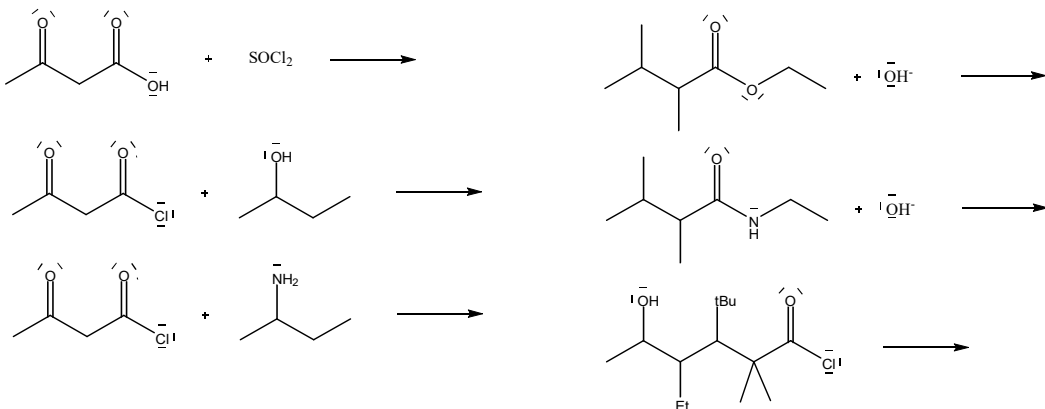


TB1	Chapitre C6.5	Addition élimination
Exercices		

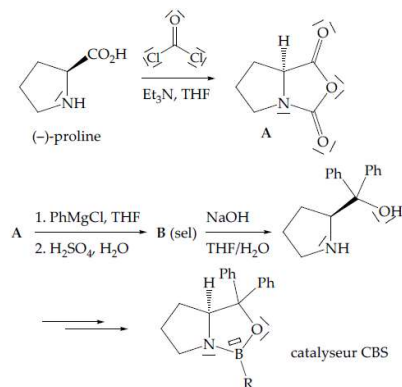
Exercice 1 : Mécanismes de base

Donner les produits et les mécanismes pour les réactions suivantes :



Exercice 2 : Préparation d'un catalyseur

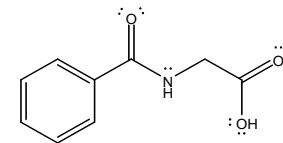
Le catalyseur de COREY-BAKSHI-SHIBATA (ou catalyseur CBS) est un catalyseur asymétrique préparé à partir de la proline, un acide aminé naturel énantiomériquement pur.



- La première étape de la synthèse s'accompagne de la formation d'un solide éliminé par filtration sous pression réduite. Le filtrat contient le composé **A**.
 - Proposer un mécanisme pour cette réaction.
 - Combien d'équivalents de triéthylamine sont nécessaires au minimum ?
 - Préciser la nature du solide éliminé par filtration.
- L'hydrolyse acide qui conduit à la formation du sel **B** s'accompagne d'un dégagement gazeux qui trouble l'eau de chaux.
 - Donner la structure de **B**.
 - Proposer un mécanisme pour sa formation.

Exercice 3 : Synthèse de l'acide hippurique

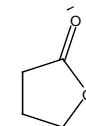
L'acide hippurique représenté ci-dessous est un acide organique présent dans l'urine des chevaux et autres herbivores. Un dérivé de cet acide, l'acide para-aminohippurique (HAP), est utilisé pour détecter des insuffisances rénales. La synthèse en laboratoire de l'acide hippurique est réalisée à partir de chlorure de benzoyle et la glycine, dans une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$). Le pH du mélange réactionnel est égal à 8,3.



- Quelles fonctions sont présentes dans l'acide hippurique ?
- On donne pour la glycine $\text{pK}_{a,1} = 2,4$ et $\text{pK}_{a,2} = 9,7$. Tracer un diagramme de prédominance des formes acido-basiques de la glycine et indiquer sous quelle forme la glycine prédomine dans le milieu réactionnel.
- Écrire le mécanisme de la réaction modélisant la transformation entre le chlorure de benzoyle et la glycine. Pour simplifier, on considérera la glycine sous sa forme non ionisée.
- Le spectre de RMN ^1H de l'acide hippurique présente les signaux suivants : doublet à 3,96 ppm ; triplet à 8,82 ppm ; massif entre 7,34 et 7,89 ppm. Le signal associé au proton de la fonction acide carboxylique n'apparaît pas. Attribuer les différents signaux aux protons correspondants de l'acide hippurique.

Exercice 4 : Saponification de la γ -butyrolactone

La γ -butyrolactone est un ester cyclique de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, représenté ci-dessous.



La γ -butyrolactone est saponifiée, à température ambiante, à l'aide d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol. On isole un solide ionique **A**, de formule $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$, dont le spectre de RMN ^1H , réalisé dans l'eau deutérée D_2O , présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous.

