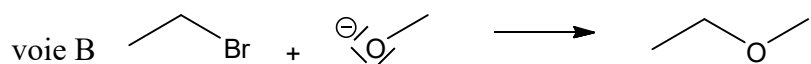
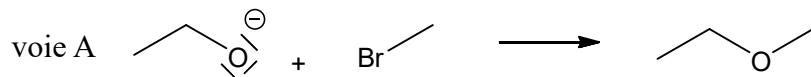


TD n°10 – CORRECTION
ORGA3 – ACTIVATION DE GROUPE CARACTÉRISTIQUES

Correction ORGA3-1 : Synthèse d'éthers par la méthode de Williamson

Synthèse de 1 :

Il y a deux voies possibles :

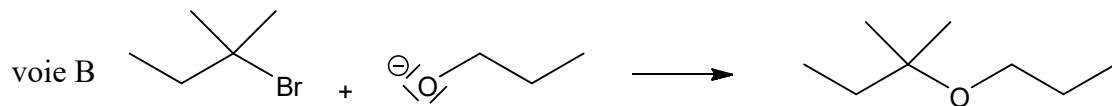
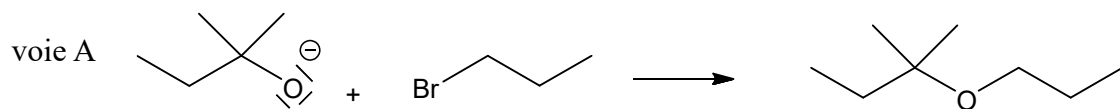


Dans la voie B, il y a possibilité d'élimination concurrente avec formation d'éthène.

La voie A est donc préférable car il n'y a pas d'élimination concurrente.

Synthèse de 2 :

Il y a deux voies possibles :



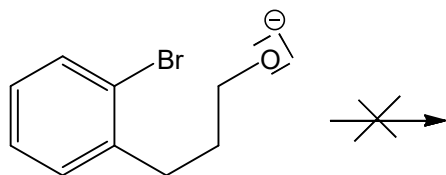
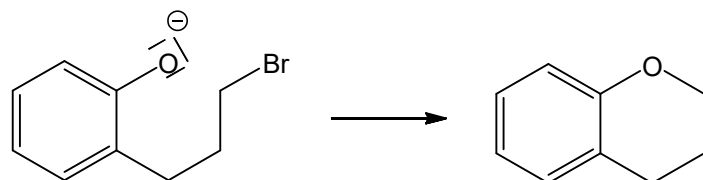
Pour les deux voies, il y a possibilité d'élimination concurrente.

Cependant, **la voie B est difficile car le bromoalcane est tertiaire** et donc la SN sera lente et l'élimination plus facile.

La voie A sera préférée et on se placera à basse température pour limiter l'élimination.

Synthèse de 3 :

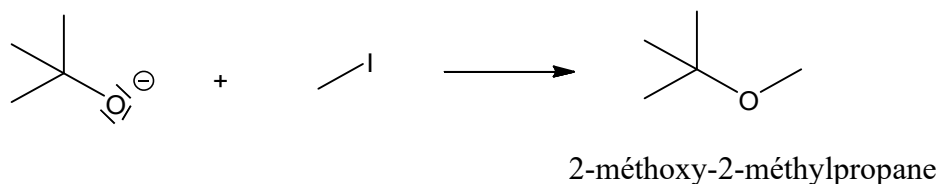
Il n'y a qu'une seule voie possible.



L'iodobenzène ne réagit pas en SN (uniquement les halogénoalcanes).

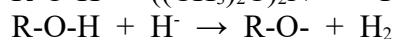
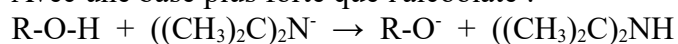
Correction ORGA3-2 : Voies d'obtention du MTBE

1.

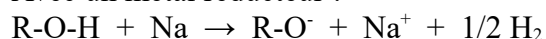


2.

Avec une base plus forte que l'alcoolate :

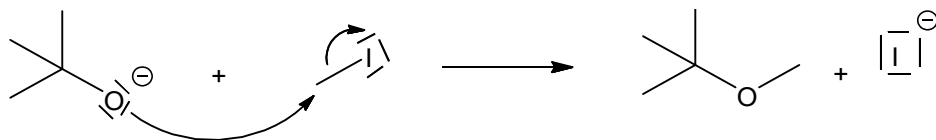


Avec un métal réducteur :



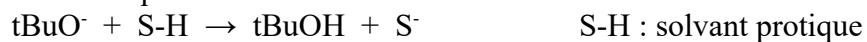
3.

