

Problème XII-1 : Réactivité des alcènes

Énoncé

- 1 - On effectue, à température ordinaire, l'addition ionique de bromure d'hydrogène sur le 2-méthyl-1-phénylprop-1-ène.
 - a - Expliquer avec précision le mécanisme de cette réaction. Quel est le produit **A** obtenu presque exclusivement ? Combien de stéréoisomères sont obtenus ? Préciser leur relation et la configuration des centres asymétriques.
 - b - Comment pourrait-on modifier les conditions expérimentales pour obtenir majoritairement un isomère de position, noté **B**, du dérivé **A** ? Justifier la formation majoritaire de **B**. Préciser le mécanisme ainsi que les conditions opératoires (réactifs et type de solvant utilisé).

- 2 - L'addition ionique, à basse température, d'un équivalent d'acide chlorhydrique sur le but-1,3-diène conduit à un mélange de 2 composés :

C : 3-chlorobut-1-ène (≈ 80 %)

D : 1-chlorobut-2-ène (≈ 20 %)

 - a - Pourquoi dit-on que la molécule de butadiène est conjuguée ? Précisez votre raisonnement.
 - b - Étudier les deux carbocations pouvant se former lors de la réaction d'addition. L'un d'eux est-il plus stable que l'autre ?
 - c - Expliquer la formation des 2 produits d'addition, **C** et **D** en justifiant la formation majoritaire de **C**.
 - d - Comment peut-on séparer ces deux composés ?

- 3 - **C** est traité dans un solvant polaire (DMF ou DMSO) par un excès de cyanure de potassium. On observe une cinétique d'ordre 1 et on obtient un mélange de deux composés : **E** et **F**.
 - a - Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure CN⁻ ?
 - b - Préciser la structure des deux composés formés. Lequel sera majoritaire ?
 - c - Proposer un mécanisme.

- 4 - L'addition d'eau en présence d'un catalyseur acide sur le 1-phényléthène ou styrène conduit à un mélange de deux composés : **G** et **H**.
- a - Donner la formule semi-développée du styrène.
 - b - Justifier la formation majoritaire d'un des deux composés, **G**.
 - c - Préciser le mécanisme.
- 5 - On souhaite transformer **G** en 1-méthoxy-1-phényléthane **I**.
- a - **I** sera-t-il facilement obtenu par traitement en milieu acide de **G** dans le méthanol ?
 - b - Proposer des conditions opératoires (réactifs utilisés) beaucoup plus intéressantes pour obtenir **I**.
 - c - **G** est transformé en dérivé chloré **J** par le chlorure de thionyle, SOCl_2 . **J** est ensuite traité par du méthanolate de sodium.
 - i - Donner l'équation-bilan de formation de **J**. Proposer un autre réactif pour effectuer cette transformation.
 - ii - Comment obtient-on aisément du méthanolate de sodium ?
 - iii - Préciser le mécanisme de transformation de **J** en **I**.
 - iv - **I** sera-t-il le seul composé obtenu ? Préciser la structure du composé secondaire éventuellement formé. Comment limiter sa formation ?