Protons	δ (ppm)	Multiplicité	Couplage J (Hz)	Intégration
H_a	1,8	Multiplet	–	2H
H_b	2,5	Triplet	7,5	2H
H_c	3,8	Triplet	6,1	2H

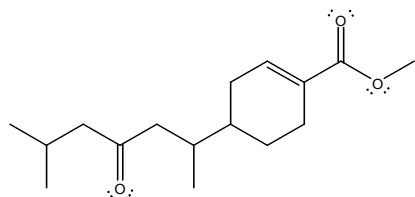
Le spectre infrarouge de **A** présente, entre autres, deux bandes larges centrées vers $3\,320\text{ cm}^{-1}$ et 2950 cm^{-1} ainsi qu'une bande vers $1\,560\text{ cm}^{-1}$.

- Représenter la structure de **A** et proposer un mécanisme pour sa formation.
- Quel est le proton de **A** dont le signal n'est pas observé en RMN ^1H dans un solvant tel que D_2O ? Écrire l'équation de la transformation chimique à l'origine de ce résultat expérimental.
- Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées. Expliquer pourquoi la bande à $1\,560\text{ cm}^{-1}$ est observée à un si faible nombre d'onde.
- Attribuer l'ensemble des signaux observés en RMN ^1H aux différents protons notés H_a , H_b et H_c du composé **A**. Justifier la multiplicité des signaux observés pour les protons H_b et H_c .

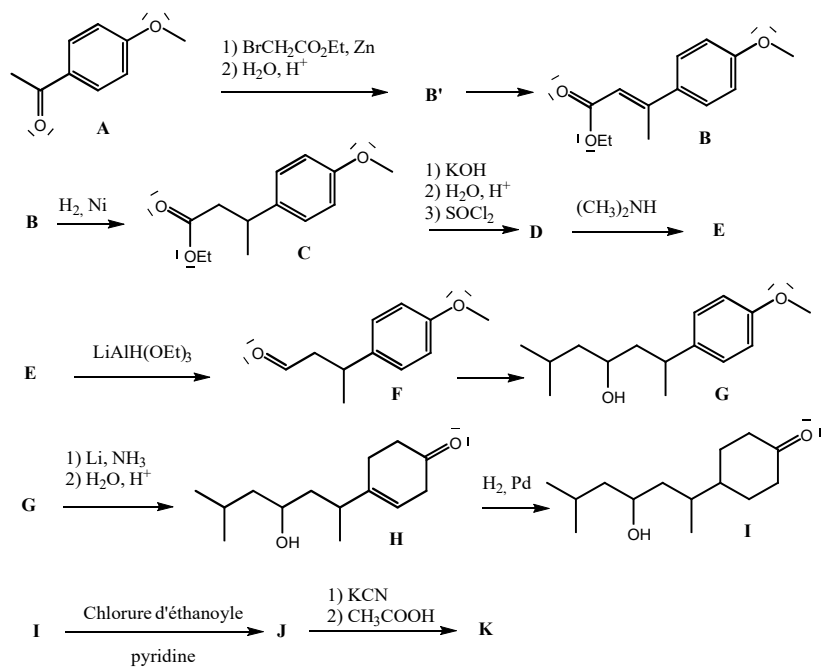
D'après CCINP

Exercice 5 : Synthèse de la juvabione

La juvabione est un dérivé terpénique que l'on peut extraire de certaines plantes. Elle agit sur les processus de métamorphose des insectes. Depuis la fin des années 1960, plusieurs synthèses totales plus ou moins stéréosélectives en ont été publiées. On va s'intéresser en particulier à l'une des premières, proposée par MORI et MATSUI (*Tetrahedron* **24**, 3127, 1968).



On fournit le schéma de la synthèse (Et désigne le groupe éthyle C₂H₅) :



Quatre étapes successives conduisent ensuite à la juvabione. Le zinc réagit avec les halogénoalcane de façon analogue au magnésium et forme des composés dits organozinciques, dont la réactivité est analogue mais plus faible que celle des organomagnésiens.

1. Écrire l'équation de la réaction entre le zinc et le 2-bromoéthanoate d'éthyle. Quel solvant peut-on envisager pour cette synthèse ? Préciser son rôle.
2. L'organozincique réagit avec le composé **A** pour donner le produit **B'**, qui évolue ensuite en **B**. Proposer un mécanisme pour la formation de **B'**, par analogie avec la réactivité des organomagnésiens mixtes.
3. Pourquoi ne peut-on pas utiliser le magnésium pour la synthèse de **B'** ?
4. Quel est le nom de la réaction impliquant **C** et KOH ? Proposer un mécanisme pour cette réaction. Expliquer le rôle des étapes 2 et 3 dans le passage de **C** à **D**, et donner la structure du composé **D**.
5. Écrire un mécanisme pour la transformation de **D** en **E**.
6. Proposer une méthode pour obtenir le composé **G** à partir de **F**.
7. À quelle famille de composés appartient le chlorure d'éthanoyle ? Écrire le mécanisme de la transformation de **I** en **J**, et indiquer le rôle de la pyridine.
8. Proposer un mécanisme pour la transformation de **J** en **K** et représenter le composé **K**.