
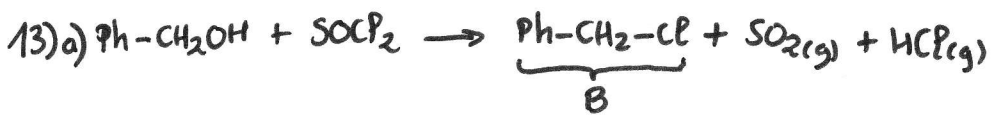


Corrigé Devoir Surveillé 7

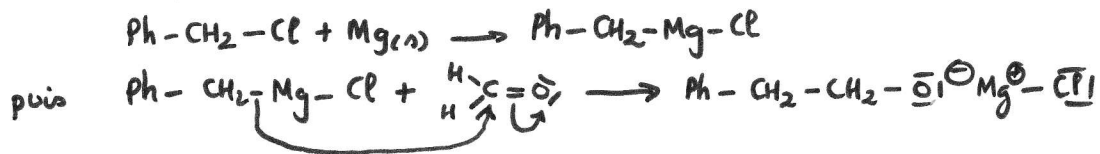
Synthèse Organique

Problème 1

- 1) Victor Grignard
- 2) $\text{Ph-Br} + \text{Mg}(\text{cs}) \rightarrow \text{Ph-Mg-Br}$
- 3) Car l'organomagnésien peut réagir (et donc être détruit) avec la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et le dioxygène de l'air. On peut choisir le diazote ou l'argon.
- 4) la verrerie doit être sèche (placée à l'étuve auparavant), les réactifs anhydres
- 5) les problèmes:
 - la pince est "mal" placée : on peut effectivement placer une pince (pas trop serrée) au niveau du réfrigérant mais il faut en priorité une pince qui maintienne le ballon (au niveau du col central).
 - le montage devrait être en position "haute", avec un support-levateur : ainsi on pourra charger l'appareil à glusion sous le ballon. Note : s'il est nécessaire de chauffer, un bain-marie ou un chauffe-ballon sera plus approprié qu'une plaque...
 - Il ne faut surtout pas de bouchon en haut du réfrigérant (risque de surpression) mais plutôt une garde avec des cristaux de $\text{CaCl}_2(\text{cs})$.
 - Il faut une ampoule de lecture vide : ici si l'on ouvre le robinet, le liquide ne s'écoulera pas à cause de la dépression qui se créera très rapidement au-dessus du liquide.
- 6) On peut chauffer légèrement ou ajouter un peu de diiode solide par exemple.
- 7) Pour éviter la réaction parasite de Würtz : $\text{Ph-Br} + \text{Ph-Mg-Br} \rightarrow \text{Ph-Ph} + \text{MgBr}_2$
- 8) 
- 9) A: $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
- 10) 2-phényléthanol
- 11) Bande large à 3350 cm^{-1} : vibration O-H (alcool)
Bandes entre 3000 et 3100 cm^{-1} : vibration $\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}$
Bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} : vibration $\text{C}_{\text{al}}\text{-H}$
Bandes entre 1450 et 1600 cm^{-1} : vibration $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ (et "peigne aromatique" : plusieurs petits bandes entre 1700 et 2000 cm^{-1})
Toutes ces bandes caractérisent bien des liaisons présentes / attendues dans la molécule A.
- 12) On peut mesurer l'indice de réfraction du liquide et comparer à la valeur de référence dans le Handbook. On peut effectuer une comparaison avec le produit commercial par chromatographie (CCM par exemple sur plaque de silice)