L'iodométhane ne donne pas un carbocation stabilisé et il est peu encombré, le mécanisme est de type $\text{S}_{\text{N}}2$.



4.

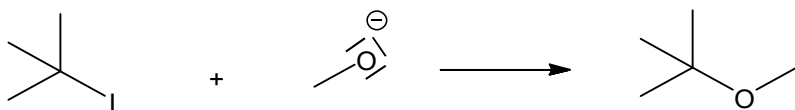
Il faut un solvant aprotique car l'alcoolate est basique et ne doit pas se protoner par réaction acidobasique avec le solvant.



Les solvants pouvant convenir : **DMSO** (CH₃)₂SO ; **diéthyléther** : Et-O-Et.

5.

On peut aussi imaginer :



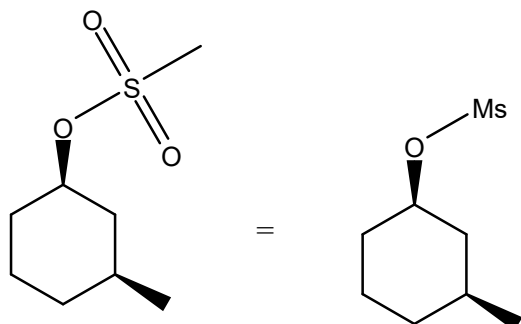
Cette voie présente deux inconvénients :

- possibilité d'élimination concurrente qui forme du méthylpropène
- S_{N} plus difficile car l'iodoalcane est encombré.

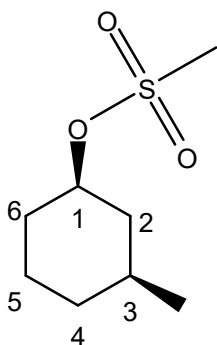
Correction ORGA3-3 : Iodation d'un alcool

1.

On forme :



L'intérêt de cette étape est de former un **bon nucléofuge** (-OMs).



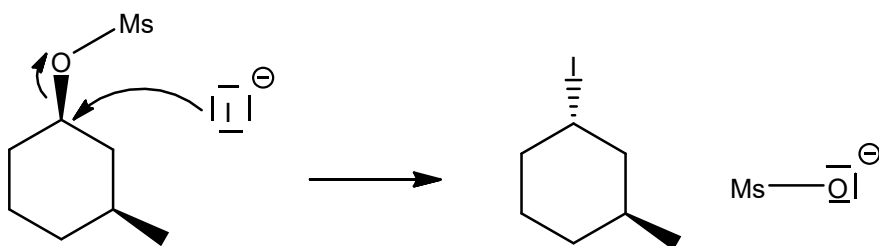
C_1^* : $O > C_2 > C_6 > H$ **1R**

C_3^* : $C_2 > C_4 > CH_3 > H$ **3S**

2.

On réalise ensuite une **substitution nucléophile avec les ions iodure**.

Comme la vitesse de la S_N dépend de la concentration en ions iodure, le mécanisme est de type S_N2 .



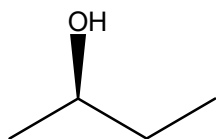
C_1^* : $I > C_2 > C_6 > H$ **1S**

C_3^* : $C_2 > C_4 > CH_3 > H$ **3S**

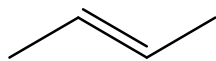
Correction Exercice ORGA3-4 : Réactivité du butan-2-ol

1.

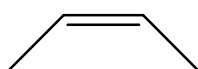
ordre de priorité CIP : $\text{OH} > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$



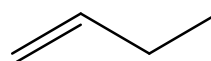
(R)-butan-2-ol



59



18



2

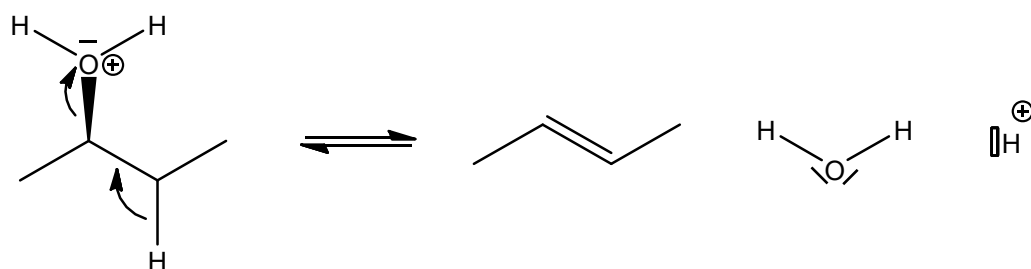
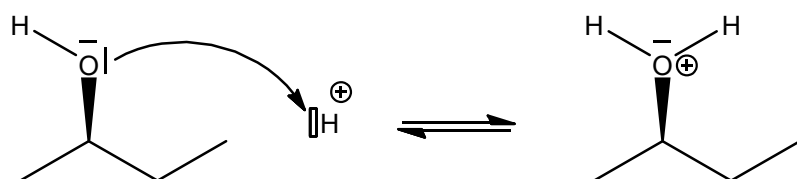
2.

