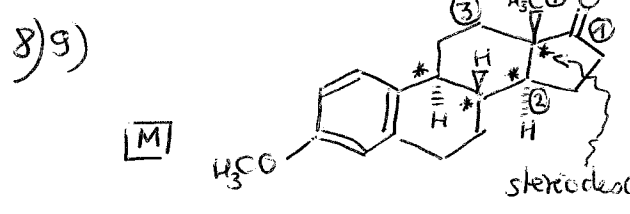
puis: hydrolyse acide



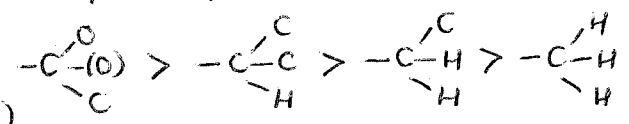
réaction acide / base: on obtient un bon nucléofuge

mécanisme d'élimination E1 vraisemblable avec passage par un carbocation fortement stabilisé par délocalisation des e⁻ π du cycle et de la liaison π exocyclique (formules méromères non représentées ici)

La stabilité particulière du carbocation et du produit obtenu (forte conjugaison des e⁻ π) doit expliquer le fait qu'il ne soit pas nécessaire de trop chauffer... alors que l'on souhaite faire une élimination.

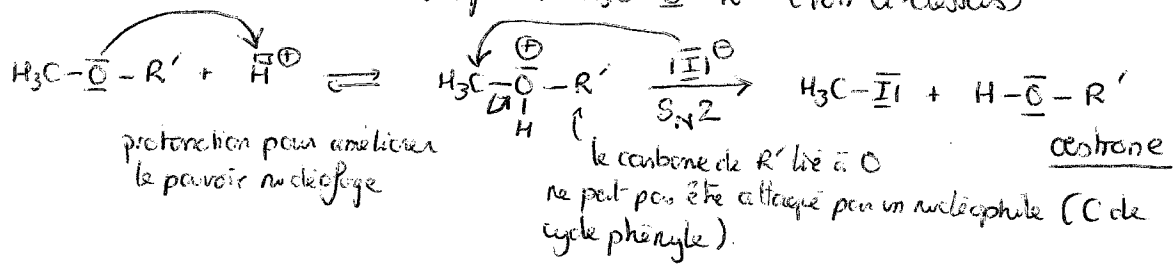


ordre de priorité:



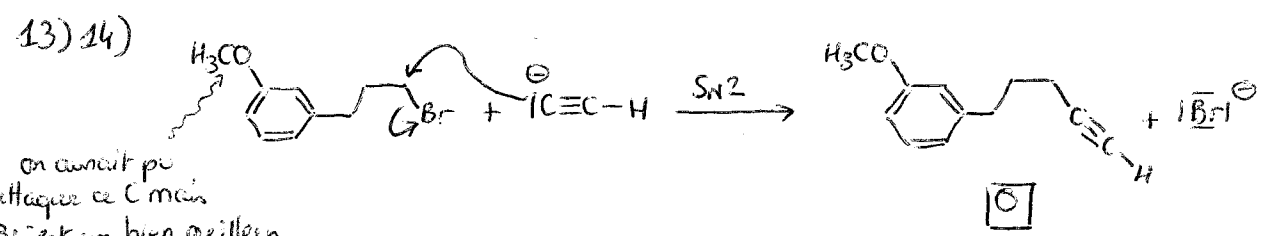
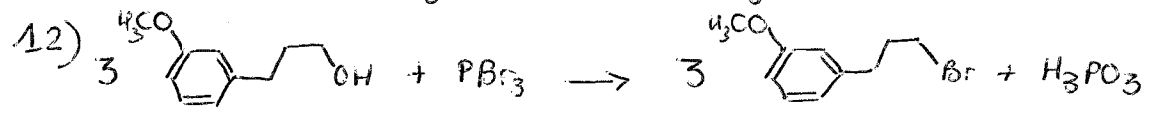
stéréodescripteur (S)

10) la molécule M est schématisée par: H₃C-O-R' (voir ci-dessus)



Partie 2

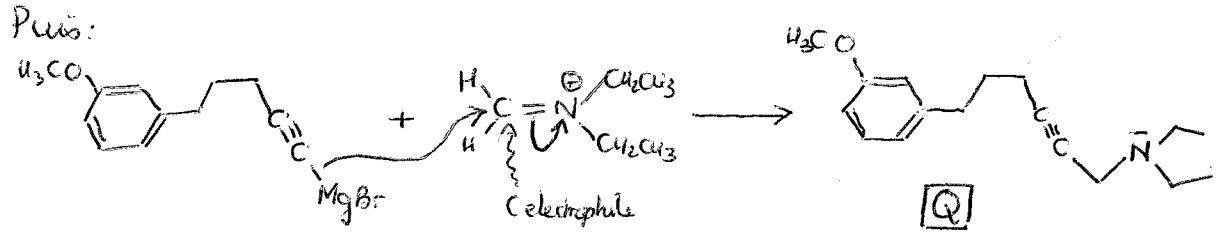
11) Bromure d'éthylmagnésium (CH₃CH₂MgBr)