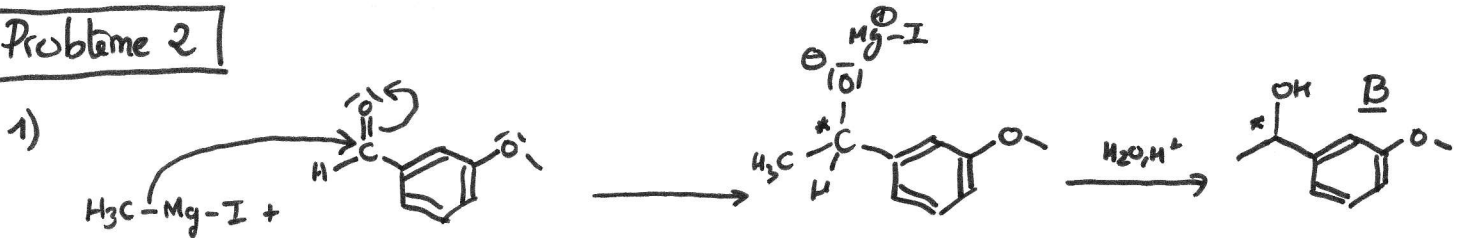


b) On peut proposer



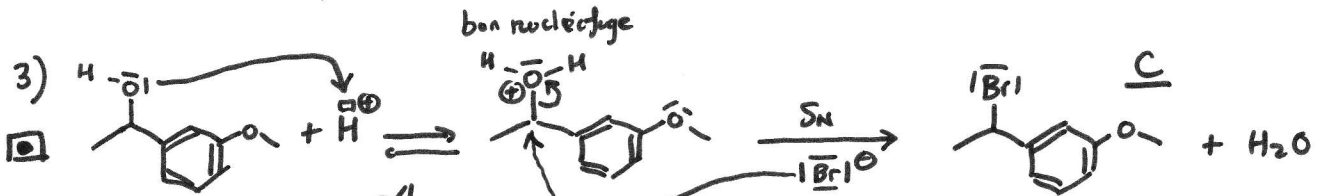
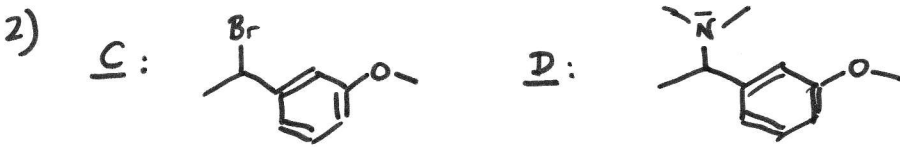
puis hydrolyse acide : on obtient A $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Problème 2

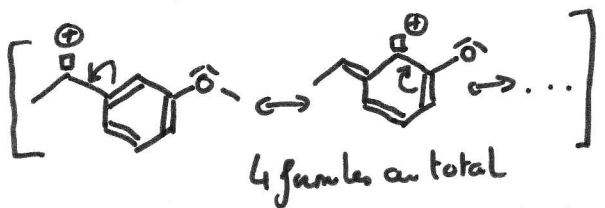


aldéhyde localement plan.
L'organomagnésien peut attaquer de manière équivalente de part et d'autre de ce plan

On va donc obtenir un mélange racémique a priori



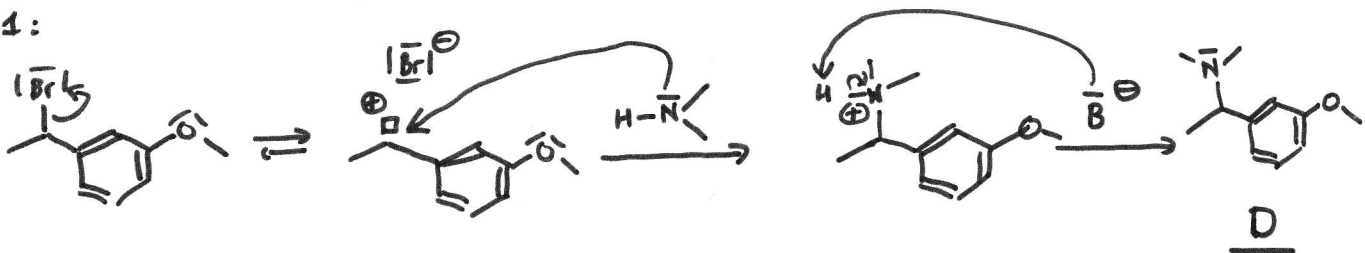
ici on a proposé un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (deuxième secondaire...). Le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ est néanmoins vraisemblable car le carbocation enriégé est plutôt stable (plusieurs formules résonantes, voir à gauche) : difficile de trancher...