La règle de Saytzev indique que l'alcène majoritaire est l'alcène le plus stable.

Les but-2-ène sont plus stables, car **plus substitués**, que le but-1-ène.

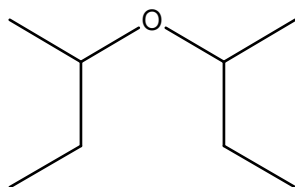
L'alcène E est plus stable que l'alcène Z, car il présente **moins de gêne stérique**.

3.



4.

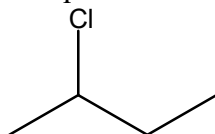
On peut aussi obtenir l'éther provenant de la S_{N} .



5.

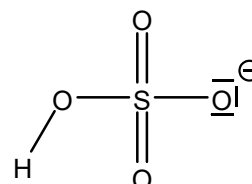
Si on utilise HCl , on introduit H^+ mais aussi Cl^- qui est un bon nucléophile.

Il y a possibilité de S_{N} avec Cl^- qui donne

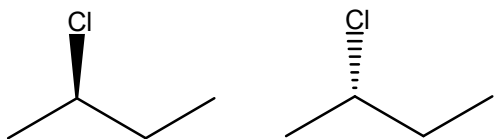


Cela ne se produit pas avec H_2SO_4 car HSO_4^- est un mauvais nucléophile.

La charge $-$ est délocalisée sur les trois oxygènes.

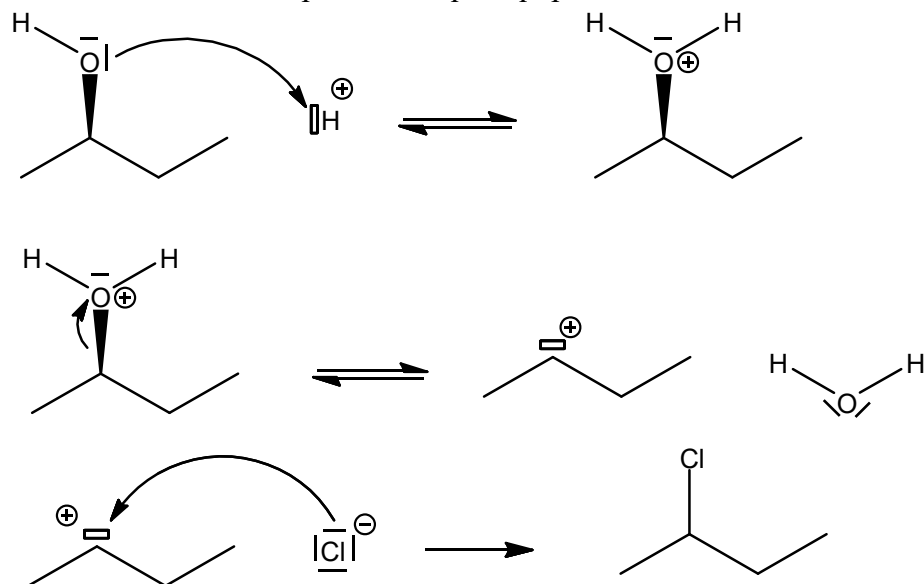


6.



7.

Comme on obtient les deux stéréoisomères, le mécanisme est de type S_N1 , avec formation d'un carbocation localement plan et attaque équiprobable de Cl^- sur les deux faces.



8.

Dans le cas d'une S_N1 pure, on obtient un mélange 50:50 de deux énantiomères (**mélange racémique**) donc le mélange n'est pas optiquement actif.

Correction Exercice ORGA3-5 : Étape de la synthèse du rippertenol

1.

