

Corrigé du DS n°5

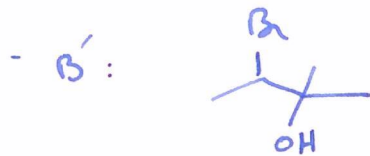
Exercice I

1) Bromure de vinylmagnésium / Acétone

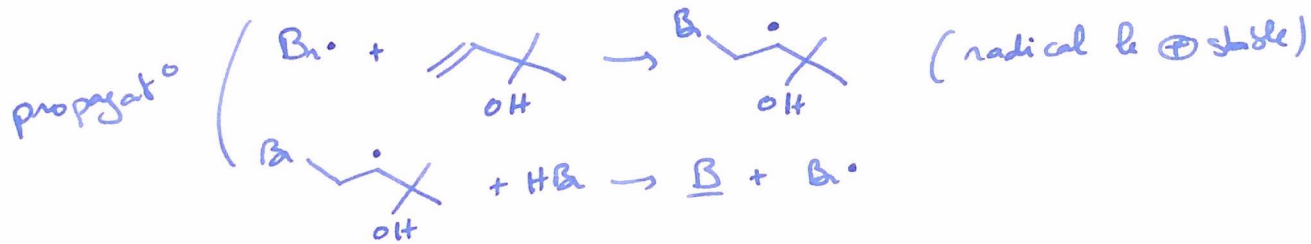
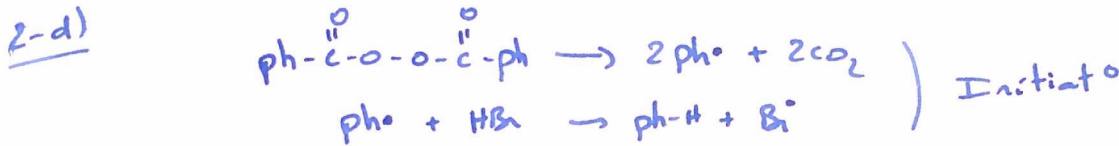
2-a) Addition radicalaire

2-b) Peroxyde de benzoyle O=C(c1ccccc1)OOC(=O)c2ccccc2

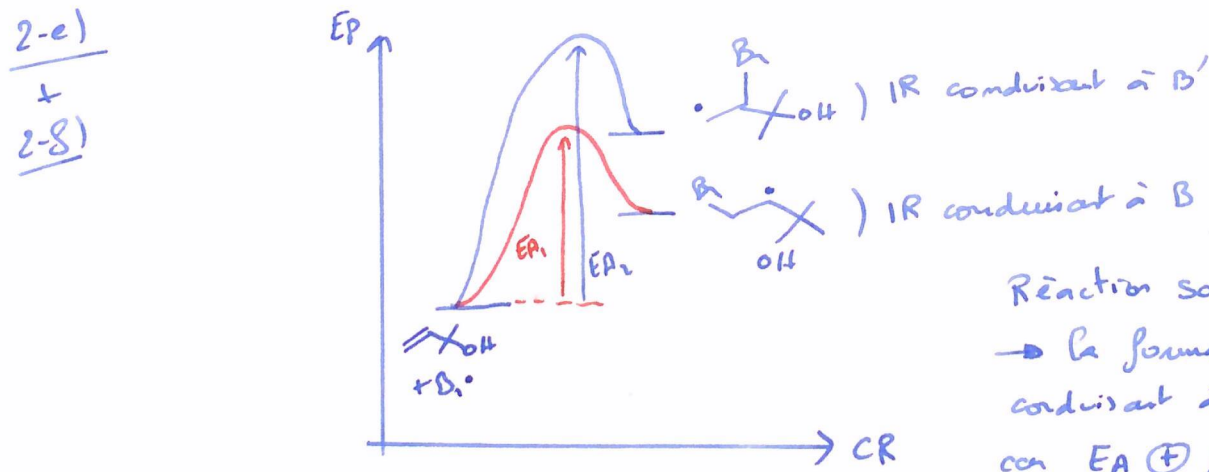
2-c) - Régiosélectivité Kharasch: Br se fixe sur le C le $\oplus$ substitué



