

Stereochimie et Réactivité en Série Cyclique

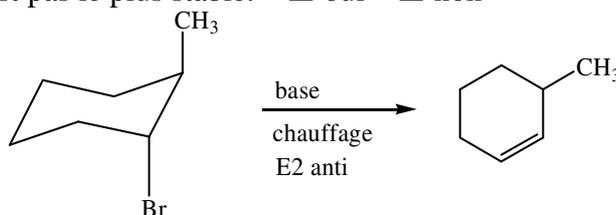
Questions :

Question 1. Est-il possible, lors d'une réaction stéréospécifique, d'obtenir un mélange racémique ? oui non

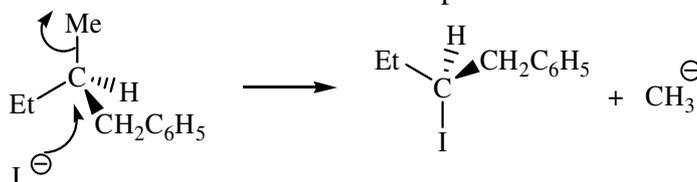
Question 2. Lors d'une réaction de SN2, si l'on part d'un composé en configuration R, obtiendra-t-on forcément un produit en configuration S ? oui non

Question 3. Pour les études de réactivité concernant le cyclohexane et ses dérivés, est-il exact qu'on considère la plupart du temps la forme chaise parce que c'est la plus facile à représenter (si non, pourquoi ?) oui non

Question 4. Dans l'exemple ci-dessous, on n'obtient pas la double liaison du côté le plus substitué (côté méthyle) comme le voudrait la règle de Zaitsev parce que dans ce cas-là, le produit « Zaitsev » n'est pas le plus stable. oui non

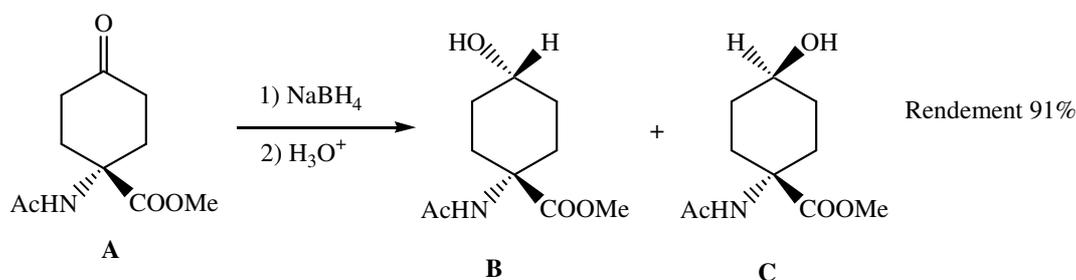


Question 5. Pourquoi la réaction suivante est-elle impossible à réaliser :



Exercices :

Exercice 1. Soit les données expérimentales suivantes :

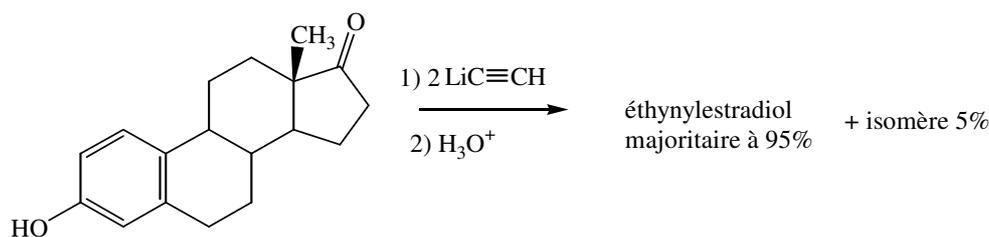


(proportion **B** / **C** = 80/20)

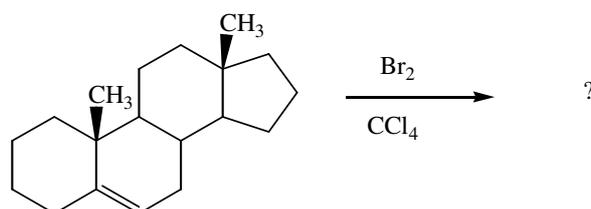
Conditions de la réaction : ½ h à 0°C (la réaction marche très bien).

