Problème de révision de chimie organique

Enoncé

I-1 On s'intéresse au 2-chloro-3-phénylbutane.

a- Combien de stéréoisomères présente le 2-chloro-3-phénylbutane. Les représenter en conformation décalée en représentation de Cram et de Newman.

b- Préciser les configurations absolues de chaque carbone asymétrique en donnant l'ordre des substituants suivants les règles de Cahn, Ingold et Prélog.

c- Indiquer les relations d'énantiomérie et de diastéréoisomérie entre les différents stéréoisomères ?

I-2 On traite le stéréoisomère de configuration (+) (2R,3R)-2-chloro-3-phénylbutane, noté **A**, par la soude dans un mélange eau-éthanol. En admettant que l'on se trouve dans des conditions d'élimination E2, on obtient deux alcènes **B1** et **B2**, **B1** majoritaire devant **B2**.

a- Préciser la signification du (+) ? Quelle autre information peut-on tirer de ce signe ?

b- Préciser le mécanisme réactionnel pour l'obtention de **B1**.

c- Donner les noms de **B1** et **B2** en précisant si nécessaire l'isomérie géométrique Z/E.

I-3 On souhaite transformer **B1** en 2-chloro-3-phénylbunane.

a- L'action de HCl dans l'acide acétique à l'abri de la lumière conviendrait-elle pour cette préparation ? Justifier votre réponse en précisant le mécanisme et le rôle de l'acide acétique.

b- Quelles sont les conditions opératoires à utiliser ? Préciser les réactifs, le type de solvant et indiquer le mécanisme.

I-4 L'addition de dibrome en solution dans le tétrachlorométhane sur **B1** conduit à l'obtention de deux composés **C1** et **C2**.

a- Donner le mécanisme de la réaction et le nom des produits obtenus.

b- Préciser la particularité stéréochimique de la réaction.

c- Préciser la configuration des centres asymétriques.

I-5 **Hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane**

Lors de l'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane noté **D**, on observe que la solution perd son activité optique au bout d'un temps infini.

a- Écrire l'équation bilan de la réaction en représentant l'halogénoalcane par RBr.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

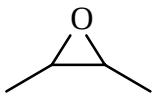
Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

b- Exprimer la vitesse de la réaction en désignant par k la constante de vitesse. Peut-on observer un ordre par rapport à l'eau ? Comment déterminer la loi de vitesse ?

c- Justifier le mécanisme par la structure du composé **D**. Ecrire le mécanisme de la réaction.

II- Synthèse de l'énantiomère de A

II-1 Soit **E**, le 2,3-époxybutane de formule topologique plane :



a- Combien de stéréoisomères peut-on dénombrer pour **E** ?

b- Les représenter en Cram en indiquant la configuration des centres asymétriques et en indiquant la relation de stéréoisomérie entre les différents composés.

II-2 On fait réagir le bromobenzène dans l'éthoxyéthane (éther) en présence de magnésium. On obtient **F**. On fait ensuite réagir un des stéréoisomères de **E**, notamment celui qui présente un plan de symétrie, sur **F** et après hydrolyse acide, on obtient **G**.

a- Écrire les équations bilans des réactions.

b- Quelles sont les précautions à prendre lors de la préparation de **F**.

c- Comment activer le démarrage de la réaction de formation de **F** ?

d- Comment obtient-on **G *pur*** après hydrolyse acide ?

II-3 Pour terminer la synthèse, on fait réagir **G** sur le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) dans l'éther.

a- Quelle est l'équation bilan de la réaction ?

b- Sachant que lors de cette dernière réaction, il y a rétention de configuration, sur quel stéréoisomère de **E** faut-il effectuer la suite de réactions pour obtenir un énantiomère de **A** ?

II-4 On souhaite transformer **A** en 3-méthyl-4-phénylpentan-2-one. Pour cette synthèse, on envisage à nouveau la formation d'un organomagnésien.

a- L'utilisation d'acétate d'éthyle (CH_3COOEt) en tant qu'électrophile conviendrait-elle ? Justifier votre réponse. Préciser le mécanisme.

b- Quel(s) dérivé(s) d'acide carboxylique conviendrai(en)t à cette préparation ?

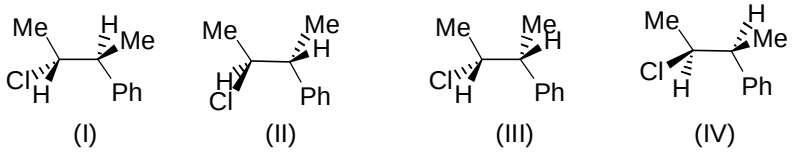
c- Pourrait-on utiliser un nitrile ? Indiquer sa structure ainsi que les équations-bilans des différentes étapes réactionnelles.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

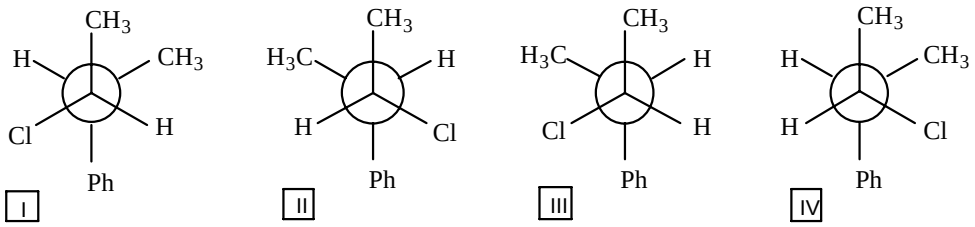
Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

Correction :

I-1 Le 2-chloro-3-phénylbutane présente 2 centres asymétriques, donc 4 stéréoisomères car il ne possède pas de plan de symétrie :



Représentation de Cram



Représentation de Newman

Ordre des substituants selon C.I.P. :

Pour C_2 : Cl > C_3 > C_1 > H Pour C_3 : C_2 > Ph > C_4 > H

(I) est le 2R, 3S ; (II) est le 2S, 3R ; (III) est le 2R, 3R ; (IV) est le 2S, 3S

(I) et (II) ainsi que (III) et (IV) sont des couples d'énantiomères,

(I) et (III), (I) et (IV), (II) et (III) ainsi que (II) et (IV) sont des couples de diastéréoisomères.

I-2 (+) (2R,3R)-2-chloro-3-phénylbutane traité par la soude dans un mélange eau-éthanol conduit à l'alcène le plus substitué (la réaction est régiosélective : elle suit la loi de Zaïtsev). En admettant que l'on se trouve dans des conditions d'élimination E2, la réaction est diastéréosélective et diastéréospécifique : élimination anti.

a- (+) signifie que A est dextrogyre. Son énantiomère, le (2S,3S) est lévogyre. Pour les autres diastéréoisomères, on ne peut rien dire du signe de leur pouvoir rotatoire

b- La réaction d'élimination E2 est une réaction diastéréosélective et diastéréospécifique : elle a un caractère stéréopécifique ANTI. L'élimination a lieu lorsque H_β et Cl sont en anti.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.