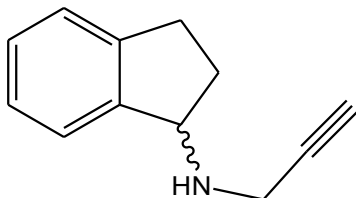


**DS n°1 – CORRECTION
CHIMIE ORGANIQUE**

Correction Problème n°1 : Synthèse de la (R)-rasagiline

Q1.



formule brute $C_{12}H_{13}N$

Q2.

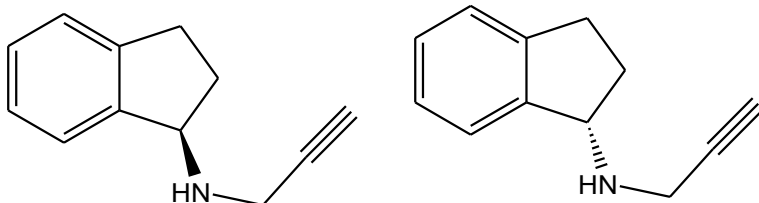
D'après le document 4, $n = (2 \times 12 + 2 - 13 + 1)/2 = 7$

La molécule possède 7 insaturations.

Ceci est cohérent avec les **2 cycles, les 3 doubles liaisons et la triple liaison** ($2 + 3 + 2 = 7$).

Q3.

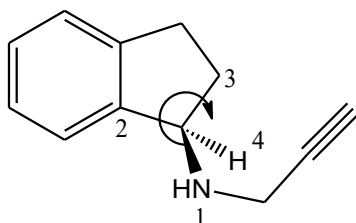
Les deux énantiomères :



ordre CIP :

$N > C(CCC) > C(CHH) > H$

Le stéréoisomère R est donc :



Q4.

Le mélange initial est racémique.

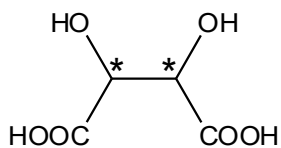
La réaction mise en jeu dans l'étape 1 ne concerne pas le carbone asymétrique puisque c'est l'atome d'azote qui est affecté.

Le mélange final sera donc aussi un racémique.

Q5.

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques (solubilités, température de changement d'état...), il n'est donc pas possible de les séparer par des méthodes classiques.

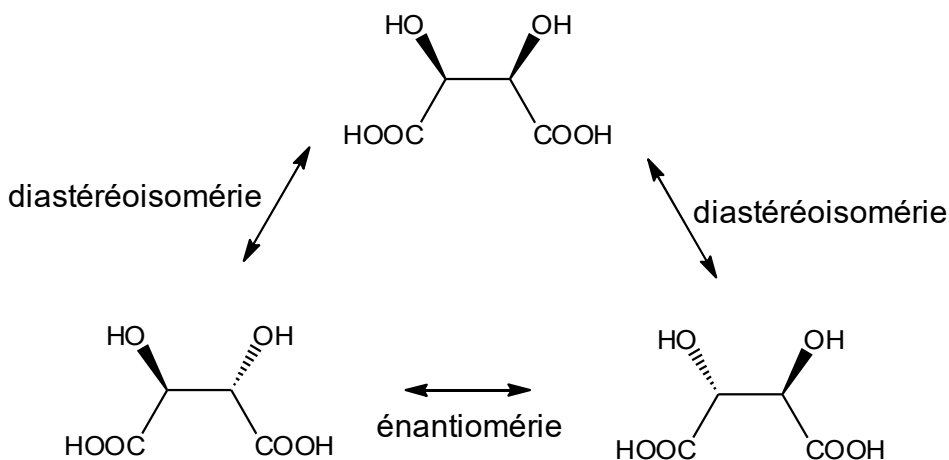
Q6.



acide tartrique

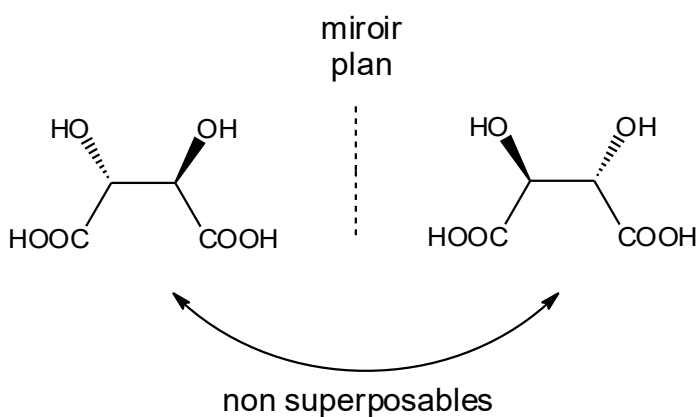
L'acide tartrique possède deux carbones asymétriques (*) donc au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères. Comme chaque carbone possède les mêmes substituants, il y a un **composé méso donc uniquement 3 stéréoisomères**.

