

## Examen de Chimie Organique

Mercredi 10 janvier 2007 - 13h30-16h00

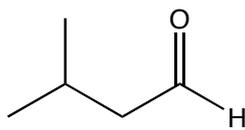
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portables est interdite.

## I) (30 mn) Acide-base

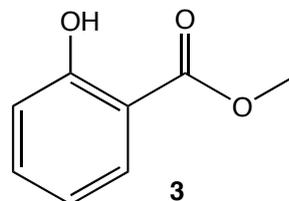
Soient les composés **1-3** suivants :



1



2

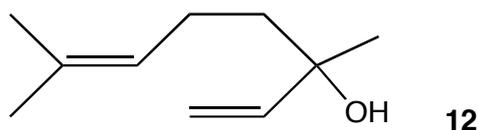


3

- Donner le nom des composés **1-3**.
- Ecrire les réactions complètes de déprotonation pour ces trois composés.
- La déprotonation des composés **1 à 3** est réalisée respectivement par l'éthylate de sodium (EtONa, pKa 16), l'hydrure de sodium (NaH, pKa 35) et la soude (NaOH, pKa 15). A partir de ces informations, attribuer les valeurs de pKa (10, 15 et 24) aux composés **1 à 3**, et justifier votre réponse en comparant la stabilité des bases conjuguées obtenues par l'écriture des formes mésomères limites.
- La déprotonation du composé **1** conduit à une base conjuguée beaucoup plus stable que celui obtenu par déprotonation du penta-1,3-diène. Proposer une explication.
- Indiquer si les bases suivantes peuvent être utilisées pour déprotoner le composé **2**, ou si elles conduisent à des réactions indésirables : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pKa 10,6), CH<sub>3</sub>MgI (pKa 43), NaNH<sub>2</sub> (pKa 38), BuLi (pKa 50). Justifier vos réponses.

## II) (45 mn) Synthèse du Linalol

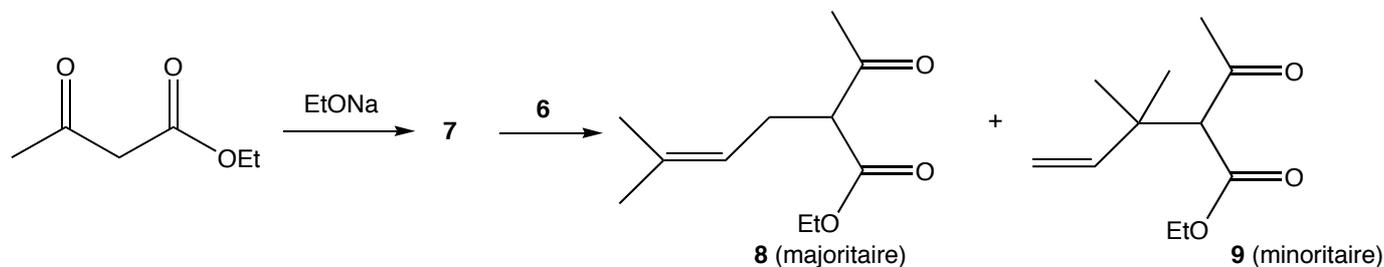
Le Linalol **12**, dont la structure est représentée ci-dessous, est un alcool terpénique qui exerce une influence prépondérante sur l'arôme de vin. On se propose de synthétiser le racémique.