En déduire la conformation privilégiée de **A**.

Exercice 2. L'estrone est un estrogène d'origine naturelle. Il est utilisé pour préparer l'éthynylestradiol, (estrogène de synthèse très utilisé) selon la réaction suivante :
Quelle est la structure de l'éthynylestradiol ?



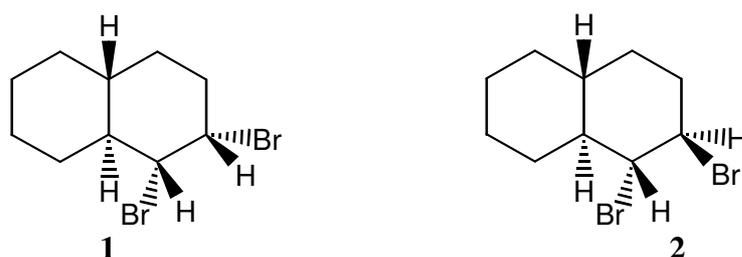
Exercice 3. L'androst-5-ène est soumis à la réaction suivante. Quelle est la structure du produit obtenu ?



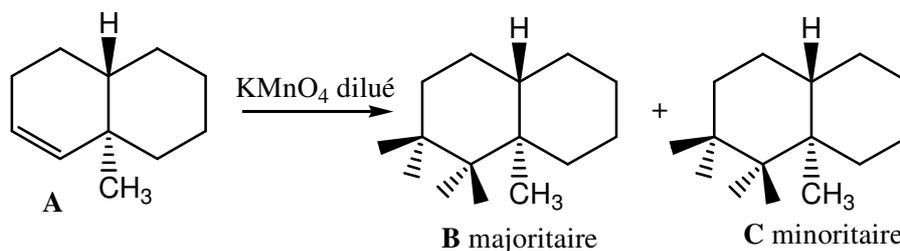
Exercice 4. Les 1,2-dihalogénocyclohexanes sont susceptibles de subir une élimination de X_2 (ou de $\text{X-X}'$ en cas de deux halogènes de nature différente) en présence de Γ pour conduire à un cyclohexène (Γ agit ici en tant que base).

Le mécanisme est de type E2 anti, et pourtant, en présence de Γ en excès, le *cis*-1,2-dichlorocyclohexane réagit à peu près à la même vitesse que le *trans*-1,2-dichlorocyclohexane. Proposez une explication (conseil : considérer les réactions « secondaires » possibles avec Γ).

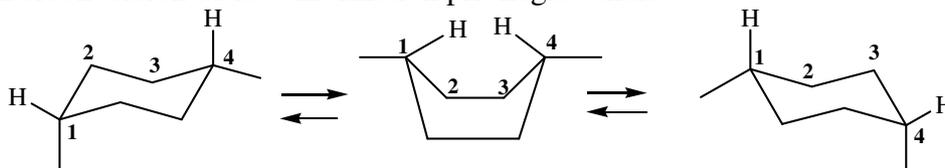
Exercice 5. Quels sont les produits résultant de l'élimination E2 de **un HBr** que l'on peut éventuellement obtenir à partir des dérivés **1** et **2** suivants :



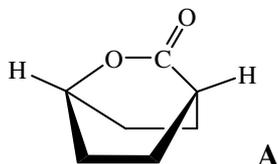
Exercice 6. **B** et **C** sont deux stéréoisomères obtenus lors de la réaction de **A** avec KMnO_4 dilué dans l'eau. Positionnez sur ces deux structures les groupements hydroxyyles.



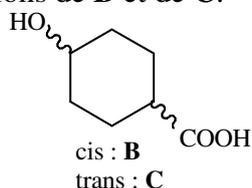
Exercice 7. La conformation bateau du cyclohexane n'est qu'une conformation intermédiaire lors de l'interconversion de la conformation privilégiée chaise :



Par contre, pour certains composés, la forme bateau est imposée par la structure, par exemple pour **A**.



On constate expérimentalement que **B** conduit à **A** en milieu acide (estérification intramoléculaire, cf. mécanisme vu en 1^{ère} année), mais que **C**, placé dans les mêmes conditions, ne réagit pas. Proposez une explication de cette différence de réactivité qui tient compte de l'influence des conformations de **B** et de **C**.