Q7.

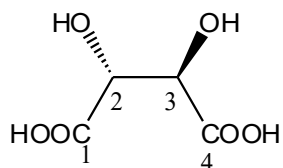


Q8.

Le stéréoisomère utilisé n'est pas superposable à son image dans un miroir plan donc il est chiral.



Q9.



ordre de priorité CIP pour C₂ : O > C₁(OOO) > C₃(OC₄H) > H

donc **2R**

ordre de priorité CIP pour C₃ : O > C₄(OOO) > C₂(OC₄H) > H

donc **3R**

Q10.

A (R,R,R) et **B** (S,R,R) sont des **diastéréoisomères** car ils ne diffèrent que d'un carbone asymétrique sur trois.

A et B n'ont donc pas les mêmes propriétés physiques, ce qui peut être mis à profit pour les séparer.

Dans la synthèse effectuée, lors de l'étape 2, on utilise la **solubilité différente de A et B dans le mélange de solvant propan-2-ol / méthanol.**

A y est insoluble tandis que B y est soluble.

A précipite et est séparé du mélange par **filtration.**

Q11.

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha] \cdot \ell \cdot c$

α : pouvoir rotatoire ($^{\circ}$)

$[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique ($^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)

ℓ : longueur de la cuve (dm)

c : concentration de l'espèce optiquement active ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Q12.

Il y a deux espèces optiquement actives : le R et le S

La loi de Biot donne :

$$\alpha = [\alpha]_{\text{R}} \cdot \ell \cdot c_{\text{R}} + [\alpha]_{\text{S}} \cdot \ell \cdot c_{\text{S}}$$

or $[\alpha]_{\text{S}} = -[\alpha]_{\text{R}}$ car deux énantiomères ont leur pouvoir rotatoire spécifique opposé

$$c_{\text{R}} + c_{\text{S}} = c$$

$$\alpha = [\alpha]_{\text{R}} \cdot \ell \cdot c_{\text{R}} - [\alpha]_{\text{R}} \cdot \ell \cdot (c - c_{\text{R}})$$

$$c_{\text{R}} = (\alpha + [\alpha]_{\text{R}} \cdot \ell \cdot c) / (2 \cdot [\alpha]_{\text{R}} \cdot \ell)$$

$$c_{\text{R}} = (0,93 + 34,3 \times 2 \times 1,5/100) / (2 \times 34,3 \times 2) = 0,0143 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$x_{\text{R}} = c_{\text{R}}/c = 0,0143/(1,5/100) = 0,95$$

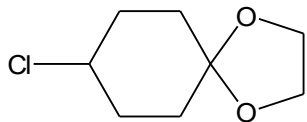
Le mélange est donc constitué de 95 % de (R)-rasagiline et 5 % de (S)-rasagiline.

Correction Problème n°2 : Le terpinéol

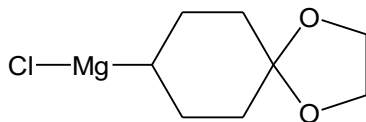
Q1.

A : 4-chlorocyclohexanone

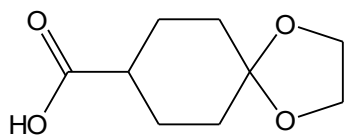
Q2.



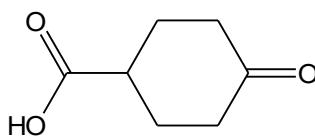
B



C



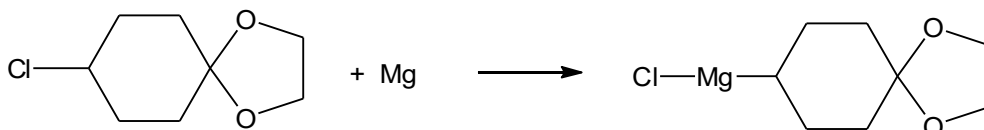
D



E (C₇H₁₀O₃)

Q3.

équation bilan :



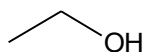
B

C

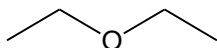
Q4.

Grignard a découvert les organomagnésiens.

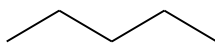
Q5.



éthanol



éther



pentane

Q6.

