

TD - ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

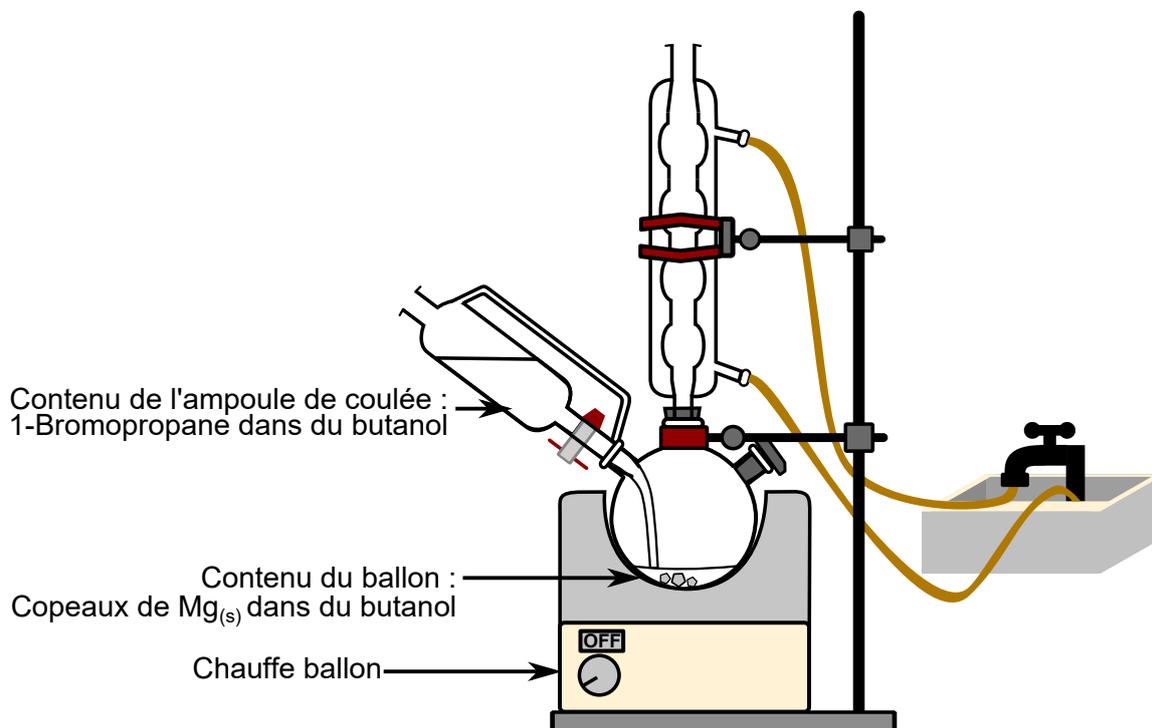
1 QCM

Il peut y avoir plusieurs bonnes réponses.

1. Le carbone lié au magnésien dans un organomagnésien est :
 nucléophile électrophile
2. Le magnésium au sein d'un organomagnésien est :
 une base de Lewis un acide de Lewis
3. Un organomagnésien est :
 un acide de Brønsted une base de Brønsted
4. Quels sont le(s) bon(s) solvant(s) pour la synthèse magnésienne :
 THF anhydre H₂O EtOH anhydre Éther diéthylique
5. Lors de la synthèse magnésienne, on place une garde au chlorure de calcium anhydre en haut du réfrigérant pour éviter :
 La réaction entre H₂O et RMgX
 Le couplage de Würtz
 L'oxydation du magnésium
6. Quels sont les réactifs appropriés pour préparer du bromure d'éthylmagnésium ?
 Mg_(s) 1-Chloroéthane Éther anhydre 1-Bromoéthane
7. Parmi les affirmations suivantes concernant la synthèse d'un organomagnésien, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ? (OIC 2014)
 La réaction peut être amorcée à l'aide de diiode.
 Le cyclohexane est un bon solvant pour cette réaction.
 La synthèse ne se déroule pas à l'air libre à cause du diazote contenu dans l'air
8. Quel est l'intérêt des organomagnésiens lors d'une synthèse organique ?
 Introduire un groupement Mg-X à la molécule d'intérêt
 Créer des liaisons carbones carbones
 Éliminer les traces d'eau dans un solvant
9. Vis-à-vis d'une cétone, un organomagnésien peut se comporter :
 comme une base comme un nucléophile comme un acide de Lewis

2 Jeu des 7 erreurs

La figure suivante est un schéma de montage pour la synthèse d'un organomagnésien. Repérez et corrigez les 7 erreurs présentes sur ce montage.