Exercice 8. La 4-*t*-butylcyclohexanone réagit avec d'une part CH_3Li , et d'autre part avec $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Li}$ pour conduire dans les deux cas à deux alcools isomères après hydrolyse. A partir de quel nucléophile obtiendra-t-on la plus forte proportion du produit pour lequel le groupement hydroxyle OH est en cis par rapport au groupe *t*-butyle ?

Corrections

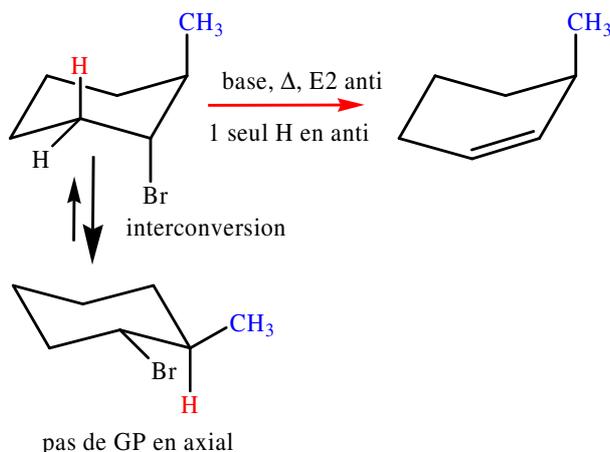
Questions :

Question 1. Est-il possible, lors d'une réaction stéréospécifique, d'obtenir un mélange racémique ? oui non

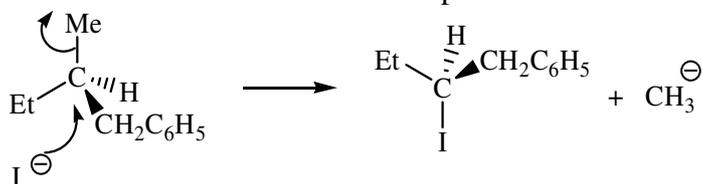
Question 2. Lors d'une réaction de SN2, si l'on part d'un composé en configuration R, obtiendra-t-on forcément un produit en configuration S ? oui non, cela dépend de l'ordre de priorité des substituants.

Question 3. Pour les études de réactivité concernant le cyclohexane et ses dérivés, est-il exact qu'on considère la plupart du temps la forme chaise parce que c'est la plus facile à représenter (si non, pourquoi) ? oui non, on considère la forme chaise parce qu'elle permet de représenter les interactions, les positions privilégiées, la stabilité, et constitue donc le conformère favorisé (torsion, angulaire)

Question 4. Dans l'exemple ci-dessous, on n'obtient pas la double liaison du côté le plus substitué (côté méthyl) comme le voudrait la règle de Zaitsev parce que dans ce cas-là, le produit « Zaitsev » n'est pas le plus stable. oui non, l'alcène le plus substitué dit « Zaitsev » ne se forme pas, non pas à cause de son instabilité, mais en raison d'une conformation que doit adopter le bromocyclohexane pour permettre la E2 (Br et H en α en ANTI).



Question 5. Pourquoi la réaction suivante est-elle impossible à réaliser :