- B' majoritaire en l'absence de peroxyde, en solvant polaire



+ terminaison

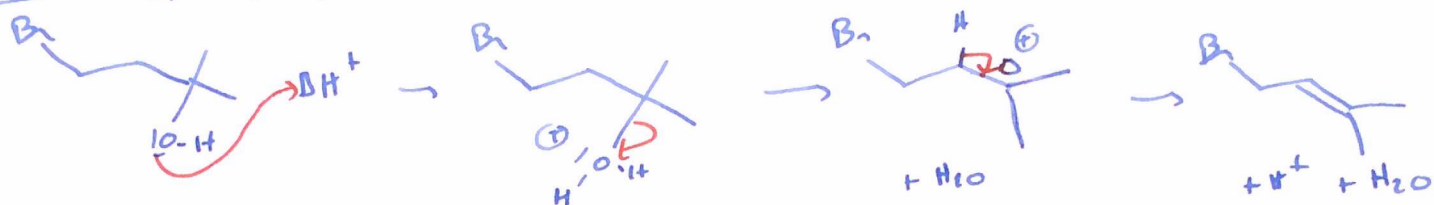


Réaction sous contrôle cinétique
 $\rightarrow$ la formation de PIR conduisant à B est $\oplus$ rapide car EA $\oplus$ faible (IR + stable)

2-o) Molécule avec un atome de Br: le massif sera constitué de 2 pics d'égale intensité (M-1 et M+1) car le Br est constitué de: $\left(\begin{array}{l} {}^{79}\text{Br} \\ {}^{81}\text{Br} \end{array} \right) 50/50$

3-a) Elimination

3-b) $E_1 \rightarrow$ passage par un carbocation



3-c)

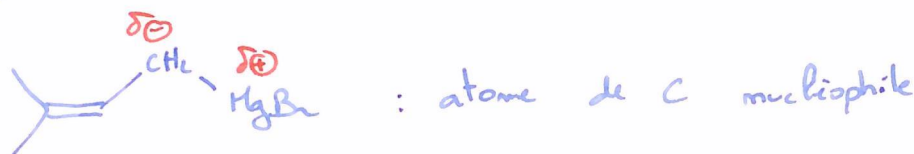
La réaction est régiosélective lorsqu'un isomère de constitution est obtenu majoritairement sur plusieurs possibles. Ici, la réaction suit la régiosélectivité Zaitsev (obtention de l'alcène le $\oplus$ substitué, $\rightarrow$ contrôle therm.)



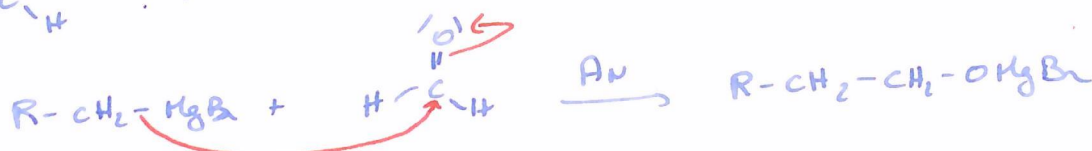
3-d)

Lors de la réaction, la bande $C=C$ ($\nu \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$) doit apparaître et la réaction sera terminée lorsque la bande $O-H$ ($\nu \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) aura complètement disparu (et éventuellement la ν_{C-O} vers 1100 cm^{-1} , $\ominus$ visible)

4)



5)



6-a)

Substitution

6-b)



7-a)



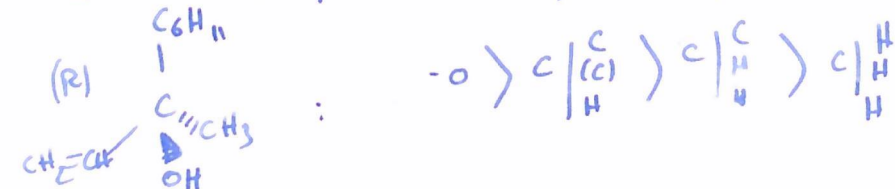
7-b)



7-c)

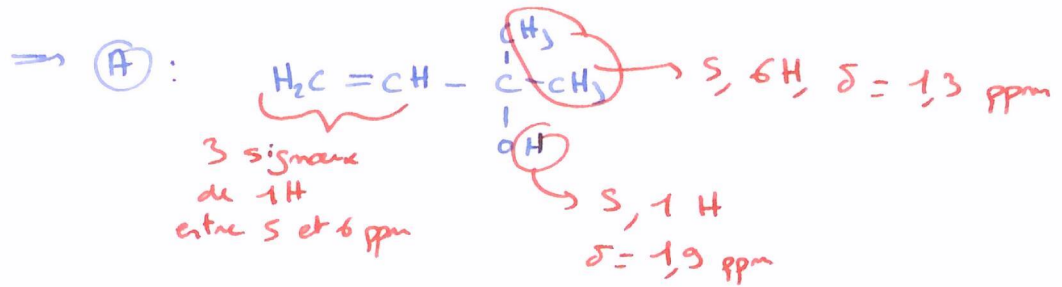
Levogyre: mélange qui dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche

