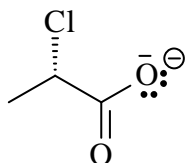


Corrigé série 8

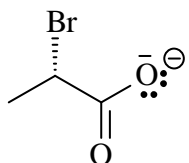
Exercice 6 : Suggérez une interprétation du fait suivant : le (S) 2-chloropropanoate de sodium est transformé en S 2-bromopropanoate de sodium par le bromure de sodium dans l'éthanol.

C'est un exemple délicat, il n'est pas à connaître pour le DS de samedi 21.

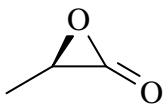


Le produit de départ est :

Comme il y a rétention de configuration, le produit d'arrivée est :



. Il y a donc eu deux SN₂ successives. Cela arrive avec le groupe carboxylate. Il y a assistance nucléophile de ce groupe sur le carbone électrophile pour former par SN₂ intramoléculaire le



composé suivant :

qui va redonner le composé final par une seconde et dernière SN₂.

Exercice 10 :

10°) Commentez les résultats suivants qui illustrent l'influence du solvant dans les SN

a) $CH_3I + Cl^- \longrightarrow CH_3Cl + I^-$ à température ambiante

solvant	méthanol	 méthanimide	 N,Ndiméthyléthanimide
vitesse relative	1	12	$7.4 \cdot 10^6$

b) $CH_3I + X^- \longrightarrow CH_3X + I^-$ à température ambiante dans un solvant eau / alcool 50/50

anion X ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SCN ⁻
vitesse relative	1	$5 \cdot 10^2$	10^4	10^5

c) $Cl^- + CH_3Br \longrightarrow CH_3Cl + Br^-$ à température ambiante

solvant	eau	méthanol	sans solvant
vitesse relative	1	1.3	$2 \cdot 10^{15}$

a) : les deux premiers solvants sont des solvants protiques qui solvatent les cations et les anions, ce qui rend l'anion X⁻ moins nucléophile car plus solvate donc plus stable. Le dernier solvant est un solvant aprotique dipolaire qui solvate les cations par les doublets (base de Lewis) de O et de N mais qui laisse l'anion NU. L'anion est alors très réactif, ce qui explique le caractère très « rapide » de la réaction par rapport aux deux autres.

b) Nous sommes dans un solvant protique qui solvate les anions. La taille de l'anion augmente (même famille, colonne descendante) de F à Br, donc la densité de charge – diminue, ce qui dessert la

solvation par liaison hydrogène (la liaison hydrogène nécessite une charge négative dense). L'anion

thiocyanate est mésomère : $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{:}^{\ominus}-\text{C}\equiv\ddot{\text{N}} \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}\text{:}^{\ominus}$. Ceci délocalise la charge – et la rend très peu solvatable. Moins l'anion est solvaté, plus il est nucléophile....

c) Ceci illustre bien l'effet stabilisant du solvant protique sur les anions, donc l'atténuation importante de leur caractère nucléophile.

Synthèses

Rappel : il est possible de passer d'alcool primaire à aldéhyde puis acide carboxylique par oxydation.

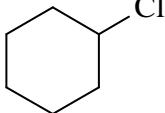
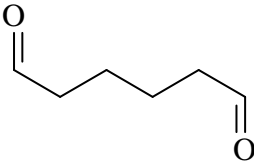
L'opération inverse est possible par réduction.

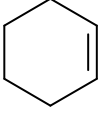
Il en est de même entre alcool secondaire et cétone.

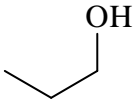
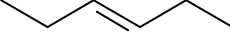
11°) Partant des composés indiqués et de tous les solvants et composés minéraux désirés :

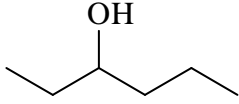
1. partant du but-1-ène, proposez une synthèse du butan-2-ol et du butan-1-ol ;
2. partant de l'éthanol du cyanure de potassium, proposez une synthèse de la pentan-3-one ;
3. partant du propan-2-ol, proposez une synthèse magnésienne du 2-méthyl butan-2-ol ;
4. partant du chlorocyclohexane, proposez une synthèse de l'hexan-1,6-dial.
5. partant du propan-1-ol, proposez une synthèse de l'hex-3-ène.

Il est conseillé dans chaque cas de représenter tout d'abord les composés de départ et d'arrivée en notation topologique puis de rechercher les modifications de fonctions et de squelette à réaliser.

4 : On part de :  pour arriver à : . Pour obtenir ce dialdéhyde, il faut

couper un alcène cyclique par ozonolyse. Il faut donc disposer du cyclohexène. . On peut obtenir cela en réalisant une E₂ par exemple sur le produit de départ (chauffage au reflux en milieu potasse alcoolique par exemple).

5 : On part de  pour arriver à : Z ou E ? . Un tel alcène peut provenir d'un alcool par

élimination d'eau. L'alcool envisageables est : . Il faut donc le former par synthèse magnésienne du type magnésien du 1-bromo propane sur le propanal. Cela rappelle la synthèse du cas 3. Il faut transformer l'alcool en aldéhyde par oxydation d'un côté et transformer l'alcool en 1-bromopropane (avec HBr) de l'autre.....