

Exercice

Exercice : Réactivité du méthylbutadiène

Le méthylbutadiène 1 (C₅H₈) est traité par de l'acide bromhydrique en présence de peroxyde de benzoyle (C₁₄H₁₀O₄). On obtient le composé 2 dont la formation s'accompagne de celle d'un composé 2'. 2 devient prépondérant à température élevée. Le spectre RMN du proton de 2 est le suivant :

- un singulet large d'intensité relative est de 6 vers 1,75 ppm ;
- un doublet d'intensité relative 2 vers 2,9 ppm ;
- un triplet d'intensité relative 1 vers 5,2 ppm.

2 est traité par du cyanure de potassium (KCN) pour conduire à **3**, qui est ensuite hydrolysé en milieu acide. Le composé **4** alors obtenu est enfin traité par l'acide *para*-toluènesulfonique ou APTS dans l'éthanol. On observe alors la formation de **5** de formule brute C8H14O2 et qui présente en RMN ¹H:

- un triplet d'intensité relative 3 vers 1,2 ppm ;
- un singulet d'intensité relative est de 6 vers 1,8 ppm ;
- un doublet d'intensité relative 2 vers 3,2 ppm ;
- un quadruplet d'intensité relative 2 vers 4,5 ppm ;
- un triplet d'intensité relative 1 vers 5,1 ppm.
- 1- Donner la structure de 2 et 2' et justifier sa formation. Identifier et expliquer l'obtention de 2 à haute température.
- 2- Donner le mécanisme le plus probable pour la transformation $2 \rightarrow 3$.
- 3- Ecrire le mécanisme de l'hydrolyse de 3 en milieu acide.
- 4- Justifier la formation de 5 et identifier les différents signaux observés en R.M.N..

Page 1 Claude ANI ES © EduKlub S.A.



Exercice

Correction:

- 1- L'analyse du spectre RMN de 2 qui présente une insaturation (donc une double liaison C=C) donne :
 - un singulet large d'intensité relative est de 6 vers 1,75 ppm : il s'agit de 2 méthyles non couplés, légèrement déblindés donc portés par un carbone quaternaire engagé dans une double liaison, d'où l'enchaînement :

$$(CH_3)_2-C=$$

• un doublet d'intensité relative 2 vers 2,9 ppm : il s'agit de 2 protons équivalents qui couplent avec 1 proton. Ils sont légèrement déblindés par la proximité de la double liaison, d'où l'enchaînement :

$$-CH_2-CH=$$

• un triplet d'intensité relative 1 vers 5,2 ppm : il s'agit de 2 protons fortement déblindés, porté par le carbone engagé dans la double liaison C=C et qui couplent aux 2 protons précédents, d'où l'enchaînement suivant :

L'addition de l'atome de brome est régiosélective et se fait sur la double liaison la moins encombrée. Le radical est stabilisé par mésomérie :

Addition radicalaire du brome sur la double liaison la plus substituée

Addition radicalaire de l'atome de brome sur la double liaison la moins substituée

Page 2 Claude ANI ES © 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.



Exercice

- 2' est le produit formé sous contrôle cinétique alors que 2 est le produit le plus stable thermodynamiquement, donc obtenu sous contrôle thermodynamique à température élevée.
- 2- L'action de l'ion cyanure sur 2 conduit au nitrile 3, obtenu selon une réaction de substitution nucléophile. L'ordre de la substitution dépend de la classe du dérivé bromé mais aussi de la stabilisation du carbocation. Lorsque celui-ci est stabilisé (carbocation le plus substitué ou stabilisation par mésomérie), il est alors formé plus facilement d'où une substitution unimoléculaire :

Formation du nitrile 3

3- L'hydrolyse de **3** en milieu acide conduit à l'acide carboxylique **4** :

$$H_2O$$
 CO_2H

Formation de l'acide carboxylique 4

Le mécanisme de l'hydrolyse de 3 en milieu acide est le suivant :

Page 3 Claude ANI ES © 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.



Exercice

4- Traité en milieu acide et en présence de d'éthanol (solvant donc large), l'acide carboxylique **4** est transformé en ester **5** :

L'analyse du spectre RMN ¹H confirme bien la structure de l'ester qui présente 2 insaturations :

• un triplet d'intensité relative 3 vers 1,2 ppm : il s'agit de 3 protons équivalents qui couplent avec 2 protons équivalents, d'où l'enchaînement :

$$CH_3$$
- CH_2 -

• un quadruplet d'intensité relative 2 vers 4,5 ppm : il s'agit des 2 protons équivalents précédents qui couplent avec le méthyle. Ils sont fortement déblindés par la présence de l'hétéroatome d'oxygène :

$$CH_3-CH_2-O-$$

Il s'agit donc de la fonction ester :

• un singulet d'intensité relative est de 6 vers 1,8 ppm : il s'agit de 2 méthyle liés à un atome de carbone quaternaire engagé dans une double liaison car légèrement déblindé, d'où l'enchaînement :

$$(CH_3)_2-C=$$

• un doublet d'intensité relative 2 vers 3,2 ppm : il s'agit de 2 protons équivalents qui couplent avec 1 proton. Ils sont légèrement déblindés par la proximité des doubles liaisons C=O et C=C, d'où l'enchaînement :

$$O=C-CH_2-CH=$$

• un triplet d'intensité relative 1 vers 5,1 ppm : il s'agit de 2 protons fortement déblindés, porté par le carbone engagé dans la double liaison C=C et qui couplent aux 2 protons précédents, d'où l'enchaînement suivant :

$$OC-H_2C-CH=C(CH_3)_2$$

Le mécanisme de l'estérification en milieu acide (l'acide *para*-toluène sulfonique est un acide organique) est le suivant :

Mécanisme de l'estérification en milieu acide

Page 4 Claude ANIES © 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.