Pour une synthèse magnésienne, il faut un solvant :

- **base de Lewis** afin de bien solvater l'organomagnésien (Mg acide de Lewis) ; une base de Lewis possède un doublet non liant (l'éthanol et l'éther sont des bases de Lewis avec leurs doublets non liants sur O)
- **aprotique** pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acide-base (l'éther et le pentane sont aprotiques alors que l'éthanol est protique).

Seul l'éther satisfait aux deux conditions.

Q7.

Le solvant doit être anhydre pour ne pas que l'eau détruise l'organomagnésien par réaction acide-base : $R-Mg-Cl + H_2O \rightarrow R-H + MgClOH$

Pour éliminer l'eau de l'éther, on le sèche en ajoutant un morceau de sodium solide $Na_{(s)}$.

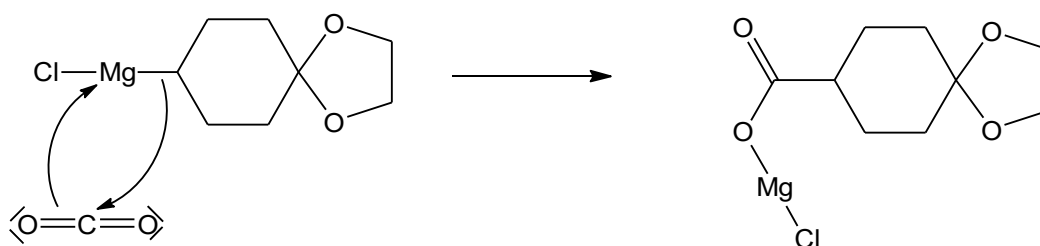
Q8.

L'ajout de l'halogénoalcane dans la solution contenant le magnésium doit se faire **goutte à goutte**. En effet, la réaction étant très **exothermique**, il faut faire un ajout lent. De plus, cela minimise le **couplage de Wurst** : $R-Mg-Cl + R-Cl \rightarrow R-R + MgCl_2$

Il faut placer un **réfrigérant pour condenser les vapeurs d'éther**, la réaction étant exothermique et l'éther ayant une température d'ébullition faible.

Il ne faut surtout pas chauffer mais tenir un **bain d'eau glacée à proximité** en cas emballement de la réaction.

Q9.

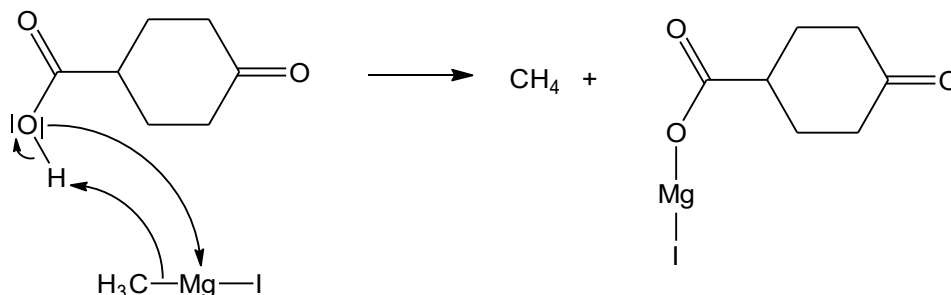


Q10.

Il est obligatoire de protéger la fonction cétone en acétal sinon, l'organomagnésien formé lors de l'étape $B \rightarrow C$ pourrait réagir sur la fonction cétone d'une autre molécule B.

Q11.

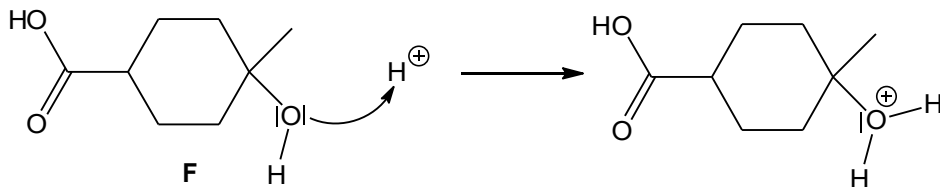
La réaction parasite est dû au caractère protique de la fonction acide carboxylique. Il se forme du méthane CH_4 gazeux selon le mécanisme :



Q12.