On note **A** : R-OH



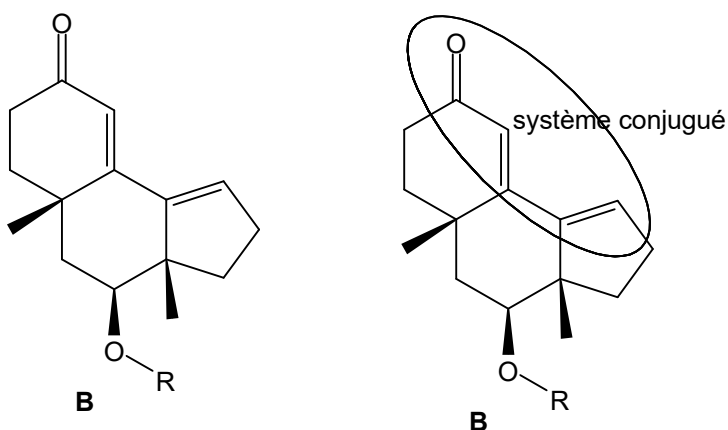
L'intérêt de cette réaction est de former un **bon nucléofuge** (-OMs).

2.

Et_3N a trois rôles :

- neutraliser HCl formé selon $\text{HCl} + \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{Cl}^-$ (réaction acidobasique)
- jouer le rôle de solvant
- jouer le rôle de réactif (base) pour l'élimination

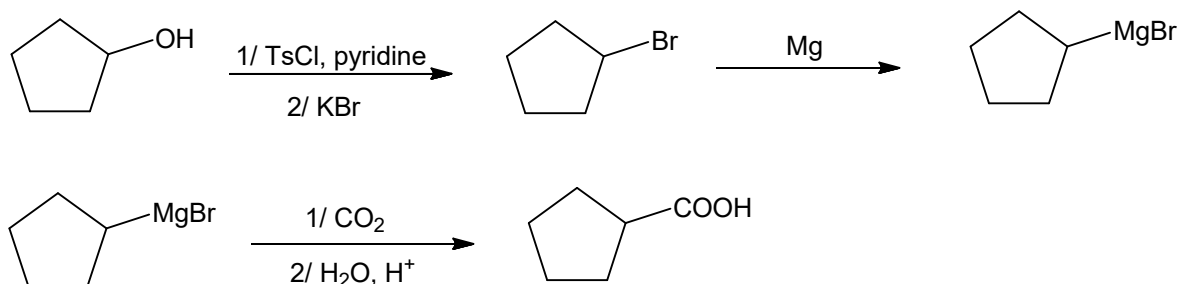
3.



4.

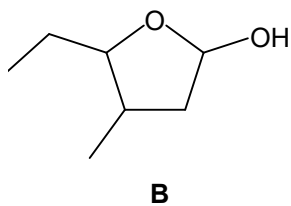
B possède un **système conjugué** qui lui assure une grande stabilité thermodynamique et explique ainsi sa relative facilité de formation.

Correction Exercice ORGA3-6 : Stratégie de synthèse à partir du cyclopentanol



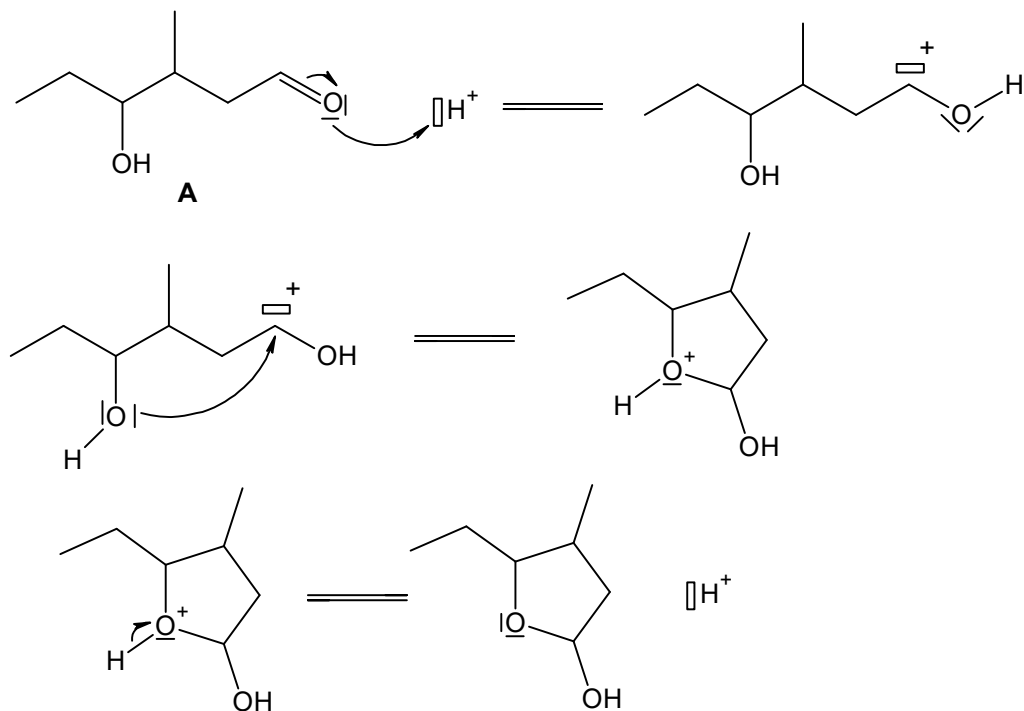
Correction Exercice ORGA3-7 : Réaction intramoléculaire