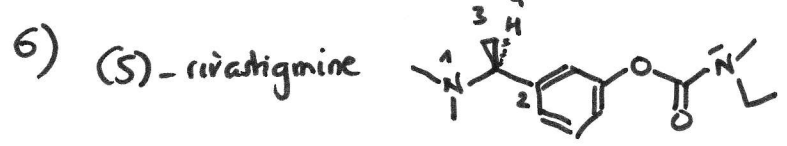
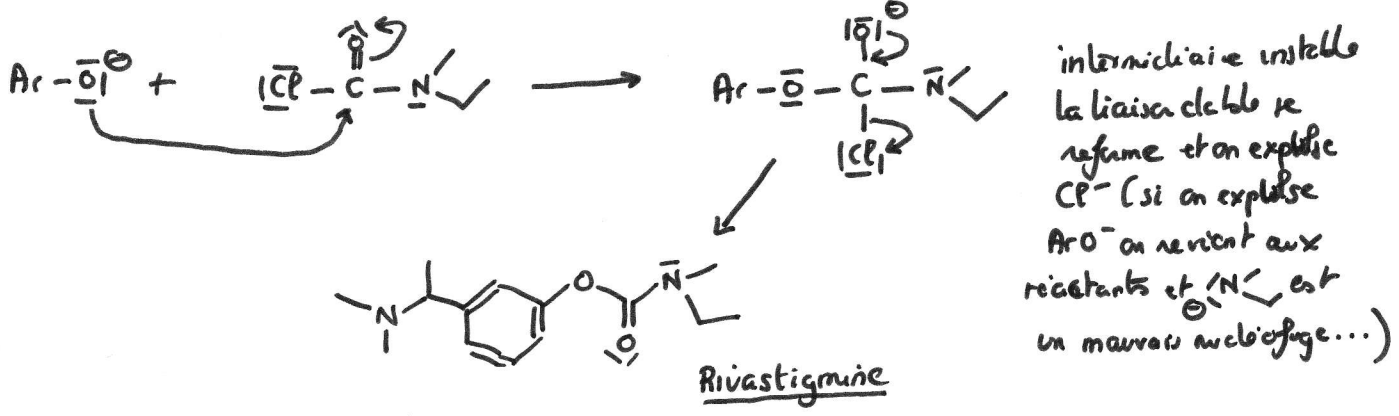
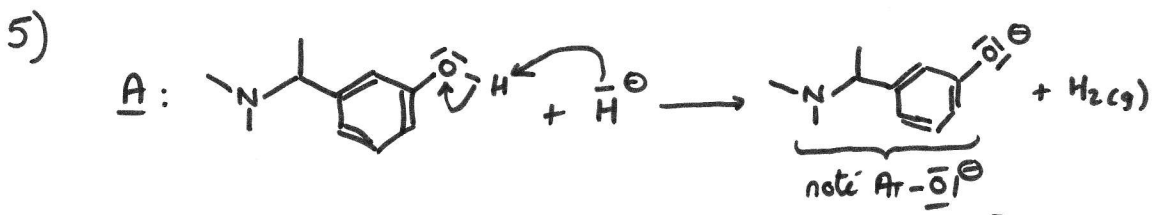
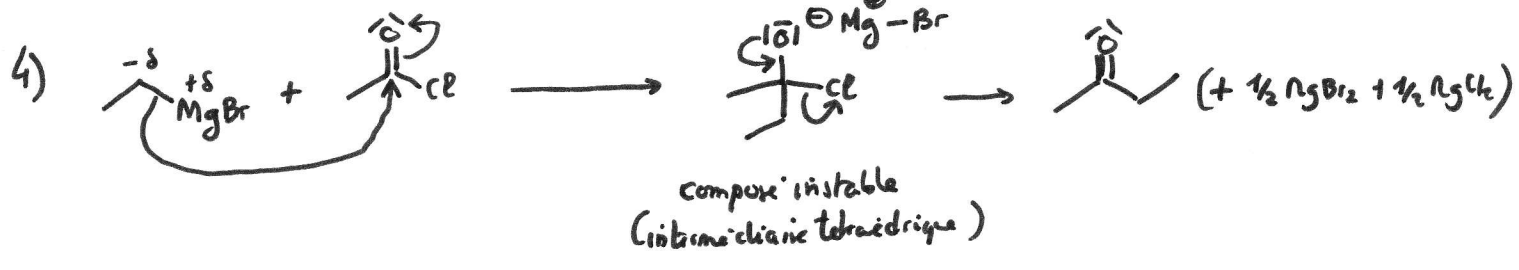
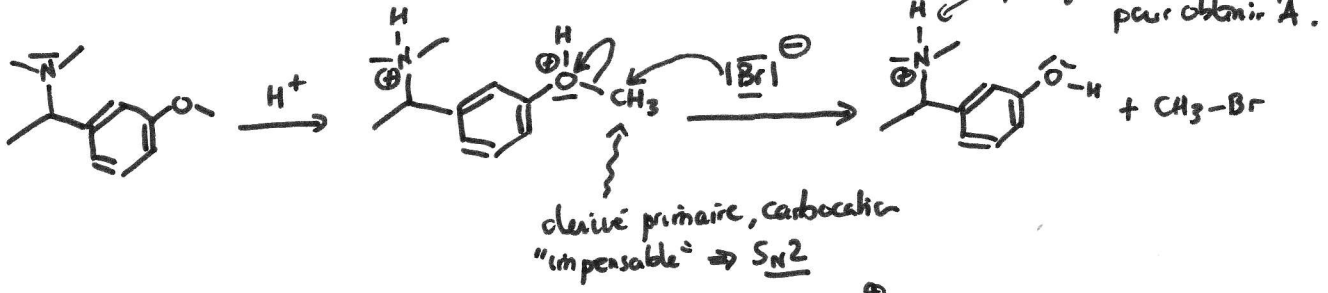
Note: convertir la formule brute de C et la disparition de la fonction alcool O-H en infrarouge.