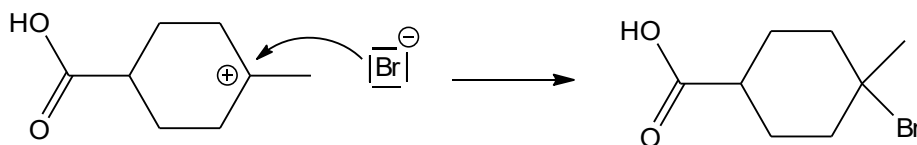
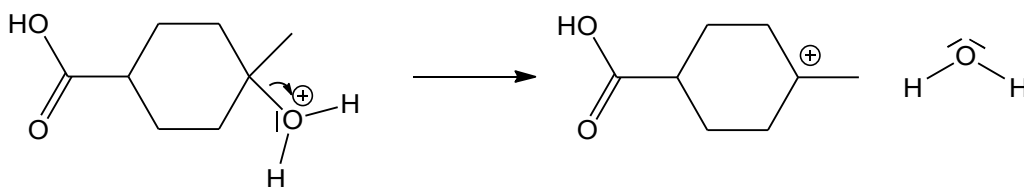
Br^- étant un **nucléophile non basique**, il se produit une **substitution nucléophile** mais pas d'élimination.

On commence par protoner la fonction alcool :



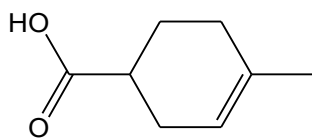
Le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}1$ car :

- le carbocation tertiaire est stabilisé
- l'encombrement du $\text{C}-(\text{OH}_2)^+$ est important ce qui défavorise la $\text{S}_{\text{N}}2$.



Q13.

OH^- est une **base forte** (et un nucléophile), mais on **chauffe au reflux** donc on favorise la **réaction d'élimination**.

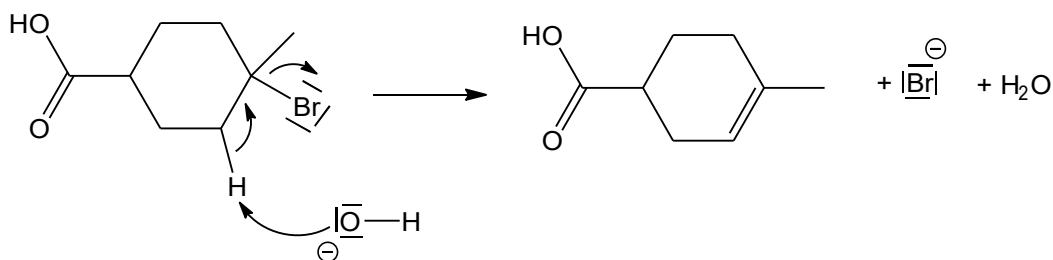


H ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$)

Q14.

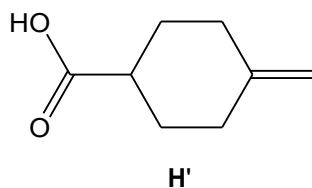
La vitesse dépendant de OH^- , le mécanisme est de type E_2 en un seul acte élémentaire.

La vitesse s'exprime par $v = k.[\text{G}].[\text{OH}^-]$.



Q15.

On peut aussi former :

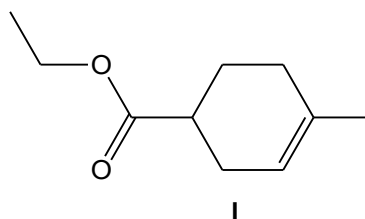


D'après la **règle de Saytzev**, on forme majoritairement l'alcène le plus stable.

Ici, on forme **H** plutôt que **H'** car **H** possède une **double liaison C=C trisubstituée** plus stable que celle de **H'** disubstituée.

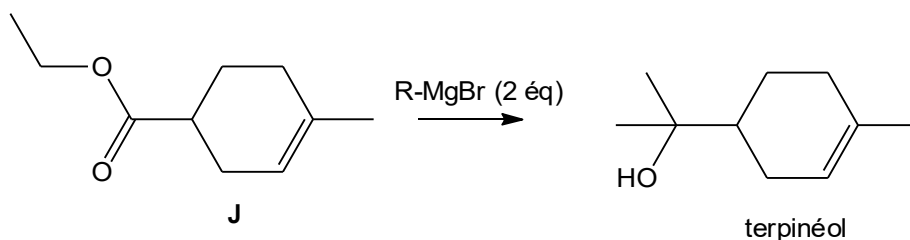
Q16.

En présence d'éthanol : $R'-OH = CH_3-CH_2-OH$



Q17.

L'action de deux équivalents d'un organomagnésien $R-MgX$ permet de passer de **I** au terpinéol :



On constate le gain de deux groupes CH_3- sur le C fonctionnel de la fonction ester.

L'organomagnésien qui convient est $CH_3-Mg-Br$.