

# TDs Chimie organique

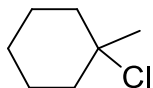
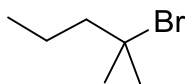


**PHYTEM 1A  
CHIMIE ORGANIQUE  
TD4  
Substitution nucléophile et  
élimination  
13 mars 2013**

Olivier NOEL  
[olivier.noel@ppsm.ens-cachan.fr](mailto:olivier.noel@ppsm.ens-cachan.fr)

**Exercice 1: Deshydrohalogénéation**

1. Quels sont les alcènes obtenus, en traitant à l'ébullition, par de la potasse alcoolique les deux monohalogénoalcanes ci-dessous :



2. La réaction de deshydrohalogénéation du 2-bromo-3,3-diméthylbutane fournit deux alcènes isomères dont le majoritaire est symétrique par rapport au plan médiateur de la double liaison.

Expliquer en termes mécanistiques.

**Exercice 2:**

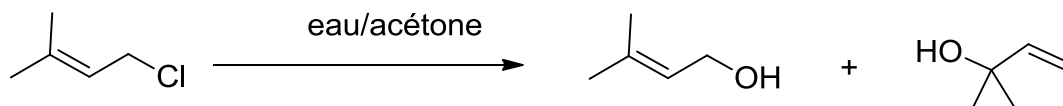
Ecrire dans chaque cas le produit majoritaire obtenu à chaud en présence d'éthanol  
Indiquer également les autres produits possible (écriture topologique souhaitée...):

- 1-chloropropane
- 2-bromopropane
- 2-chlorobutane
- 3-chloro-2-méthylpentane
- 4-chloro-5-méthylhex-1-ène

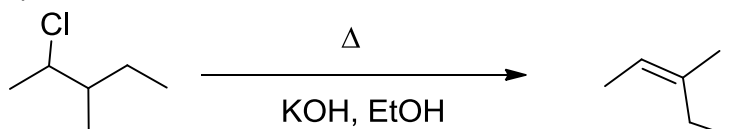
**Exercice 3: Interprétation de réaction**

Interpréter les réactions suivantes :

1)

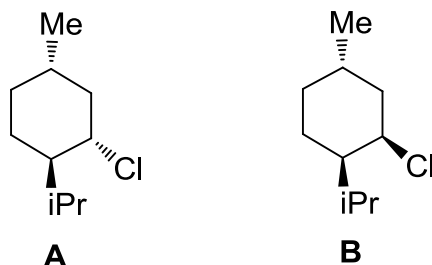


2)

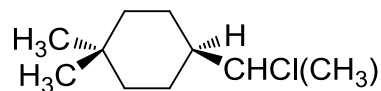


**Exercice 4: le menthène**

Traités par une base forte  $\text{EtO}^-\text{Na}^+$  dans l'éthanol, le chlorure de menthyle **A** donne 100% de 2-menthène (3-isopropyl-6-méthylcyclohexène) alors que le chlorure de menthyle **B** donne 75 % de 1-menthène (1-isopropyl-4-méthylcyclohexène) et 25 % de 2-menthène. Interpréter ces résultats expérimentaux.

**Exercice 5 : Substitution et/ou élimination**

Soit le composé A dont la formule est donnée ci-dessous :



1. Le composé possède-t-il des stéréoisomères ? Justifier la réponse.  
Dans la suite on s'intéresse uniquement au stéréoisomère R appelé A.

2. Représenter le composé A dans sa conformation la plus stable.

Traité par le méthylate de sodium,  $\text{CH}_3\text{O}^-, \text{Na}^+$ , A conduit à quatre produits, par une réaction d'ordre global 1. Deux d'entre eux, B et C, ont comme formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , les deux autres (D et E) ont une formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ .

3. Représenter les formules spatiales de B et C.

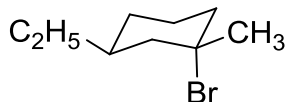
4. Représenter de la même façon les formules spatiales de D et de E.

5. Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre D et E ?

6. Le mélange des quatre produits B, C, D et E est-il optiquement actif ? Justifier la réponse.

**Exercice 6: Caractéristiques stéréochimiques des SN et des E**

Soit le composé **A** :



1. Nommer ce composé, en précisant la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétrique(s).
2. On fait réagir **A** avec du méthanol. On obtient un mélange équimolaire de deux produits **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O.
  2. a. Représenter ces deux composés. Quelle est leur relation stéréochimique ?
  2. b. Discuter du pouvoir rotatoire du mélange.
3. On fait réagir **A** avec des ions hydroxyde. Plusieurs réactions sont en compétition ; elles conduisent aux produits majoritaires **D** et **E** de formule brutes respectives C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> et C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Discuter des réactions mises en jeu et des produits obtenus.
4. **F** est le produit obtenu en remplaçant dans le composé **A** le groupe éthyle par le groupe *tert*butyle. **G** est l'isomère de **F** où le brome et le groupe *tert*butyle sont tous les deux en position *cis* par rapport au cycle.
  4. a. Représenter **F** et **G** en perspective.
  4. b. Expliquer pourquoi **F** réagit environ 500 fois plus vite avec l'ion *tert*butanolate (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup> que l'isomère **G** par une réaction de type E2.