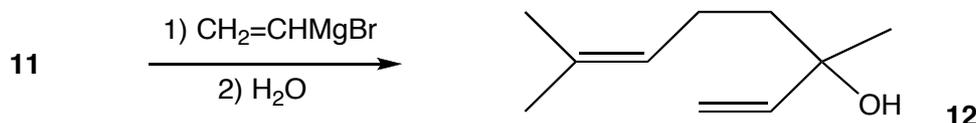
12

- Représenter l'isomère naturel du Linalol de configuration *S*.
- L'acétylène **1** (éthyne) est déprotoné en présence de 1 équivalent d'amidure de sodium (NaNH<sub>2</sub>) et réagit sur la propanone **2**. L'intermédiaire **3** formé est ensuite hydrolysé pour donner un produit **4** de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O, et qui présente les caractéristiques IR suivantes : bande moyenne à 3600 cm<sup>-1</sup>, bande faible à 2140 cm<sup>-1</sup>.
  - Donner la structure des composés **1 à 4** et écrire les réactions complètes.
  - Justifier les caractéristiques IR du produit **4**.
- Le composé **4** est soumis à une hydrogénation catalytique en présence de palladium désactivé [Pd/Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] pour donner le produit **5** que l'on isole, et qui présente les caractéristiques RMN <sup>1</sup>H et IR suivantes :
  - RMN <sup>1</sup>H : signal à 5,5 ppm (1 H), signal à 4,9 ppm (2 H), signal à 3,5 ppm (1 H), signal à 1,2 ppm (6 H). Le signal à 3,5 ppm disparaît par ajout de D<sub>2</sub>O. (NB: la multiplicité des signaux n'est pas indiquée)
  - IR : bande moyenne à 3600 cm<sup>-1</sup>, bande forte à 1640 cm<sup>-1</sup>.
  - Donner la structure du produit **5** et écrire la réaction complète.
  - Justifier les caractéristiques RMN et IR du produit **5**.

- Dans le cas où l'hydrogénation du composé **4** est réalisée en présence du palladium, quelle est la structure du produit **5'** obtenu ?
- d) Le composé **5** est traité par HBr pour donner **6** de formule brute  $C_5H_9Br$ .
- Ecrire la réaction et donner la structure du produit **6**.
- La cinétique de cette réaction ne dépend pas de la concentration en HBr, et se révèle d'ordre 1 par rapport au composé **5**.
- Ecrire l'équation de la vitesse de la réaction, et justifier la cinétique en proposant un mécanisme.
- e) L'acétoacétate d'éthyle est traité par l'éthylate de sodium pour donner un anion **7**, qui réagit avec le composé **6** obtenu précédemment, pour donner les deux isomères **8** (majoritaire) et **9** (minoritaire).



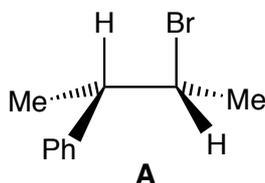
- Ecrire les réactions complètes et donner la structure de l'anion **7**.
  - Expliquer la formation des deux isomères dans ces proportions.
- f) Le produit majoritaire **8** est hydrolysé en milieu acide pour donner **10**, dont le chauffage prolongé entraîne un dégagement gazeux, et la formation d'un produit **11** de formule brute  $C_8H_{14}O$ . L'analyse IR de **11** indique la présence de deux bandes caractéristiques à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (forte) et  $1720\text{ cm}^{-1}$  (très forte).
- Donner la structure de l'intermédiaire **10** et du produit **11**. Ecrire les réactions complètes et indiquer la nature du dégagement gazeux.
  - Justifier les caractéristiques IR du produit **11**.
- g) Le composé **11** est soumis à l'action du bromure de vinyl magnésium pour donner après hydrolyse le Linalol **12** :



- Décrire le mécanisme de la réaction.
- Donner 3 bandes IR caractéristiques du Linalol **12**.
- Décrire la préparation du bromure de vinyl magnésium à partir des réactifs nécessaires, en une seule étape. Préciser le solvant de la réaction.