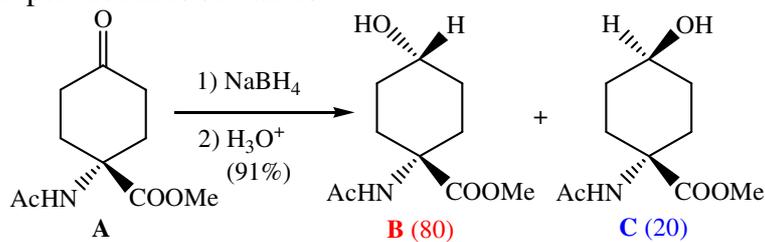


Pas de réaction, car pas de groupement partant

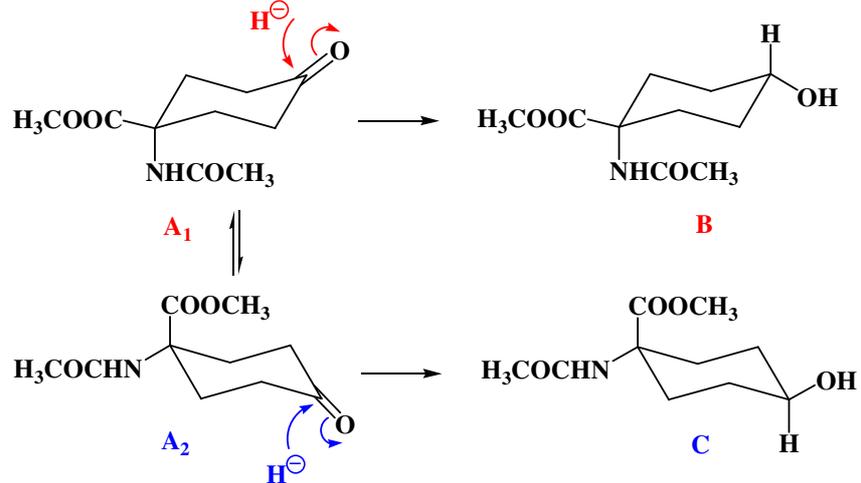
Exercices :

Exercice 1.

Soit les données expérimentales suivantes :



L'addition de l'hydrure se fait de préférence par attaque axiale. Il faut envisager l'addition sur les deux conformères de A (A_1 et A_2).



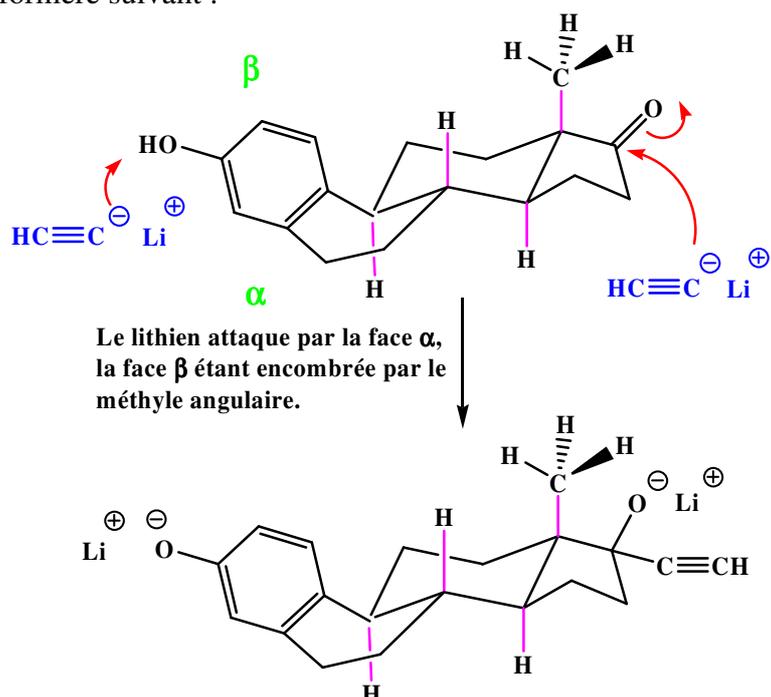
B est majoritaire

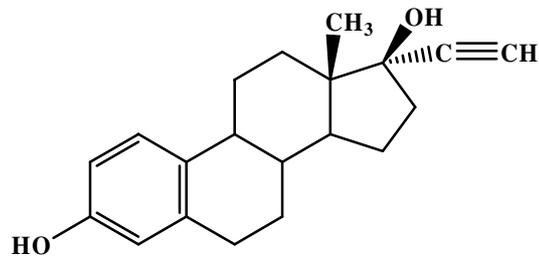
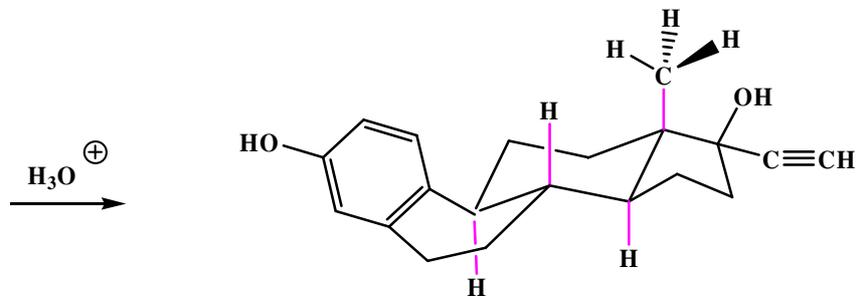
B résulte de la réaction de A_1

A_1 est donc le conformère prédominant de A

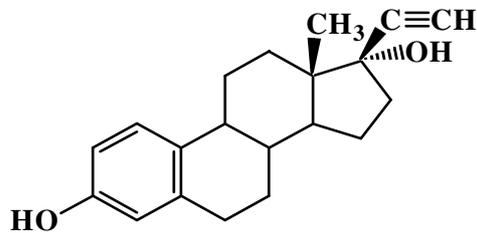
Exercice 2.

