

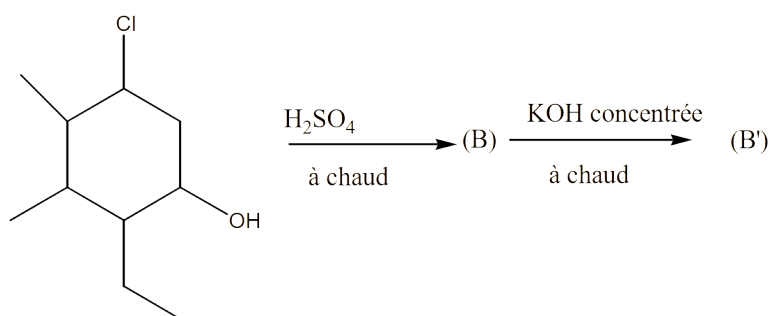
TD CHIM2 : β -éliminations

TD : exercices n°1-4-5

Extrait du programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
β-élimination Déshydratation acido-catalysée d'un alcool : mécanisme limite E1. Réactions de β-élimination sur les halogénoalcanes et sur les esters sulfoniques en série acyclique : mécanisme limite E2. Compétition substitution-élimination.	Prévoir ou interpréter la régiosélectivité et la stéréosélectivité d'une β-élimination en milieu acide sur un alcool. Prévoir ou interpréter la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β-élimination sur un halogénoalcane ou sur un ester sulfonique. Interpréter la formation de plusieurs produits par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.

Exercice n°1 : β -Éliminations sur des composés cycliques.



- 1) Identifier (B) et (B').
- 2) Quels produits (C) et (C') obtiendrait-on en inversant les étapes ?
- 3) Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre B' et C' ?

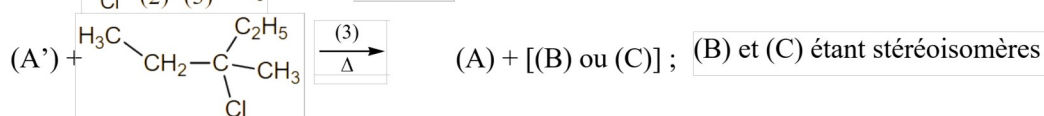
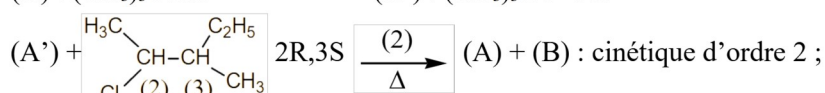
Exercice n°2 : Lien entre structure et réactivité lors d'une élimination bimoléculaire



- 1) Parmi les molécules ci-dessus (1-bromo-2,6-diméthylcyclohexane) lesquelles sont chirales ?
- 2) Pourquoi la molécule B ne réagit pas lors d'une élimination bimoléculaire ?
- 3) Pour chaque stéréoisomère du 1-bromo-2,6-diméthylcyclohexane réagissant lors d'une élimination bimoléculaire, identifier les alcènes obtenus. Lequel des stéréoisomères est le plus réactif ?

Exercice n°3 : Séquence réactionnelle

On envisage la séquence suivante :



1. A partir d'une échelle de pK_A généralisée proposer un réactif pour former (A'). Peut-on utiliser l'eau comme solvant ? Justifier.
2. Identifier (B) et (C).
3. Sur quel réactif faudrait-il faire agir (A') à chaud pour obtenir exclusivement (C) ? Soit (4) cette réaction.
4. A l'aide des réactions (2), (3) et (4) illustrer les termes suivants : réaction régiosélective, réaction stéréosélective et réaction stéréospécifique.
5. Quelle autre réaction compétitive des étapes (2) et (3) pourrait-on envisager ? Pourquoi cette réaction est-elle secondaire ici ?

Exercice n°4 : Synthèse stéréospécifique d'un étheroxyde

1) Indiquer comment on peut obtenir spécifiquement soit l'isomère (R), soit l'isomère (S) du 2-méthoxybutane à partir de méthanol et de (2R)-butan-2-ol comme seuls réactifs organiques (hormis les solvants et les composés servant à transformer les groupes caractéristiques).

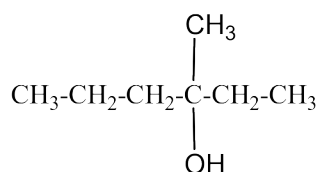
2) Le rendement de la réaction de formation de l'isomère (S) du 2-méthoxybutane est plus faible que pour la formation de son isomère (R) car en parallèle on observe la formation d'un autre produit dont le spectre RMN est constitué :

- d'un quadruplet intégrant pour 2 protons.
- d'un doublet intégrant pour 6 protons.