### III) (20 mn) Stéréochimie

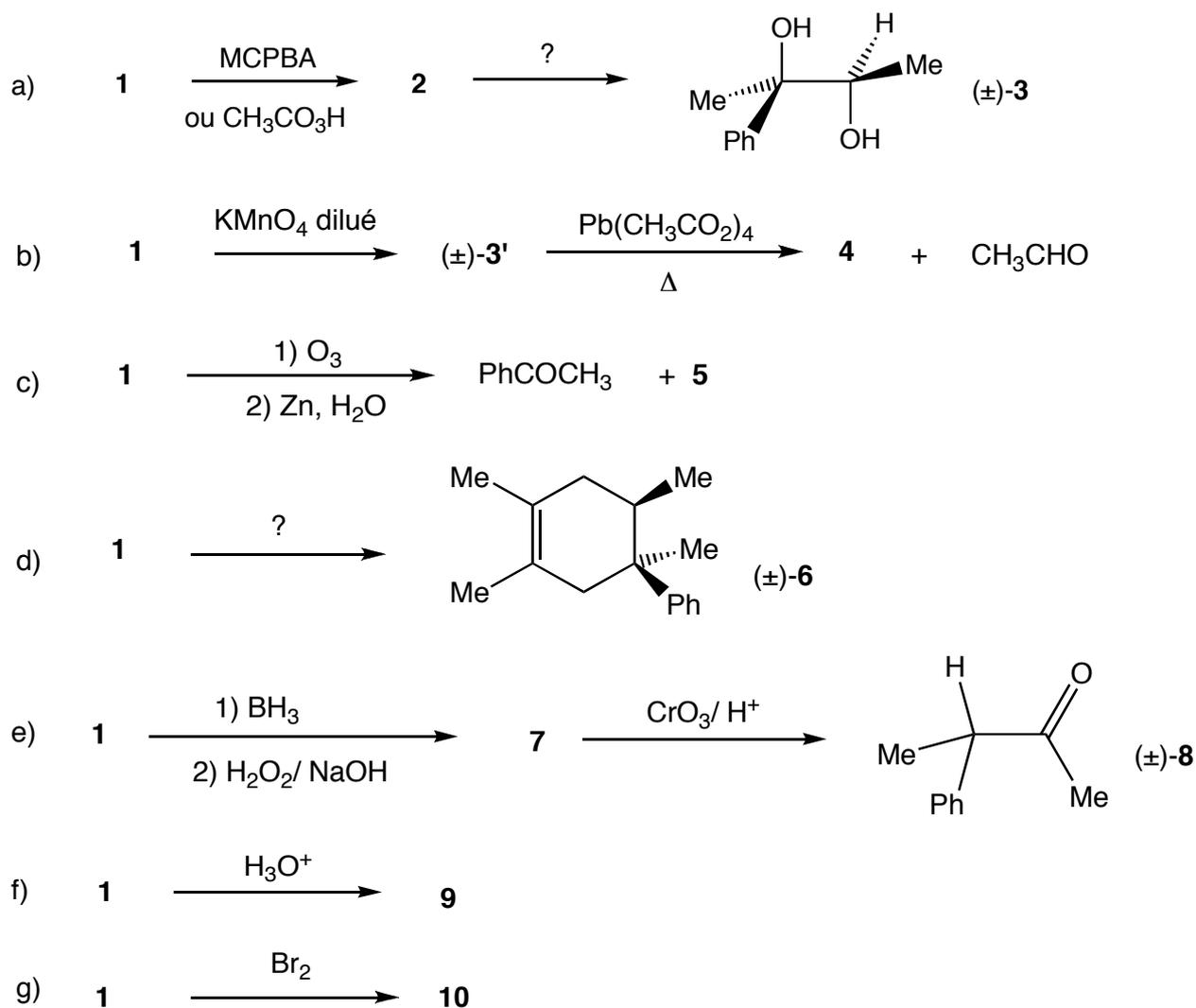
Le composé **A** est traité par une solution de base forte pour donner **B** de composition centésimale : C 90,9% et H 9,1%.



- Donner le nom et la stéréochimie du composé **A**.
  - Représenter les différents conformères en projection de Newman selon les liaisons C(2)-C(3).
  - Sachant qu'un seul stéréoisomère **B** est obtenu, donner sa structure et justifier sa formation par le mécanisme de réaction.
- Donner le nom du composé **B** avec sa stéréochimie.

### IV) (40 mn) Méthodes de synthèse

On réalise un ensemble de réactions à partir du (Z)-2-phénylbut-2-ène **1**.

