

**Exercice :**  
**Réactivité du méthylbutadiène**

Le méthylbutadiène **1** (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) est traité par de l'acide bromhydrique en présence de peroxyde de benzoyle (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>). 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 C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> et qui présente en RMN <sup>1</sup>H :

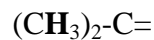
- un triplet d'intensité relative 3 vers 1,2 ppm ;
- un singulet d'intensité relative est de 6 vers 1,8 ppm ;
- un doublet d'intensité relative 2 vers 3,2 ppm ;
- un quadruplet d'intensité relative 2 vers 4,5 ppm ;
- un triplet d'intensité relative 1 vers 5,1 ppm.

- 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** -> **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..

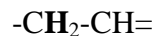
**Correction :**

1- L'analyse du spectre RMN de **2** qui présente une insaturation (donc une double liaison C=C) donne :

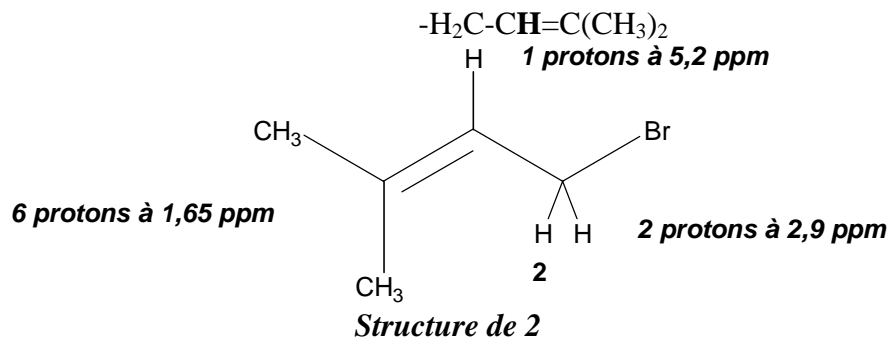
- un singlet large d'intensité relative est de 6 vers 1,75 ppm : il s'agit de 2 méthyles non couplés, légèrement déblindés donc portés par un carbone quaternaire engagé dans une double liaison, d'où l'enchaînement :



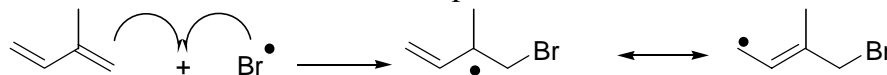
- un doublet d'intensité relative 2 vers 2,9 ppm : il s'agit de 2 protons équivalents qui couplent avec 1 proton. Ils sont légèrement déblindés par la proximité de la double liaison, d'où l'enchaînement :



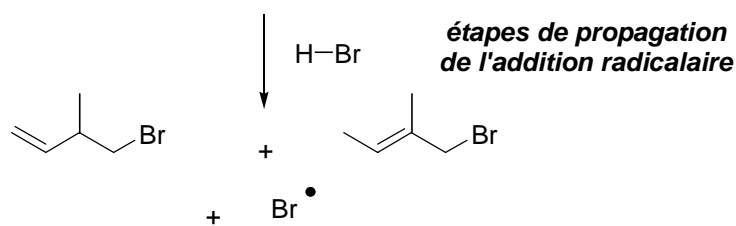
- un triplet d'intensité relative 1 vers 5,2 ppm : il s'agit de 2 protons fortement déblindés, porté par le carbone engagé dans la double liaison C=C et qui couplent aux 2 protons précédents, d'où l'enchaînement suivant :



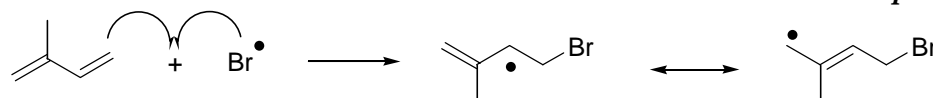
L'addition de l'atome de brome est régiosélective et se fait sur la double liaison la moins encombrée. Le radical est stabilisé par mésomérie :



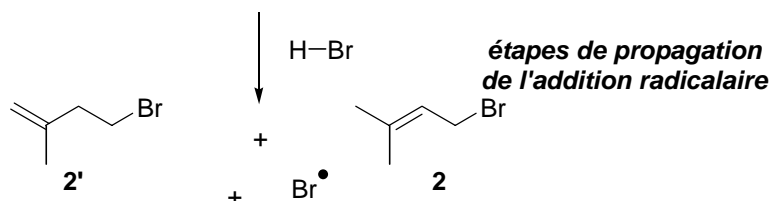
**addition du brome sur la double liaison la plus substituée**



**Addition radicalaire du brome sur la double liaison la plus substituée**



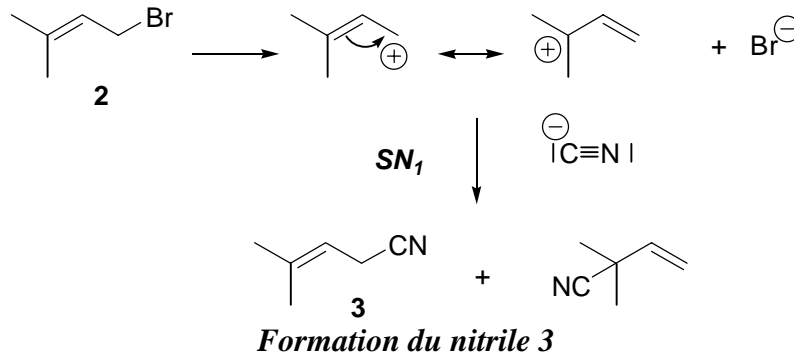
**addition du brome sur la double liaison la moins substituée**