1.



2.

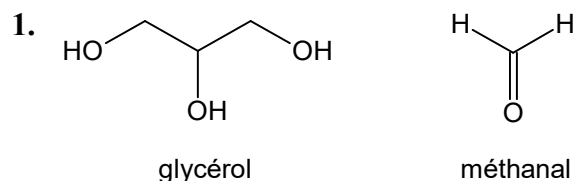
mécanisme :



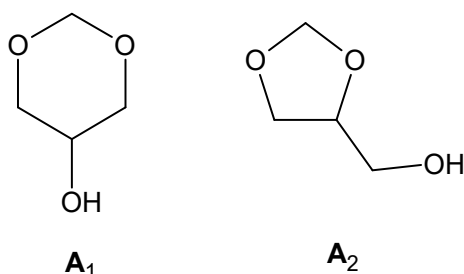
3.

On forme un **hémiacétal**.

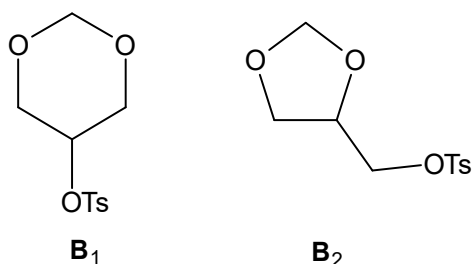
Correction Exercice ORGA3-8 : Synthèse du 1,3-dioxène



L'acétalisation permet de cycliser le glycérol. Il y a possibilité de former un cycle à 6 (réaction avec les OH en 1 et 3) et un cycle à 5 (réaction avec les OH en 1 et 2).



2.
 On obtient ensuite les deux tosylates :



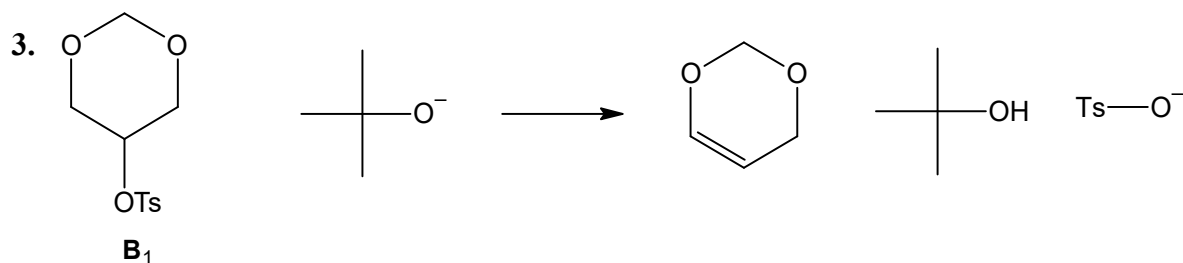
Ces deux espèces ont des propriétés physiques différentes, en particulier **des solubilités différentes**.

Il faut donc trouver un solvant qui solubilise à chaud comme à froid l'un des deux et uniquement à chaud le deuxième.

On introduit à chaud (montage au reflux) le minimum de solvant qui solubilise B₁ et B₂.

On laisse refroidir le mélange à température ambiante. B₁, insoluble à température ambiante, cristallise, tandis que B₂ reste en solution.

On récupère B₁ par filtration.



Correction Exercice ORGA3-9 : Stratégie de synthèse

1.
 Le passage alcool $\rightarrow$ alcène peut s'effectuer :

- par chauffage en milieu acide (H₂SO₄)
- par formation d'un mésylate (action de MsCl) et action d'une base (Et₃N)

2.

La molécule possède un fonction **acétal**. La fonction acétal ne supporte pas un milieu acide qui catalyse la **rétroacétalisation** et donc ici la formation d'un diol et de propanone.

Il faut donc réaliser **l'élimination en milieu basique par action de MsCl dans Et₃N**.