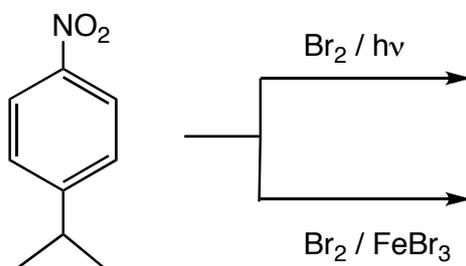


- Compléter chacune des transformations (a)-(g) en indiquant les réactifs ou les produits, et en justifiant la st reochimie s'il y a lieu.

- Donner le mécanisme des réactions conduisant à **3** et **10**.

### V) (15 mn) Réactivité

Donner les produits des deux réactions suivantes, en précisant à chaque fois le mécanisme :



10 janvier 2007 - corrigé

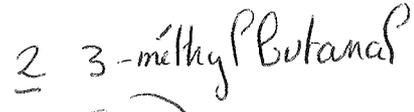
Mar 40

7

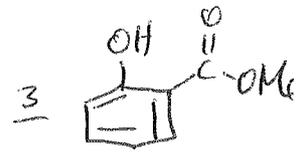
I) a)



(0,5)

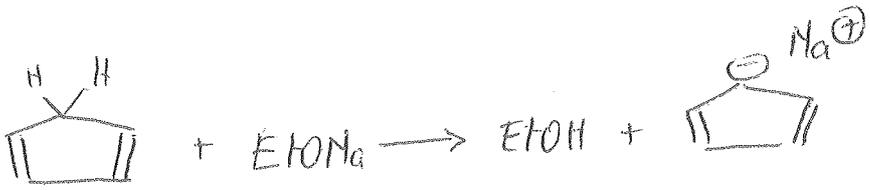


(0,5)

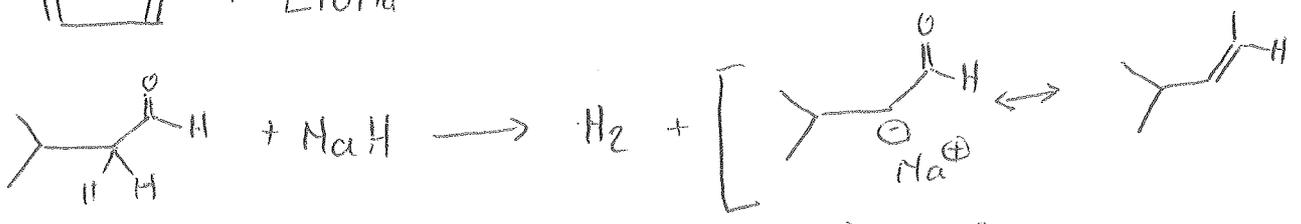


salicylate de méthyle  
o-hydroxy benzoate de méthyle

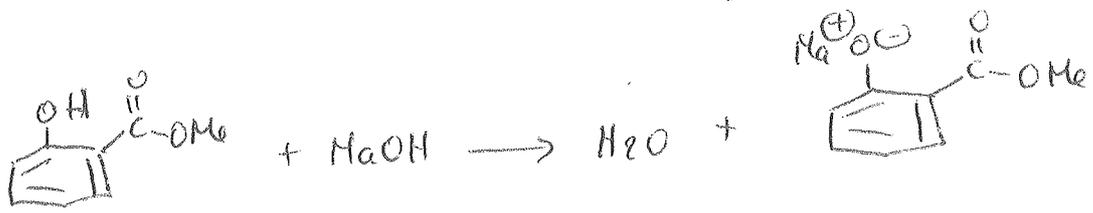
b)



(0,5)

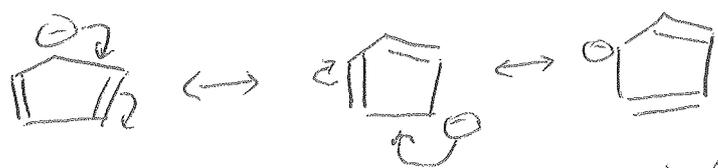


(0,5)



(0,5)

c)

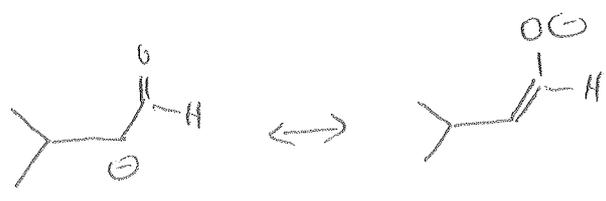


pKa 15

(0,5)

