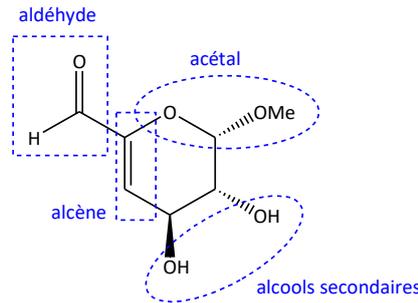


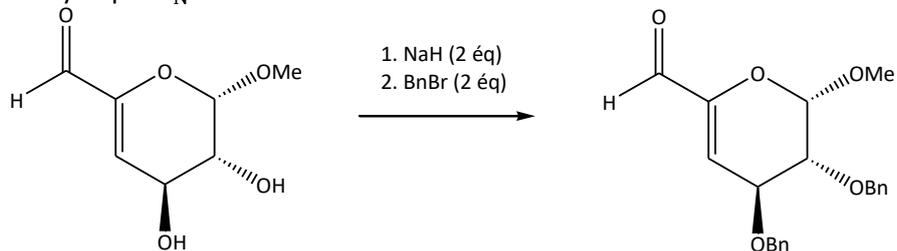
Test de chimie organique : Correction

Applications du cours

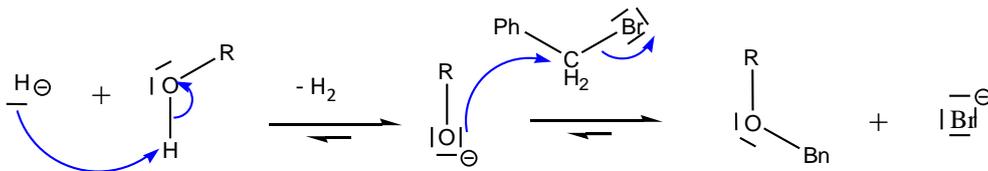
1. On rencontre les groupes fonctionnels suivants.



2. Il s'agit d'une synthèse de Williamson : on utilise une base forte telle que NaH pour déprotoner l'alcool (quantitatif si la base a un $pK_A > 20$) puis on additionne le bromure de benzyle (ou autre halogénure de benzyle) pour former un éther-oxyde par S_N2 .



3. Le mécanisme est le suivant :



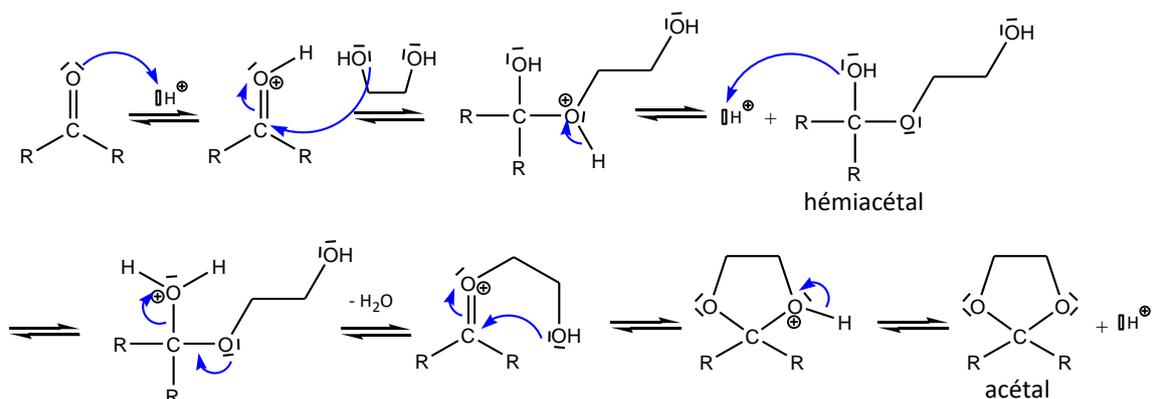
4. Le clivage des éther-oxydes benzyles se fait par hydrogénolyse : action de $H_{2(g)}$ en catalyse hétérogène (catalyseur = Pd /C ou Ni de Raney ou Pt) dans des conditions douces (température et pression ambiantes).