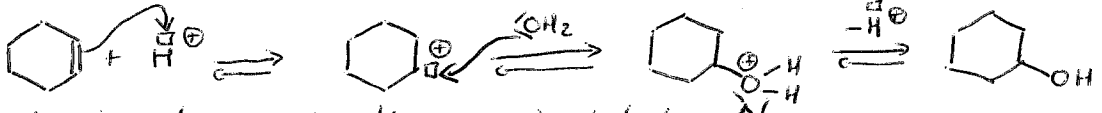
on aurait pu attaquer ce C mais Br⁻ est un bien meilleur nucléofuge...



réaction acide-base très quantitative : le gaz observé est de l'éthane.

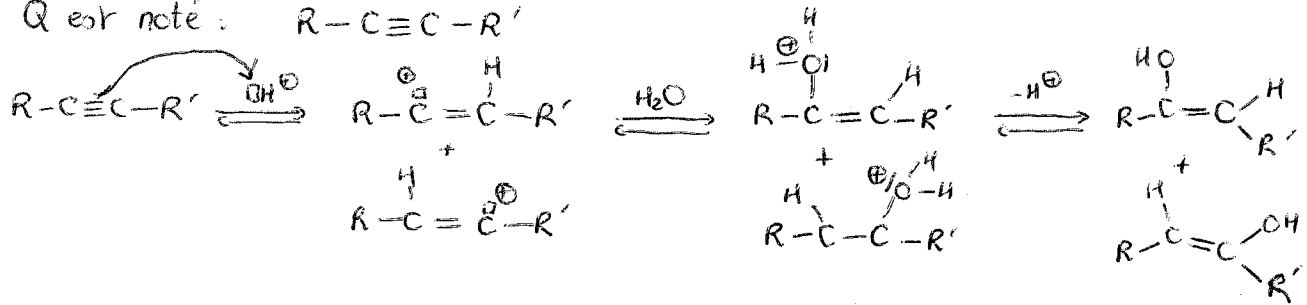


15) Par exemple :



(l'hydratation d'une C=C a lieu en ajoutant de l'eau (en général en excès pour déplacer les équilibres), en milieu acide (catalyse avec H₂O₄ par ex.)

16) Q est noté :



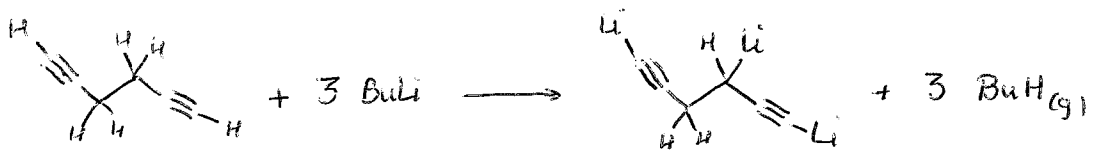
on obtient 2 isomères.

Remarque :

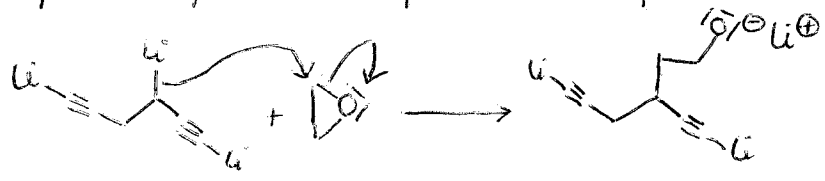
les isomères obtenus s'isomérisent in situ en cétone $R-C(=O)-CH_2-R'$ et $R-CH_2-C(=O)-R'$ (voir cours de 2^e année).

Partie 3

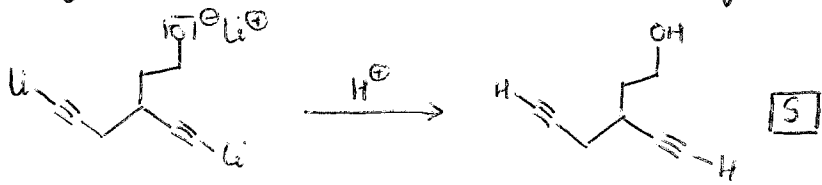
17) Par réaction acide-base, le butyllithium donne du butane (gazeux). Il faut employer 3 équivalents de butyllithium car celui-ci va d'abord déprotoner les alcyne terminaux (pKa ≈ 25 voir partie 2), bien plus acide :



