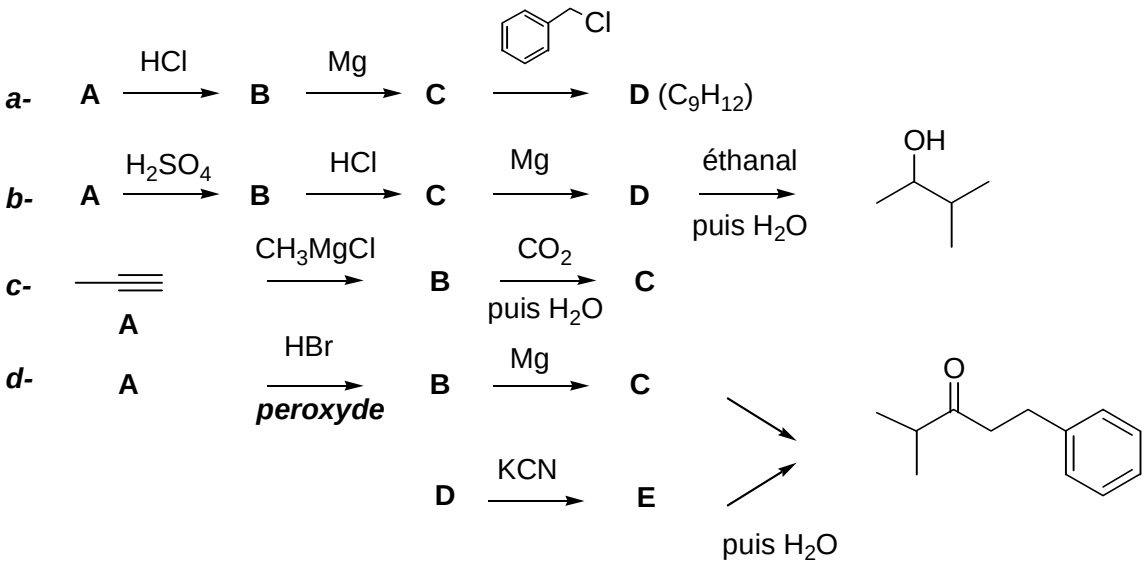
Exercice XIII-2 : Enchaînements réactionnels à l'aide d'organomagnésiens

Enoncé

Préciser la structure des différents composés et justifier succinctement les mécanismes des réactions mises en jeu.

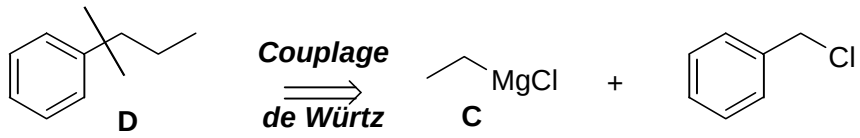


 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

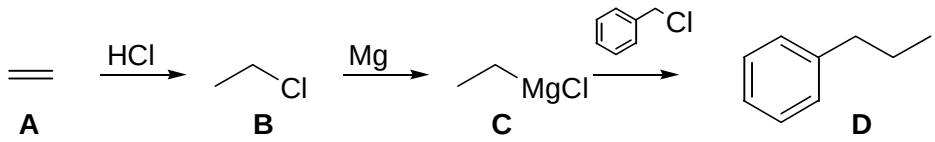
Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Correction :

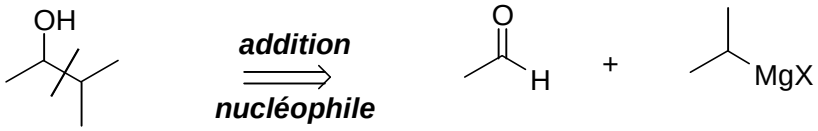
a- **C** est un organomagnésien qui permet de former **D** à partir de chlorure de benzyle selon une réaction de couplage de Würtz (substitution nucléophile 2 ou 1, si le milieu est suffisamment polaire car le carbocation est stabilisé par mésomérie) :