7-d)

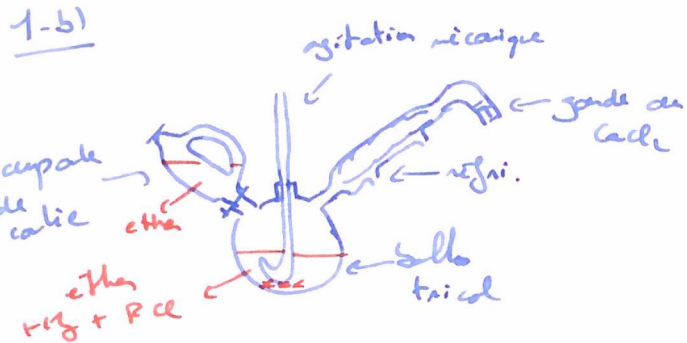


Spectre IR: bande OH (alcool) : 3380 cm^{-1}
 bande C=C (alcine) : 1643 cm^{-1} + 5 atomes de C

+ RAN



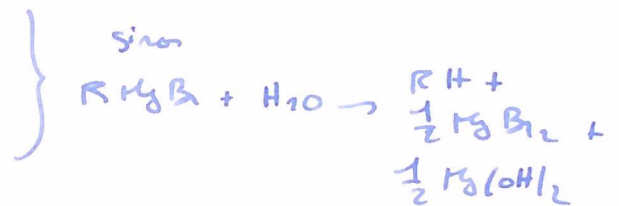
Exercice II



(Schéma décrit dans le protocole -
 Schéma "classique" accepté aussi)

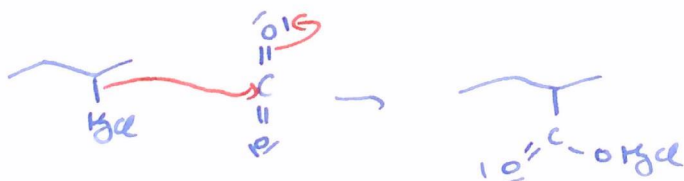
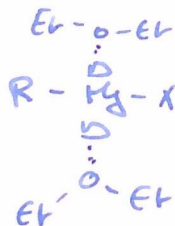
1-c) Précaution: éviter la présence d'eau

- ↳ gaine au CaCl_2
- ↳ dry Hg , dry 2-chloro- (sec)
- ↳ anhydrous (anhydric)



1-d) chlorure de 2-butylmagnésium

1-e) Ether comme base de Lewis qui stabilise l'organomagnésien formé:



2-b) Ne pas prendre la carboxylate avec les mains.

3-a) Hydrolyse acide



3-c) le produit est dans la phase organique car soluble dans l'éther, qui est la phase spinieuse (car $d < 1$)

4) Extraire les dernières traces de  de la phase aqueuse, car il y est légèrement soluble.

5) l'ajout de soude dans la phase organique va extraire l'acide formé sous forme acétate:



6) La distillation de la phase aqueuse sert à récupérer l'acide formé, présent en phase aqueuse en petite quantité ($\approx 25 \text{ g/L}$) - la saturation au NaCl permet de bien séparer les phases dans le distillat.

7) Séchage de la phase organique

8) $m_{\text{CH}_2\text{Br}_2} = 0,50 \text{ mol} \rightarrow \text{en difant : } m_{\text{H}_2\text{O}} = 51,04 \text{ g}$
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51 \text{ mol}$
 $m_{\text{CO}_2} = 2,8 \text{ mol} \Rightarrow r = 48\%$

Exercice III

Une réaction est stéréospécifique lorsqu'un réactif de configuration donnée conduit à la formation d'un seul produit de configuration donnée.

Au choix : $\text{S}_\text{N}2$, $\text{E}2$, addition de X_2 sur alcène, XOH sur alcène, BH_3 ...