Les estrogènes dérivent du stérane tout *trans* à conformation verrouillée. L'estrone se présente donc sous le conformère suivant :





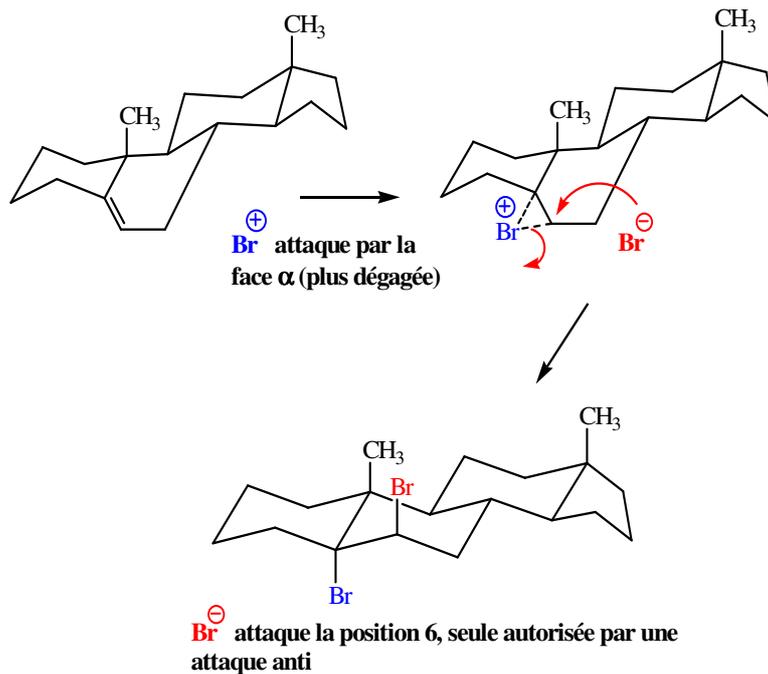
éthynylestradiol majoritaire



éthynylestradiol minoritaire

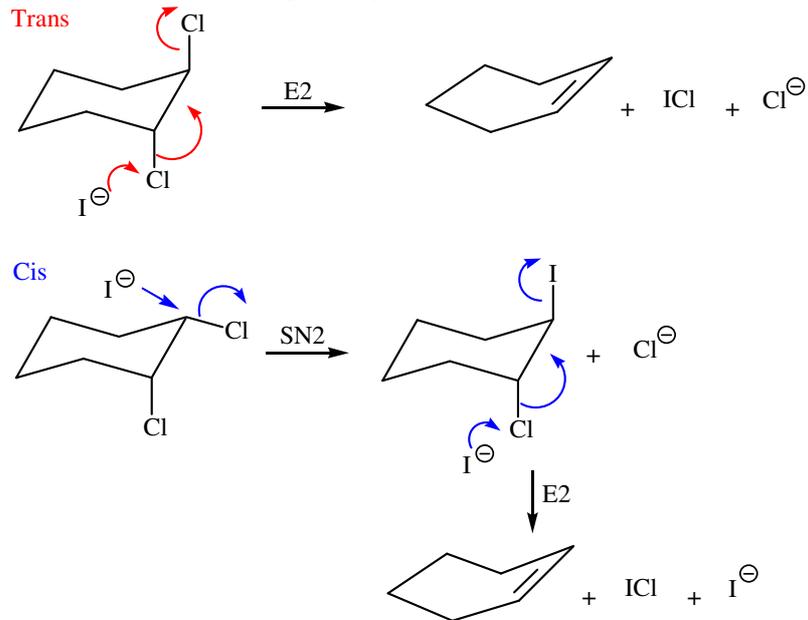
Exercice 3.

Androstène : dérivé du stérane tout *trans*, les deux CH_3 sont en position axiale obligatoirement.