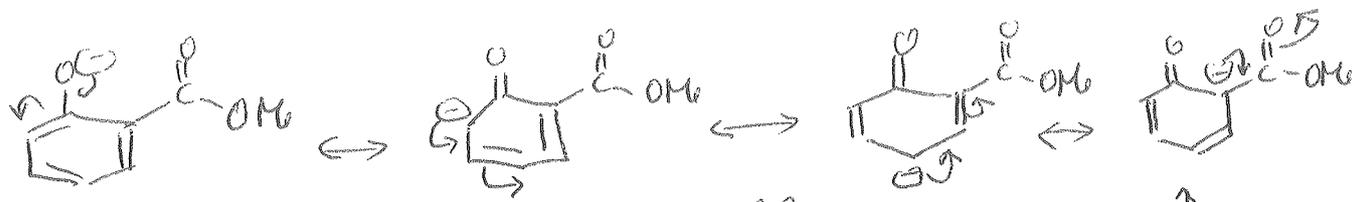
base conjuguée stabilisée par délocalisation

(0,5)

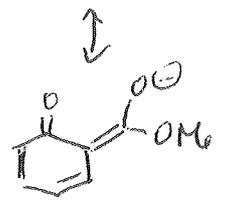


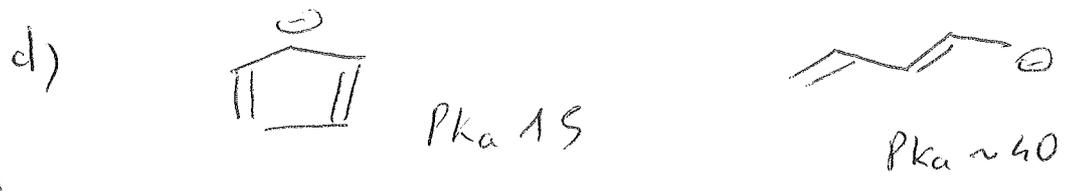
stabilisée // forme d'énolate  
pKa 24 (peu délocalisée)

(1)



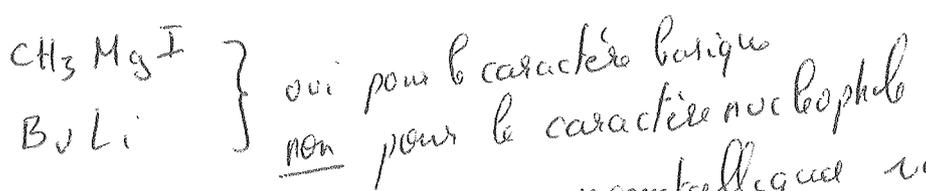
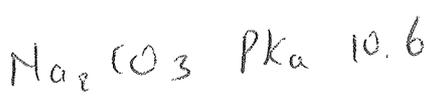
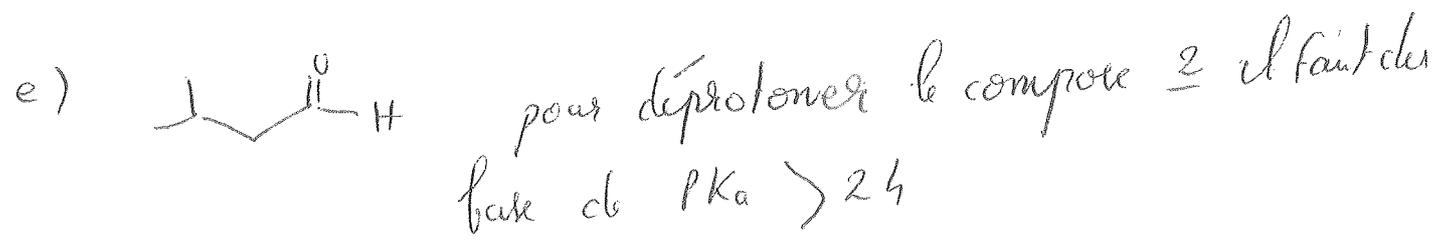
base conjuguée particulièrement stabilisée  
par délocalisation de C noyau aromatique  
pKa = 10





