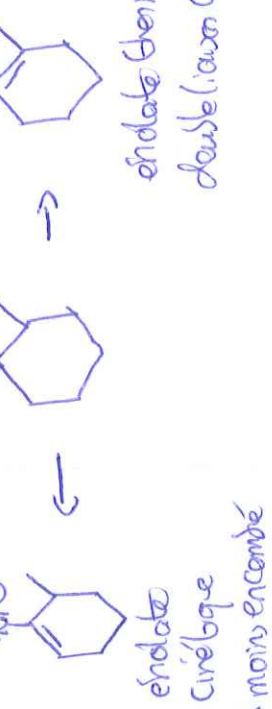


TD ORG 09a

Entraînement 1

1. La base conjuguée et l'encombrement de la base favorisent le produit cinétique, ce qui est constaté.

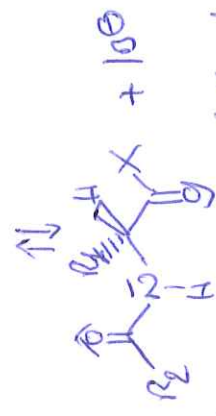
2. Endolate, possibles :



En présence d'un mangroèse l'endolate cinétique est encore plus favorisé. L'ion Mn^{2+} stabilisé peut être l'endolate cinétique ce qui empêche l'isomérisation en endolate thermodynamique.

Entraînement 2

1. Premier mécanisme de racémisation :



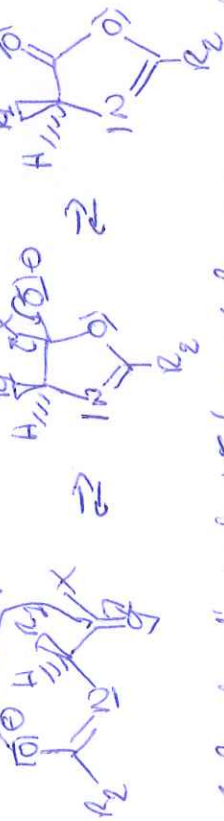
L'endolate est plan, la protonation est donc équiprobable selon les deux faces. Un équilibre s'établit, conduisant à un mélange racémique.

2. D'après les valeurs de pKa le site de déprotonation privilégié est en l'amide :



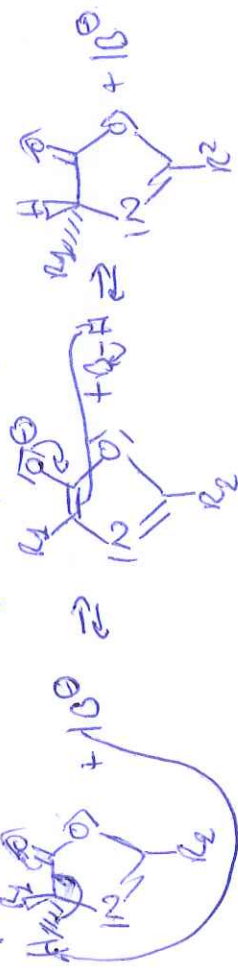
Cela ne peut pas expliquer la racémisation.

3. Mécanisme de formation de l'oxalolone à partir du produit précédent

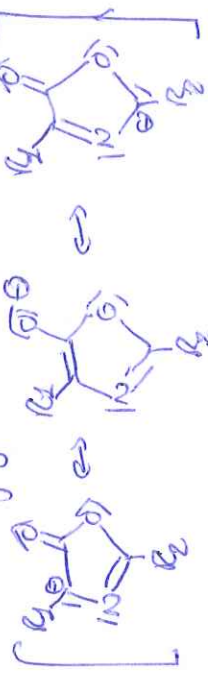


Le cycle formé d'un cycle à 5 atomes est favorisé par rapport à celle d'un cycle à 6 atomes, (and), en cas de réaction par l'atome d'oxygène.

Le cycle formé peut être déprotoné en milieu basique, la déprotonation compétitive en l'atome d'oxygène paraît plus avertir.