5. Il s'agit d'une acétalisation : on utilise la propanone comme réactif et l'acide *paratoluènesulfonique* comme catalyseur. La réaction se fait à chaud : on utilise un montage de chauffage à reflux.

Si le solvant est non miscible à l'eau et moins dense que l'eau, on utilise également un tube décanteur de Dean-Stark afin d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction par entraînement hétéroazéotropique.

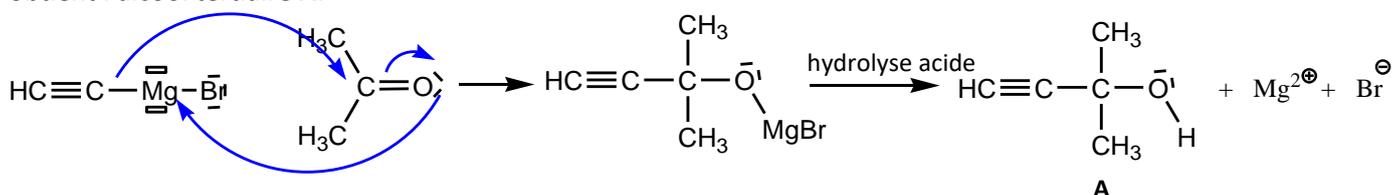
6. Il s'agit d'une hydrolyse d'acétal : l'eau est le réactif et on prend un acide fort pour catalyser, l'acide sulfurique par exemple. La réaction se fait à chaud : on utilise un montage de chauffage à reflux

7. Le mécanisme d'acétalisation est le suivant :

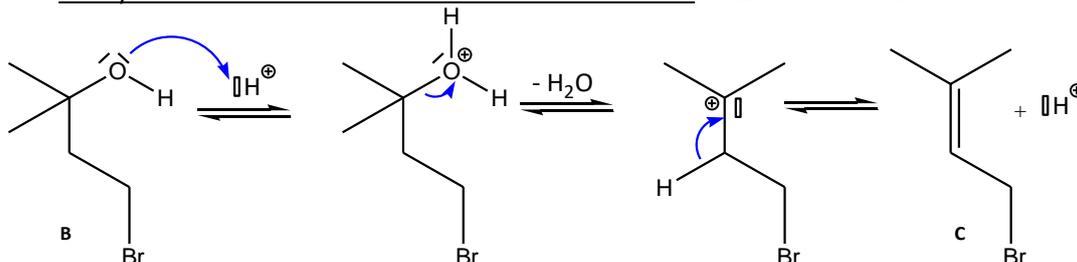


Exercice : Synthèse du linalol

1. Il s'agit d'un mécanisme d'addition nucléophile bimoléculaire suivi d'une hydrolyse de l'alcoolate formé. On obtient l'alcool tertiaire **A**.



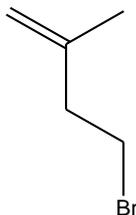
2. Il s'agit d'une déshydratation intramoléculaire de la fonction alcool de **B** en alcène **C**.



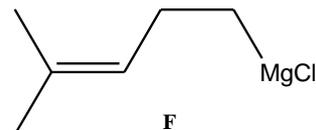
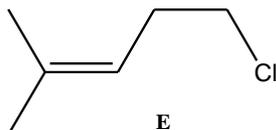
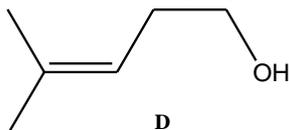
La régiosélectivité est imposée par la dernière étape.

D'après la règle de Zaitsev, au cours d'une β -élimination, l'alcène le plus stable est majoritairement formé.