Identifier ce produit et interpréter les données RMN. Interpréter sa formation et écrire le mécanisme de la réaction associée. Comment minimiser la quantité de ce produit non souhaité ? Pourquoi cette réaction secondaire n'est-elle pas observée lors de la formation de l'isomère (R) ?

Exercice n°5 : Réactions à partir d'un alcool tertiaire

Soit le composé A :



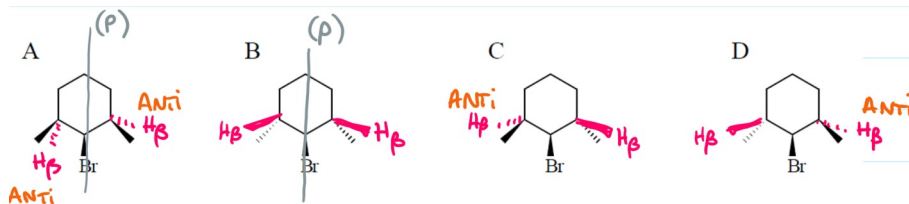
1. Nommer A. Dessiner en projection de Newman les énantiomères de A en précisant leurs stéréodescripteurs.

On fait réagir, en milieu aqueux de l'acide bromhydrique sur A. On constate qu'une addition d'acide bromhydrique au mélange réactionnel reste sans influence sur la vitesse de la réaction.

2. Quelle information cette constatation apporte-t-elle quant au mécanisme de la réaction ? Écrire ce mécanisme ainsi que le produit formé. Proposer un nom pour ce produit. Ce produit possède-t-il une activité optique ? Justifier votre réponse.
3. Le composé A, chauffé en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 , conduit à un mélange d'alcènes isomères.
 - a. Donner le mécanisme de cette réaction.
 - b. Donner le nom des différents alcènes obtenus et préciser celui ou ceux qui sont prépondérants (on tiendra compte de la stéréochimie).

Éléments de correction

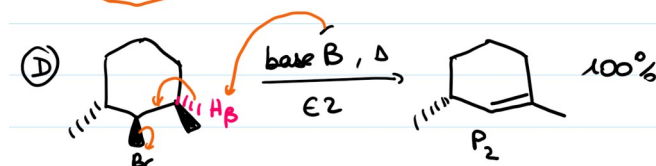
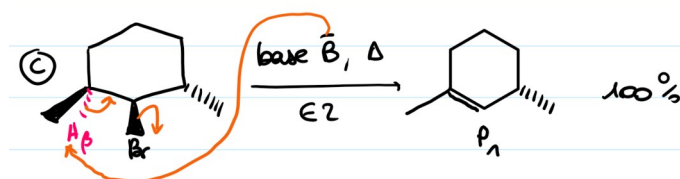
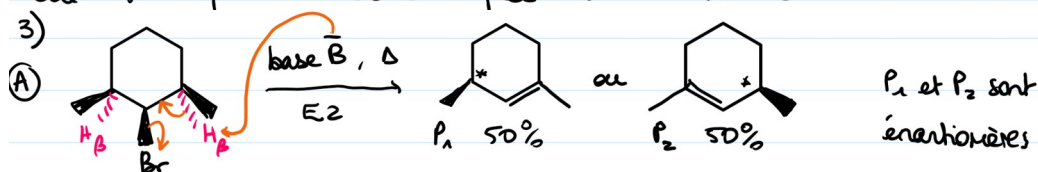
Exercice n°2



1) A et B sont achirales car elles possèdent un plan de symétrie P. Les 2 autres sont chirales.

2) Lors d'une E2, il y a élimination d'un nucléofuge (ici Br) en même temps qu'un H en β situé en Anti du Br (cf ci-dessus).

B est la seule molécule ne possédant pas de H β en Anti de Br, elle ne peut donc pas subir de E2.