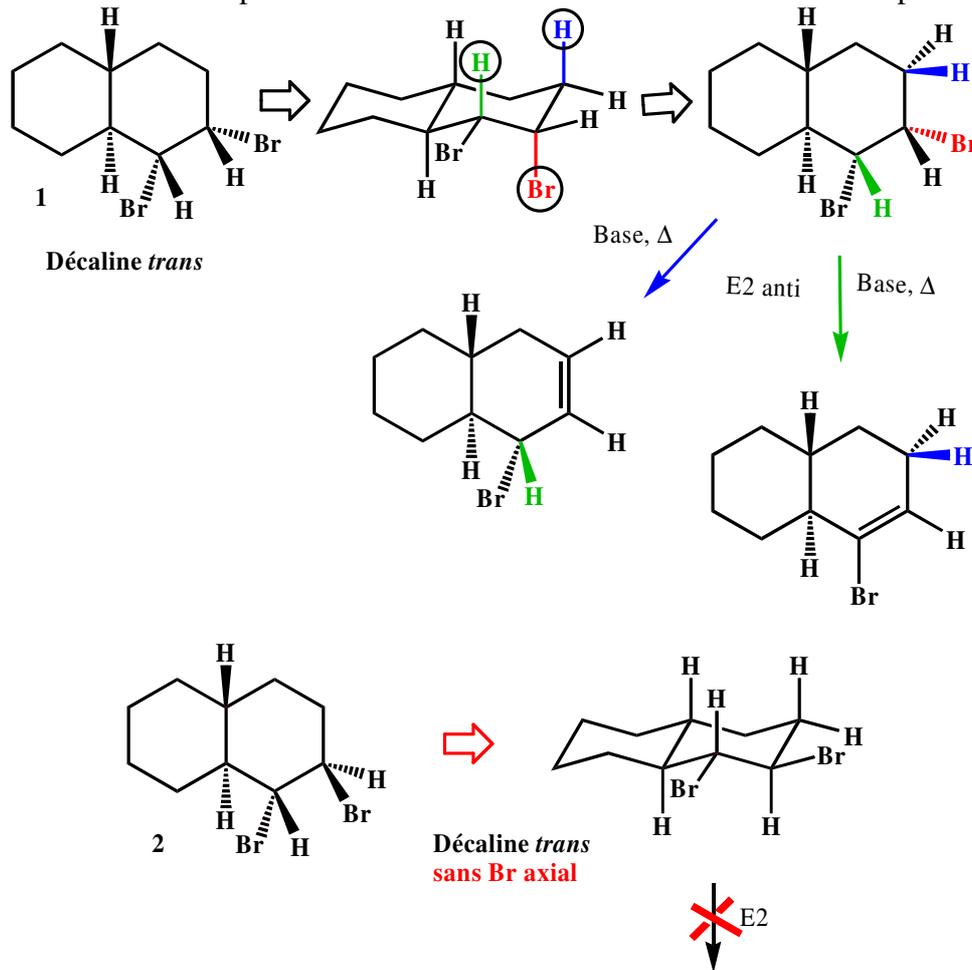
Exercice 4.

Elimination de X_2 dans les 1,2-dihalogéno-cyclohexanes (E2).