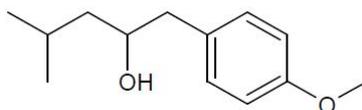


3 Extraits d'annales

3.1 Quelques questions indépendantes

Les questions suivantes sont adaptées de diverses annales des OICs, elles sont complètement indépendantes

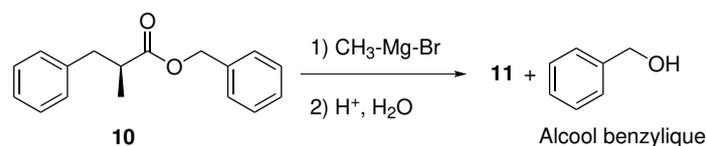
1. Proposez un organomagnésien et un aldéhyde approprié pour produire cette molécule :



2. Proposez un organomagnésien, un réactif et les conditions opératoires appropriées pour synthétiser de l'acide propanoïque en une seule étape. Écrire le mécanisme de cette réaction.
3. Le butyllithium (BuLi) est un organométallique dont les propriétés chimiques sont comparables à celle des organomagnésiens, en plus virulent. Précisez les deux types de réactivité que présente le butyllithium et écrivez l'équation bilan de la formation du butyllithium

3.2 Organomagnésien et ester (d'après OIC 2017) *

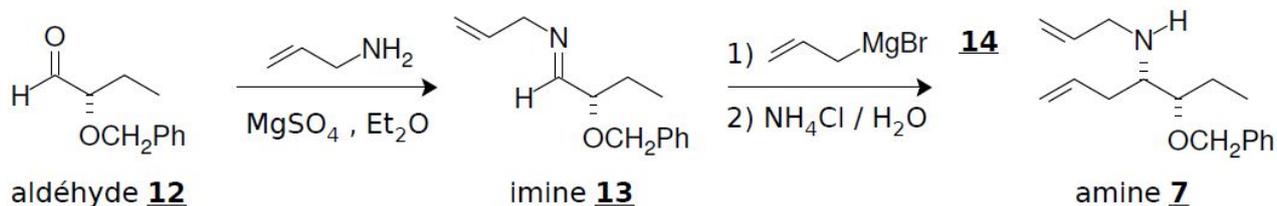
L'action de bromure de méthylmagnésium sur le composé 10 suivie d'une hydrolyse conduit au composé 11 et à des sous-produits, dont de l'alcool benzylique dont la structure est donnée ci-dessous.



1. Rappeler le mécanisme d'addition d'un excès d'organomagnésien sur un ester, suivie d'une hydrolyse. En déduire la structure du composé 11.
2. L'action d'un seul équivalent de bromure de méthylmagnésium sur 10 aurait-elle pu permettre l'obtention du composé d'intérêt 11 ? Justifier.

3.3 Addition d'un organomagnésien sur une imine (d'après OIC 2014) ***

La construction du centre stéréogène portant l'atome d'azote se réalise sur l'imine **13** (voir figure ci-dessous), elle-même aisément obtenue à partir de l'aldéhyde **12**. Dans l'étape de formation de l'amine **7**, deux équivalents et demi d'organomagnésien sont utilisés pour un équivalent d'imine.



1. Expliquer pourquoi l'imine **13**, comme son précurseur l'aldéhyde **12**, peut subir des additions nucléophiles de la part, par exemple, d'organomagnésiens.
2. Pour préparer le bromure de 3-propénylmagnésium **14** avec un bon rendement, il convient d'ajouter goutte à goutte, sous atmosphère inerte, une solution de 3-bromopropène anhydre (un équivalent molaire) dans l'éthoxyéthane anhydre à une suspension de magnésium (1,1 équivalent molaire) dans l'éthoxyéthane, en maintenant un léger reflux du solvant. Au préalable, la verrerie et le magnésium auront été passés à l'étuve. Commenter tous les aspects du protocole proposé.
3. Par analogie avec l'action du bromure de 3-propénylmagnésium – noté RMgX – sur l'aldéhyde **12**, proposer un mécanisme schématisé pour l'action de cet organomagnésien sur l'imine **13** et montrer qu'il peut a priori se former deux stéréo-isomères que l'on représentera. Quelle est la relation de stéréo-isomérisie qui les lie ?
4. La réaction de l'organomagnésien sur l'imine est-elle renversable ? En déduire que l'évolution du système est a priori sous contrôle cinétique et pas thermodynamique. Détailler le raisonnement.
5. La formation de l'amine **7** est totalement stéréosélective : les auteurs ne détectent pas l'autre stéréoisomère possible dans le brut réactionnel. Pour expliquer ce résultat, ils proposent un modèle stérique (modèle de « Cram chélaté ») fondé sur un blocage de la rotation conformationnelle autour de la liaison entre atomes de carbone 1C et 2C de l'imine (numérotation systématique) mettant en jeu l'interaction entre l'imine et une molécule d'organomagnésien. Indiquer quelle propriété de la molécule d'organomagnésien est sollicitée dans ce phénomène et représenter le complexe formé (un chélate) entre les deux molécules.
6. Montrer que la double liaison CN présente alors deux faces encombrées de manière différente et vérifier que le produit majoritaire obtenu après l'hydrolyse est bien l'amine **7**.