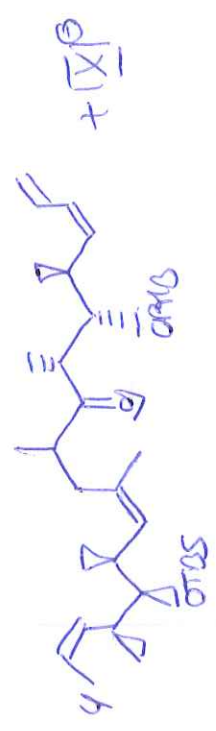


Le pKa est en outre diminué grâce à la délocalisation électronique sur la base conjuguée.



Entraînement 3

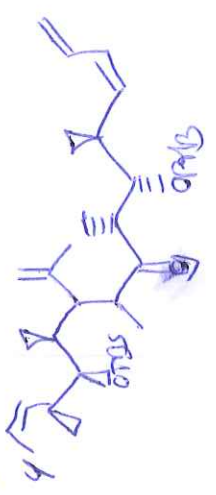
1 Réaction entre Seb 65:



Le composé halogéné est primaire, ce qui autorise la S_N2 , mais le carbocation intermédiaire qui serait formé par S_N1 est stabilisé par résonance, ce qui rend aussi ce mécanisme envisageable. Dans ce cas, l'analyse de la BV du carbocation conjugué montre que 2 sites électrophiles sont envisageables (coeff. proches)



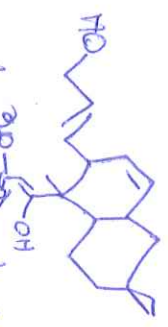
On obtient donc aussi:



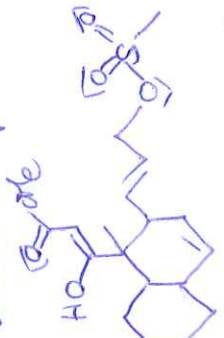
③

Entraînement 4

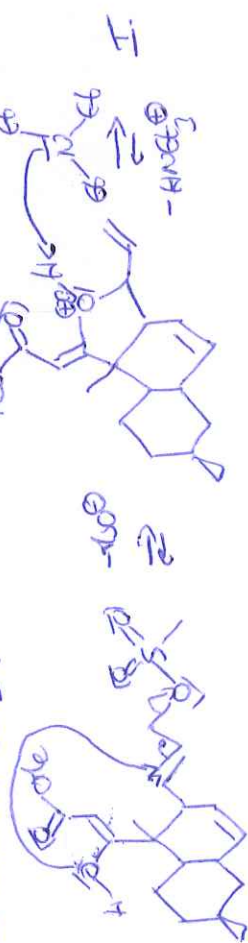
1 H est impliqué dans un équilibre céto-énol, que l'énol est:



2 La réaction de S_N2 sur un alcool favorise ROH_2^+ , un ester sulfonique, ce qui permet de former un bon groupe partant lors de l'attaque de l'atome de carbone fonctionnel électrophile. I^- est donc:



3 Formation de I^- :



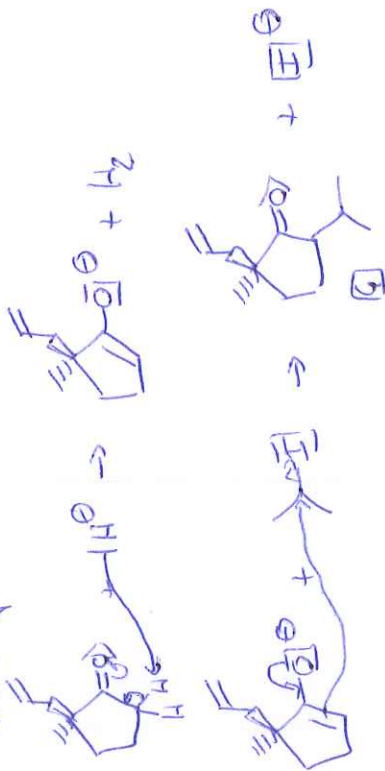
Entraînement 5

1 Quantité de matière de I_2 : $n_3 = \frac{m_3}{97.6 + 127.1 + 127.1} = \frac{575}{251.8} = 2.28 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Quantité de matière de I_2 : $n_4 = \frac{m_4}{127.1 + 201.1 + 127.1} = \frac{515}{455.3} = 1.14 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Rendement: $\pi = \frac{n_4}{n_{3max}} = \frac{1.14}{2.28} = 0.5 = 50\%$

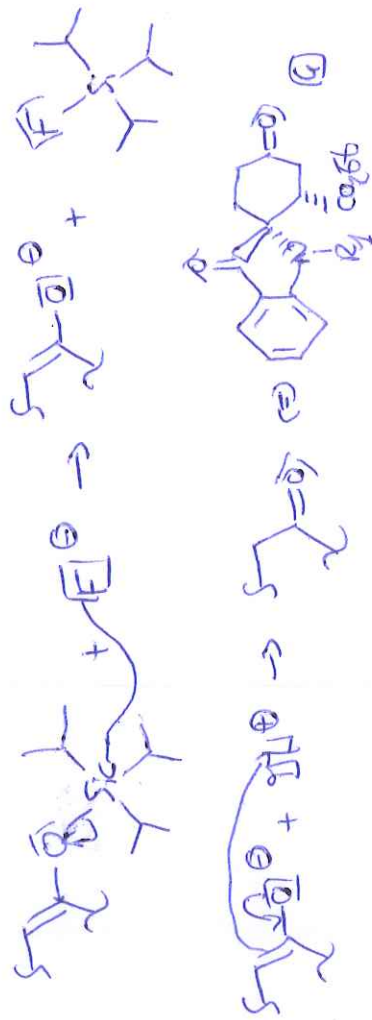
2) Mécanisme de formation de 4:



3) CILMDS est probablement une base qui permet de former un endoate

Entraînement 6

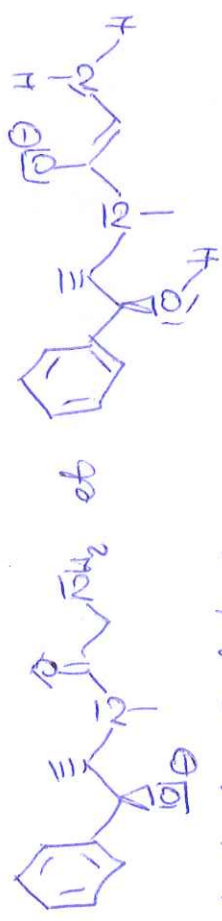
L'ion fluorure effectue probablement une substitution nucléophile sur l'atome de silicium, ce qui est rendu facile par la force de la liaison Si-F créée, qui justifie ce choix de nucléophile



5)

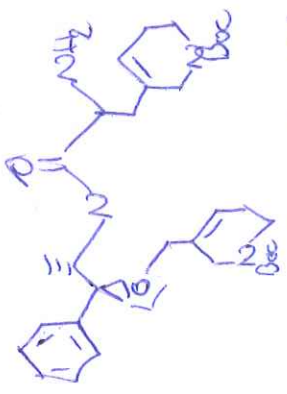
Entraînement 7

1) Le LDA, base forte non nucléophile, peut déprotoner 13 et 14 en 2 endoates:



Dans la structure de chate, la conjugaison entre la double liaison C=C et le doublet non liant de l'oxygène augmente la nucléophilie de la double liaison, ce qui peut expliquer la sélectivité (inhosélective)

Avec 2 équivalents de LDA on obtient 12:



2) Mécanisme rétroaldol à partir de l'endoate alpha chate en la réponse précédente.



Rq: Une 1,2-époxyde n'est envisageable

3) Les produits 13 et 14 sont des diastéréoisomères