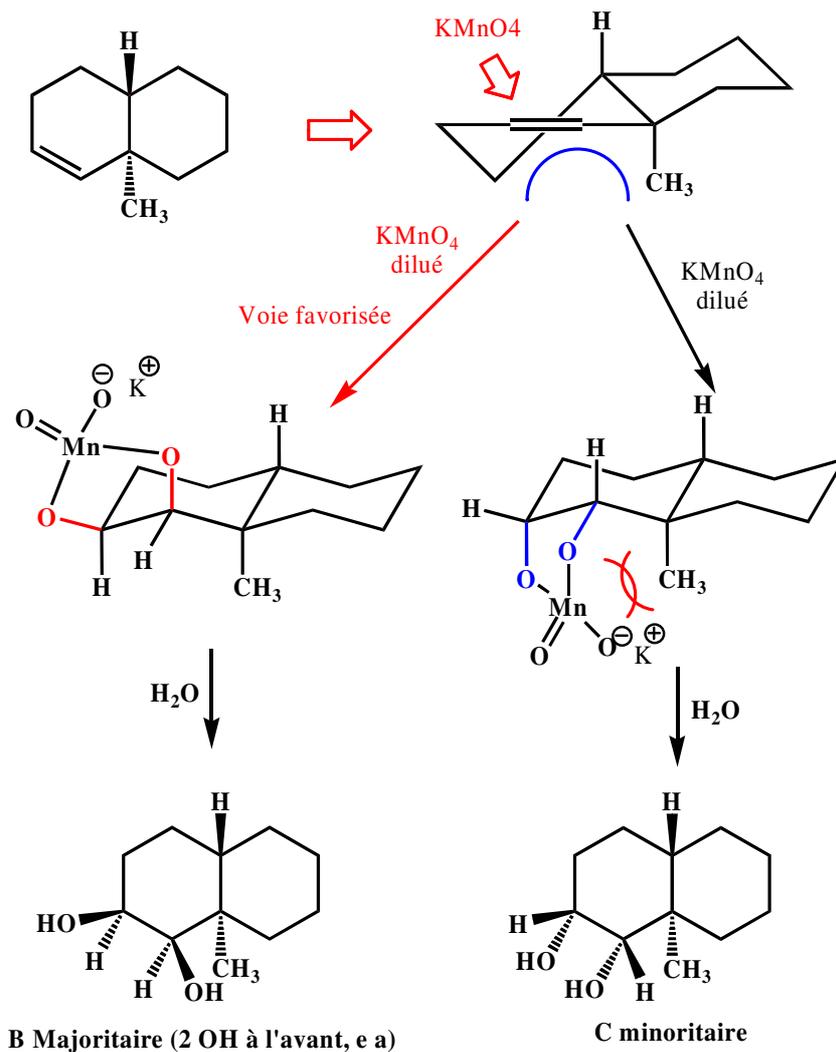
Exercice 5.

Elimination E2 : H et Br coplanaires et en ANTI \Rightarrow axiaux \Rightarrow Réaction stéréospécifique.

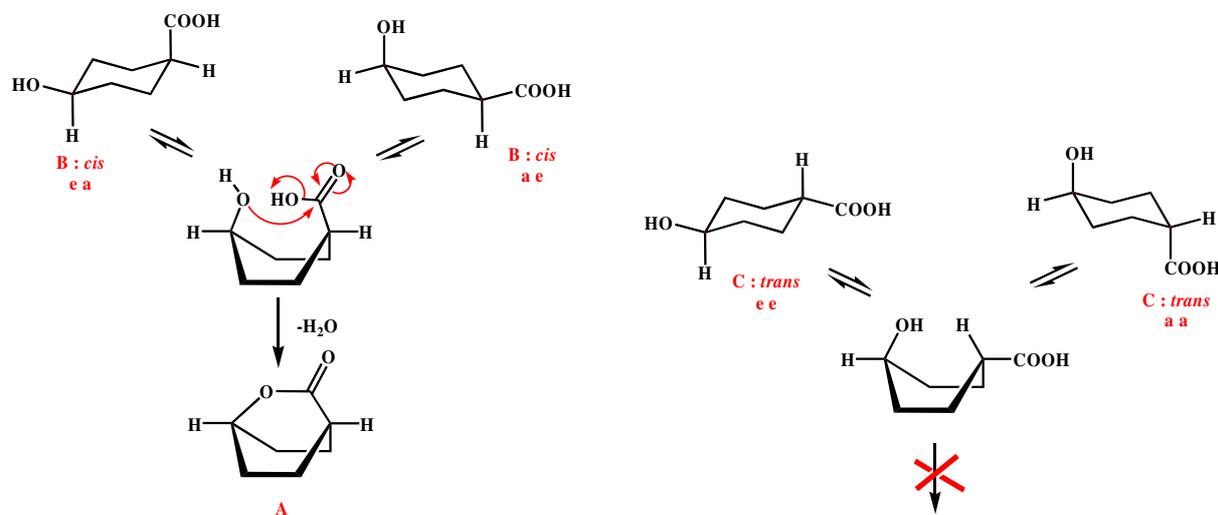


Interconversion impossible (décaline TRANS), pas de GP en axial \Rightarrow Pas de E2.

Exercice 6.



Exercice 7.



Exercise 8.