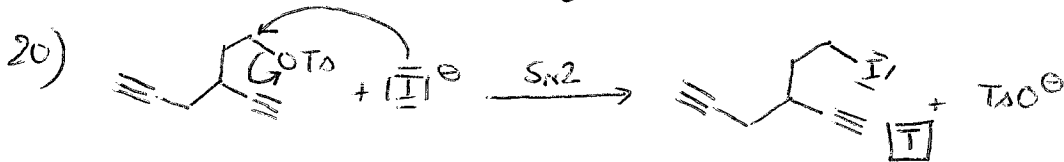
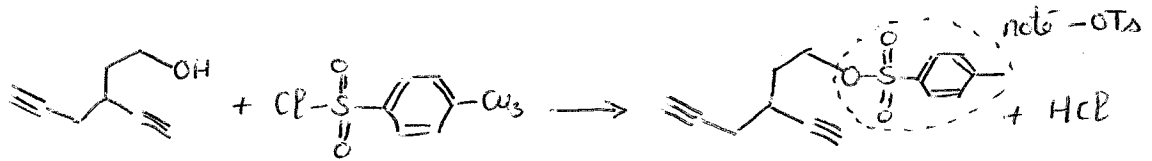
18) Le carbone de l'organolithien en α de C≡C est selon toute vraisemblance bien plus nucléophile et attaque un Célectrophile de l'oxacyclopropane :



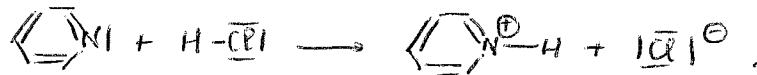
Par hydrolyse acide, on protone l'alkoolate et on reforme les alcynes terminaux



19) Objectif: concentrer le groupe hydroxyle OH en un bien meilleur nucléofuge

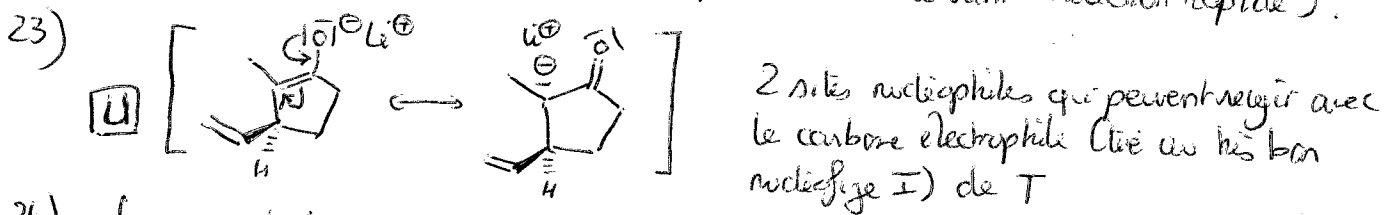


21) Comme le montre l'équation de la réaction (question 19), on libère HCl qui est piégé par la pyridine

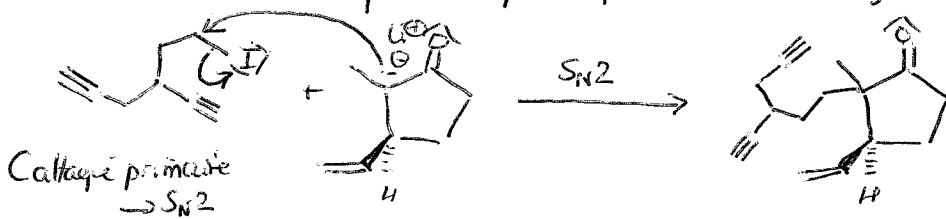


On évite ainsi un dégagement gazeux de HCl.

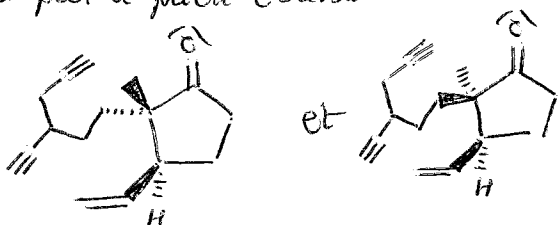
22) L'acétone $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ est un solvant polaire aprotique. Dans un tel solvant, l'anion I^- nucléophile est dissocié de son contre-ion, mal solvate (pôle + S du solvant peu accessible). L'ion I^- est donc très nucléophile dans ce solvant (réaction rapide).



24) Le produit obtenu présente une bande forte vers 1700 cm^{-1} caractéristique de la présence d'une liaison C=O. On en déduit que c'est le C de U qui joue le rôle de site nucléophile (au lieu de préserver la C=O).



25) On peut à priori obtenir :



Ce sont des diastéro-isomères. Leurs propriétés physiques (et chimiques) sont à priori différentes. Ils sont a priori séparables aisément (bien plus que dans un énantiomères...)