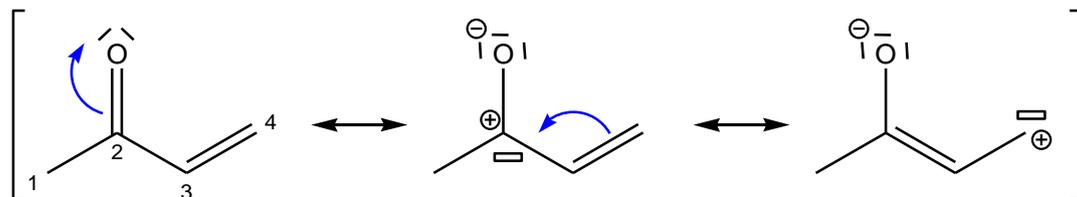
Or, nous savons qu'en l'absence d'effet mésomère (c'est le cas ici), un alcène est d'autant plus stable qu'il est substitué (en raison de l'interaction d'hyperconjugaison étudiée dans la partie « chimie quantique »). On forme donc majoritairement le composé **C**, plus stable que l'autre sous-produit de cette réaction représenté ci-après.



3. Les structures sont les suivantes :

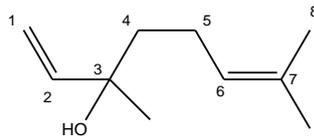


4. La polarisation de la double liaison $\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ indique l'électrophilie du carbone 2. L'écriture des formules mésomères montre que le carbone 4 présente également un caractère électrophile.



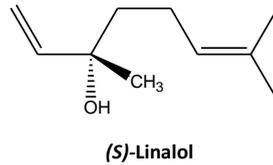
5. Comme dans la première étape, il s'agit d'une d'addition nucléophile bimoléculaire d'un organomagnésien sur une fonction cétone (mécanisme non demandé dans cette question) suivi d'une hydrolyse de l'alcoolate formé.

Cette réaction n'est pas stéréosélective car l'électrophile (cétone) est plan et le nucléophile n'est pas chiral, on obtient un mélange racémique, c'est-à-dire un mélange équimolaire de deux énantiomères.

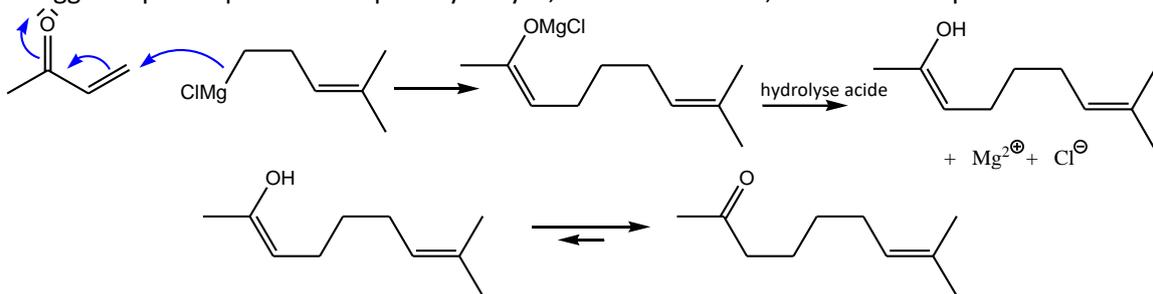


Linalol ou 3,7-diméthyl-octane-1,6-diène-3-ol

Le (*S*)-linalol possède la représentation suivante.



6. Le mécanisme se fait suivant une addition 1,4 (ou addition de type Michaël) non encore étudiée mais fortement suggérée par la question 4. Après hydrolyse, l'énol est obtenu, il s'isomérise spontanément en cétone.



7.a. On utilise un montage de chauffage à reflux. Il faut prendre un certain nombre de précautions pour mener à bien ce type de synthèse, il est nécessaire de l'effectuer :

- dans une verrerie bien séchée (mise à l'étuve) ;
- sous atmosphère de diazote ou d'argon (gaz inerte).
- en utilisant un desséchant (souvent du chlorure de calcium CaCl_2) afin d'éviter l'entrée d'eau dans le système.
- En versant le dérivé halogéné goutte à goutte sur le magnésium en excès afin d'éviter la réaction parasite de couplage de Würtz : $\text{R-X} + \text{R-Mg-X} = \text{R}_2 + \text{MgX}_2$.