□ Dans la réaction $\text{C} \rightarrow \text{D}$ à nouveau les 2 mécanismes ($\text{S}_{\text{N}}2/\text{S}_{\text{N}}1$) sont vraisemblables...

Si $\text{S}_{\text{N}}1$:



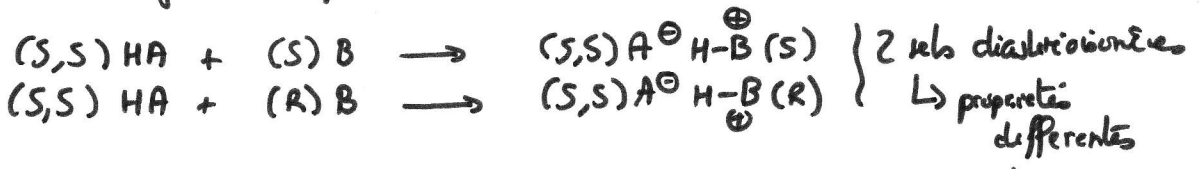
En milieu acide, on protone l'amine et l'oxygène



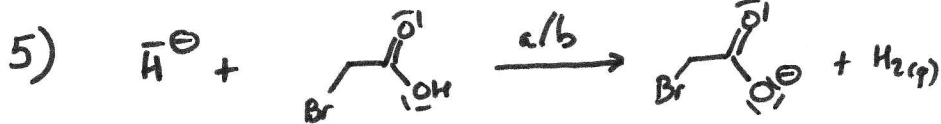
7) Le C* apparaît dès la première réaction, de manière non sélective. Que les S_N qui survient soient S_N1 ou S_N2 on obtiendra toujours au final un mélange (ou racémique). (la réaction A+E ne "touche" pas au C*).