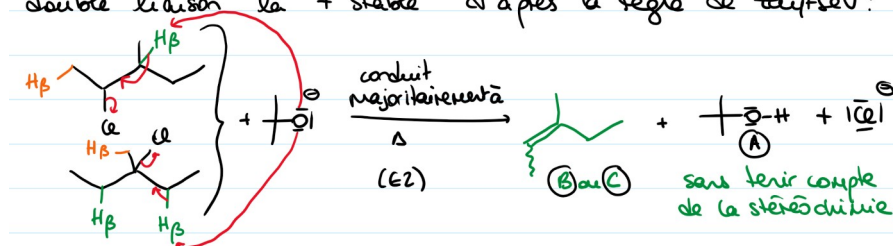


(A) est le plus réactif car il y a 2 H β qui peuvent réagir par molécule.

Exercice n°3

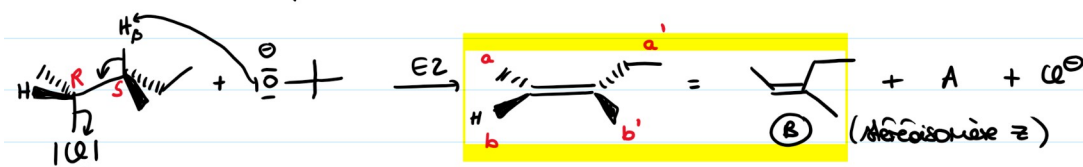
1. On doit choisir une base de pK_a supérieur à pK_a (H⁺/O⁻)_{alk}. On peut choisir par exemple un hydruure (comme NaH) ou un amidure comme la LDA.

2. Lors d'une E2, on obtient l'isomère de constitution avec la double liaison la + stable d'après la règle de Zaitsev:

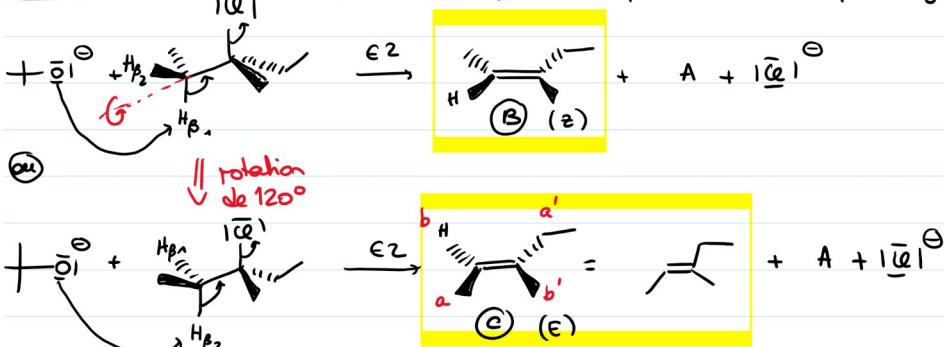


des H_β orange conduisent à des alcènes moins substitués, donc mineurs.

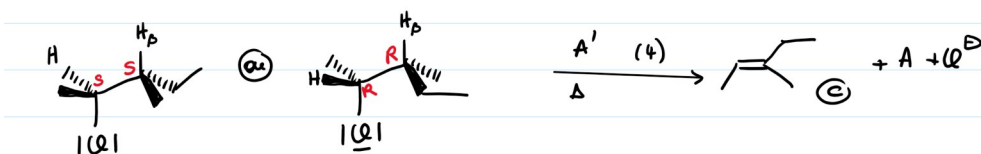
Réaction (2): On part du stéréoisomère 2R,3S :



Réaction (3): Il y a 2 H_β (H_{β_1} et H_{β_2}) qui conduisent au prod major :



3) Pour obtenir (C) uniquement, il faudrait partir d'un stéréoisomère différent de celui de la réaction (2) :



4) • la réaction E2 est régiosélective car dans chaque cas, on obtient l'alcène le + stable (ici le + substitué) d'après la règle de Zaitsev

Cas (2) et (4) : on n'obtient pas

Cas (3) : on n'obtient pas

• Cas (2) : la réaction est stéréosélective car on n'obtient que le stéréoisomère (B) et non (C).

Elle est, de plus, stéréospécifique car en partant d'un stéréoisomère du réactif de la réaction (2), on obtient le stéréoisomère du produit (cf réaction (4) où on obtient (C)).

• Cas (3) : ici la réaction est stéréosélective mais non stéréospécifique car, comme il y a plusieurs H_β possibles qui conduisent à (B) ou (C), on obtient le stéréoisomère le plus stable (ici (C) car E) quel que soit le réactif de départ.

5) la réaction de S_N2 est en compétition à la E2 car A' est aussi un nucléophile MAIS elle est minoritaire ici car :

- A' est fortement encombré donc peu nucléophile
- on chauffe ce qui favorise l'élimination