C contient 2 atomes de carbones, sans insaturation (formule brute de **D** : 4 insaturations, apportées par le groupe phényle : il s'agit du 1-phénylpropane), il dérive de l'éthane, soit le chlorure d'éthylmagnésium d'où l'enchaînement :



b- Il y a eu formation d'un alcool secondaire à partir de l'éthanal, dont on reconnaît les deux atomes de carbone :



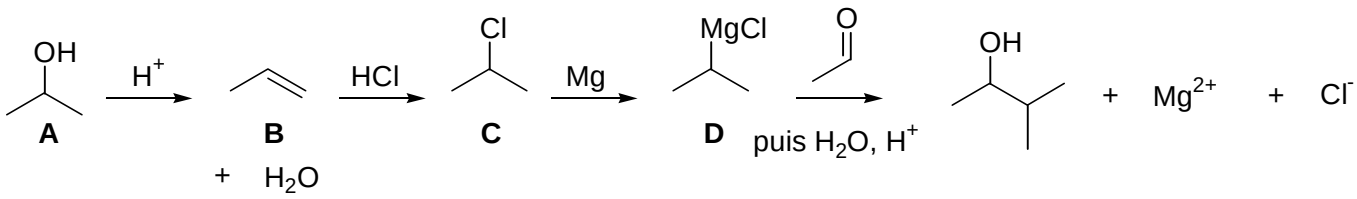
L'organomagnésien **D** dérive du 2-chloropropane **C** formé selon une addition électrophile de HCl sur le propène **B** (avec passage par le carbocation le plus substitué après addition du proton sur l'alcène donc obtention de l'halogénure d'alkyle le plus substitué selon la règle de Markovnikov). **B** provient de la déshydratation en milieu acide du propan-2-ol **A** (ou propan-1-ol selon une réaction E2) . L'acide sulfurique sert :

- de catalyseur, il protonne l'alcool et rend le groupe hydroxyle –OH meilleur nucléofuge sous forme d'une molécule d'eau ;
- il permet d'éliminer l'eau, c'est un déshydratant et donc de déplacer l'équilibre en faveur de la formation de l'alcool (la réaction étant inversable en milieu acide).

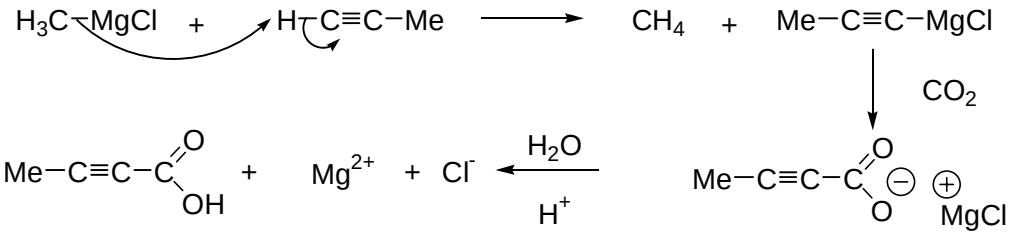
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

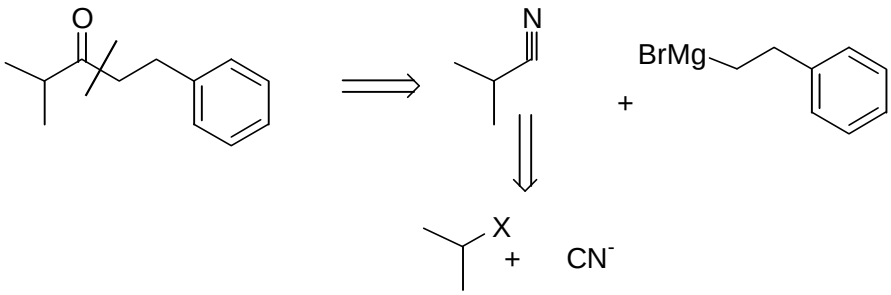
L'enchaînement réactionnel est donc le suivant :



c- Le propyne (alcyne terminal) présente un proton acide : il y a une réaction acido-basique entre le chlorure de méthylmagnésium et le propyne avec formation de méthane (c'est l'acide conjugué de l'organomagnésien) et d'un nouvel organomagnésien. Ce dernier réagit sur le dioxyde de carbone pour former un acide carboxylique après hydrolyse :