8) On utilise un acide, le (S,S)-DTTA noté (S,S)-HA
la rivastigmine est une base (fonction amine à côté du C*), noté B.

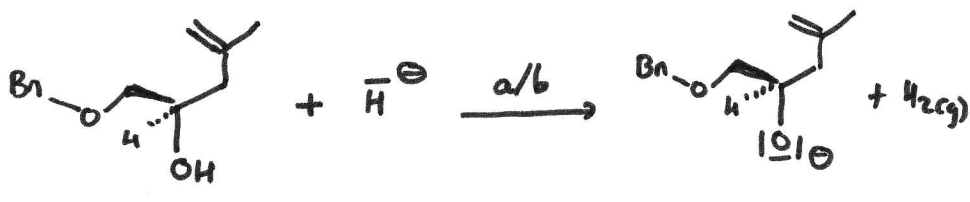
Par réaction entre le mélange racémique et l'acide:



On isole le sel (S,S) A[⊖] H[⊕]-B(S) et on ajoute une base pour reformer B(S). ← séparables!

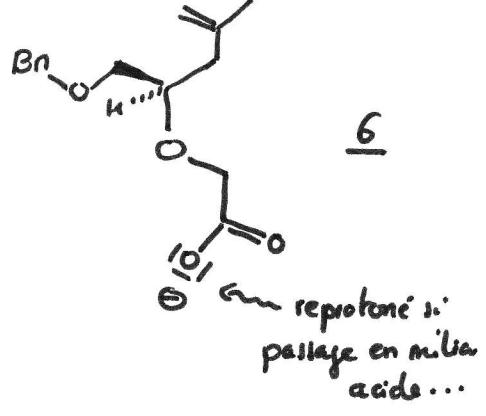
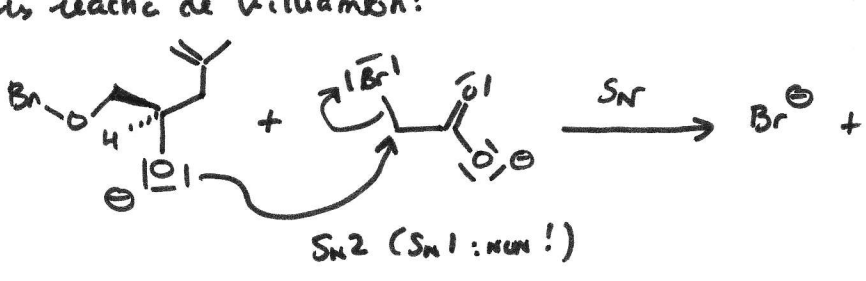


l'acide carboxylique débite le 1^{er} équivalent d'hydrogène 5

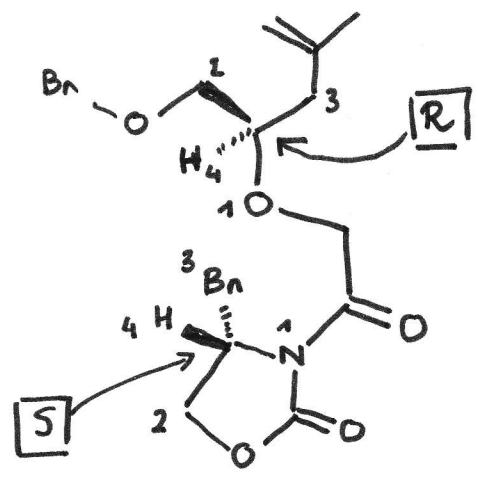


2^e réaction a/b : le 2^e équivalent d'hydrogène déprotone l'alcool

Puis réaction de Williamson:



6)



Justification : ordre de priorité