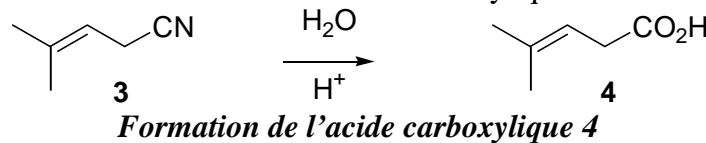
**Addition radicalaire de l'atome de brome sur la double liaison la moins substituée**

**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.

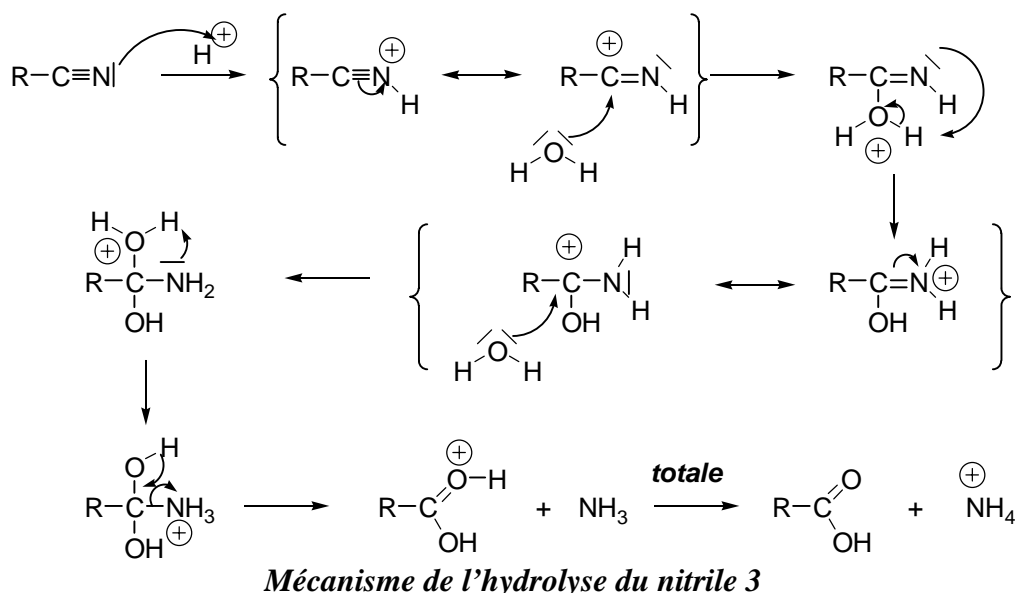
- 2- L'action de l'ion cyanure sur **2** conduit au nitrile **3**, obtenu selon une réaction de substitution nucléophile. L'ordre de la substitution dépend de la classe du dérivé bromé mais aussi de la stabilisation du carbocation. Lorsque celui-ci est stabilisé (carbocation le plus substitué ou stabilisation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



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

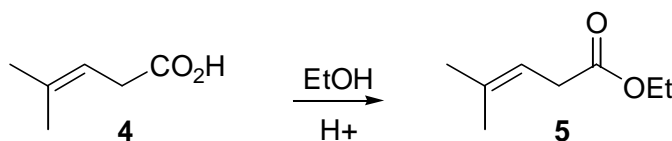


Le mécanisme de l'hydrolyse de **3** en milieu acide est le suivant :



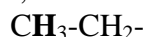
## Exercice

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


**Formation de l'ester 5**

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  confirme bien la structure de l'ester qui présente 2 insaturations :

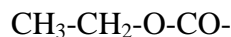
- un triplet d'intensité relative 3 vers 1,2 ppm : il s'agit de 3 protons équivalents qui couplent avec 2 protons équivalents, d'où l'enchaînement :



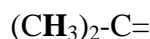
- un quadruplet d'intensité relative 2 vers 4,5 ppm : il s'agit des 2 protons équivalents précédents qui couplent avec le méthyle. Ils sont fortement déblindés par la présence de l'hétéroatome d'oxygène :



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 :



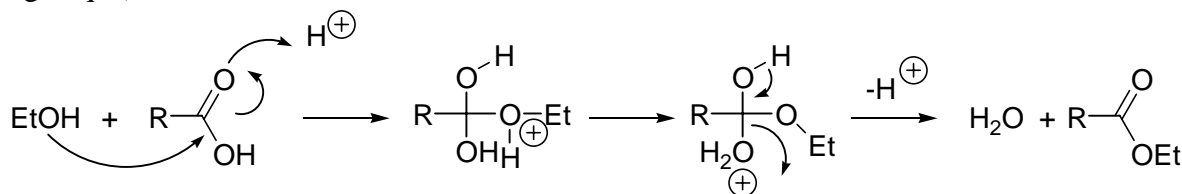
- un doublet d'intensité relative 2 vers 3,2 ppm : il s'agit de 2 protons équivalents qui couplent avec 1 proton. Ils sont légèrement déblindés par la proximité des doubles liaisons C=O et C=C, d'où l'enchaînement :



- 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 :



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**