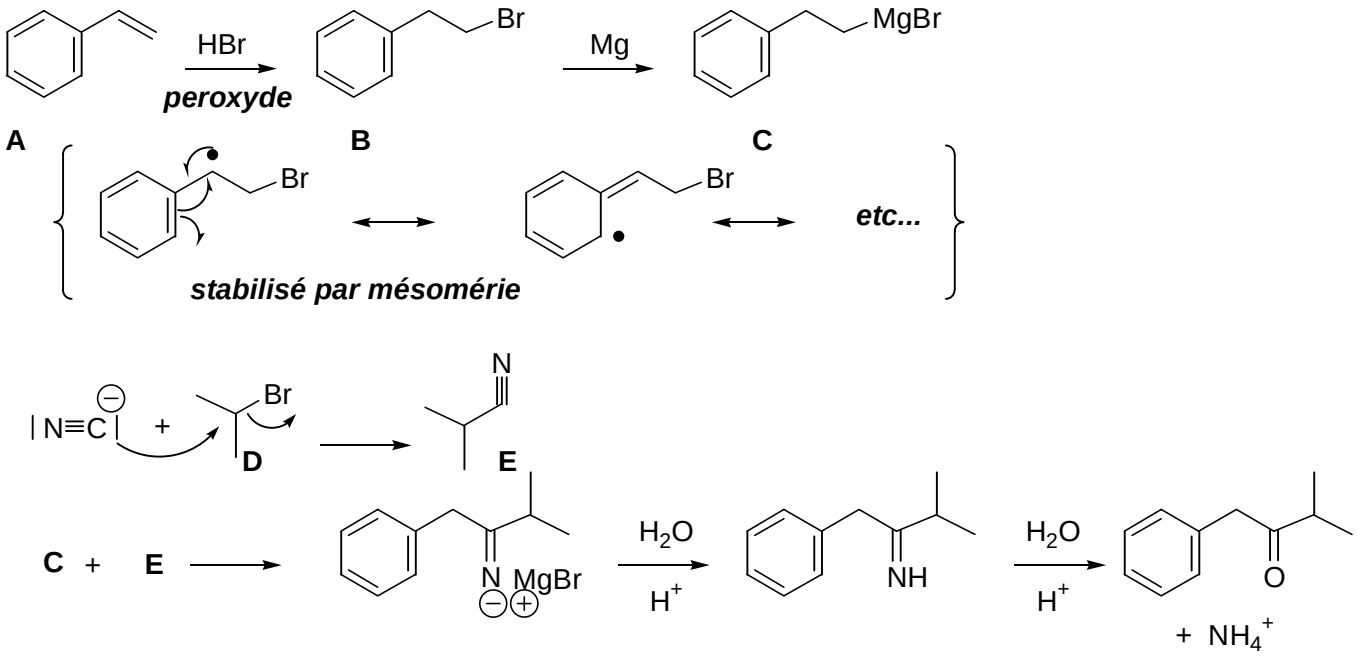
d- Il faut remarquer que l'utilisation de HBr en présence peroxyde doit permettre d'effectuer l'addition radicalaire de cet acide sur un alcène avec formation d'un bromure d'alkyle (le moins substitué selon l'effet Karash, car il y a passage par un radical, le radical le plus stable, donc le plus substitué), ce dernier étant transformé en organomagnésien. Le cyanure de potassium doit permettre d'effectuer une substitution nucléophile sur un halogénure d'alkyle et la formation d'un nitrile. Nitrile et organomagnésien donnent après hydrolyse acide une imine, instable en milieu acide, et qui se transforme donc en cétone. On en déduit l'analyse suivante :



 © 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.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

D'où la synthèse suivante :



 © 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.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021