(1)

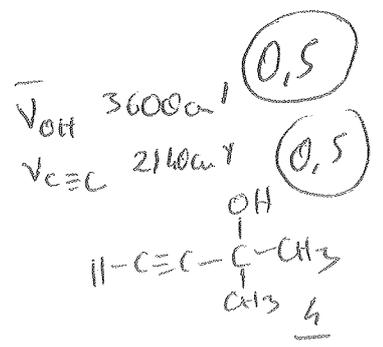
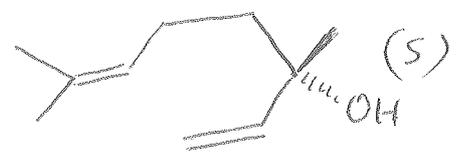
Cette différence s'explique par le fait que l'anion cyclopentadienyle est aromatique, et respecte la règle de Hückel



Ces 2 organométalliques vont attaquer le groupement carbonyle pour former un alcool!

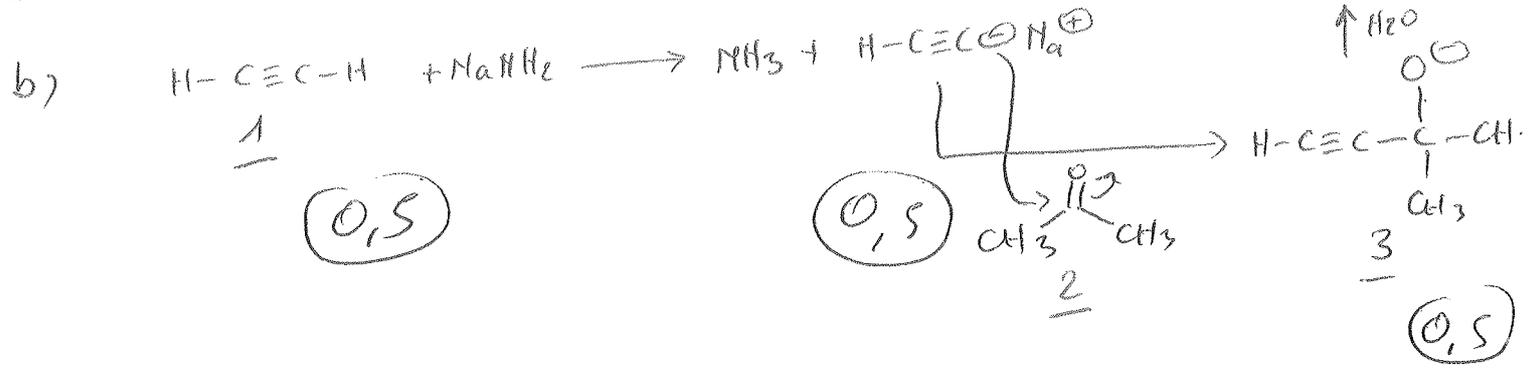


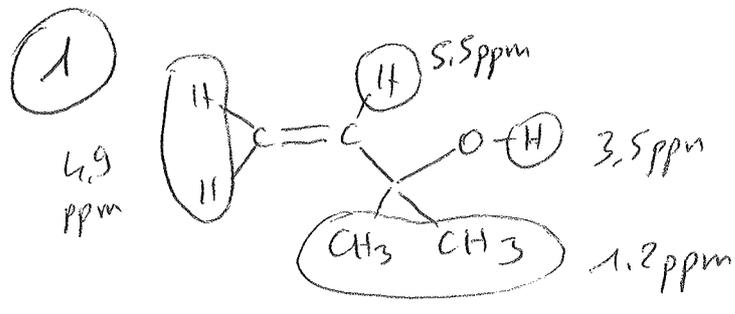
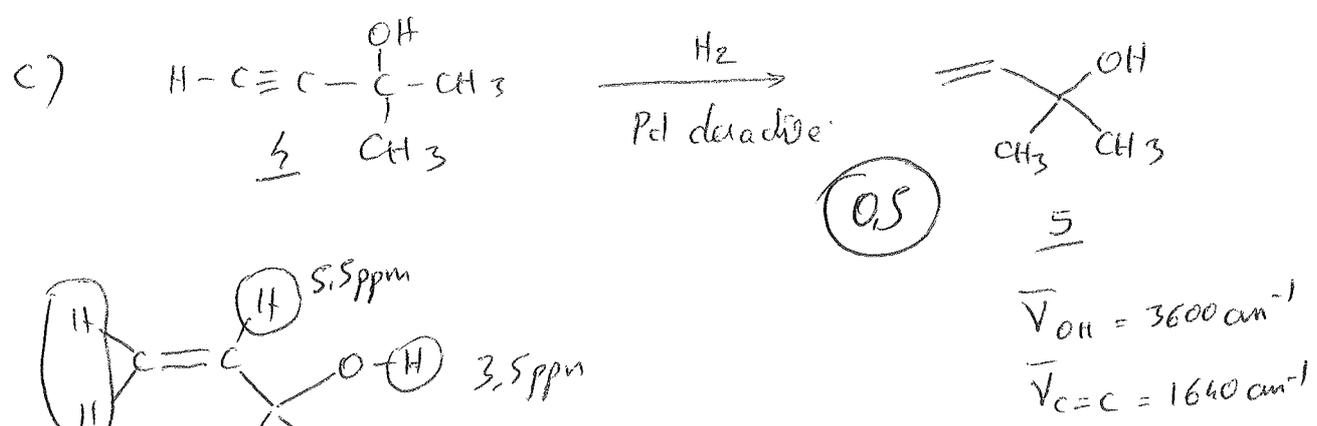
12,5  
II



(0,5)

a)



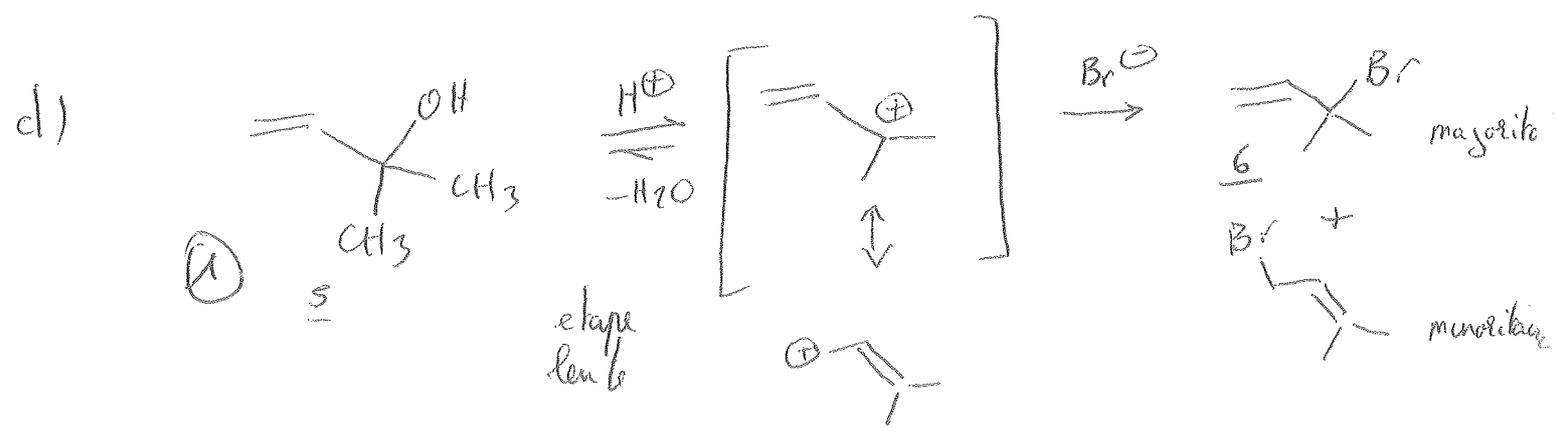
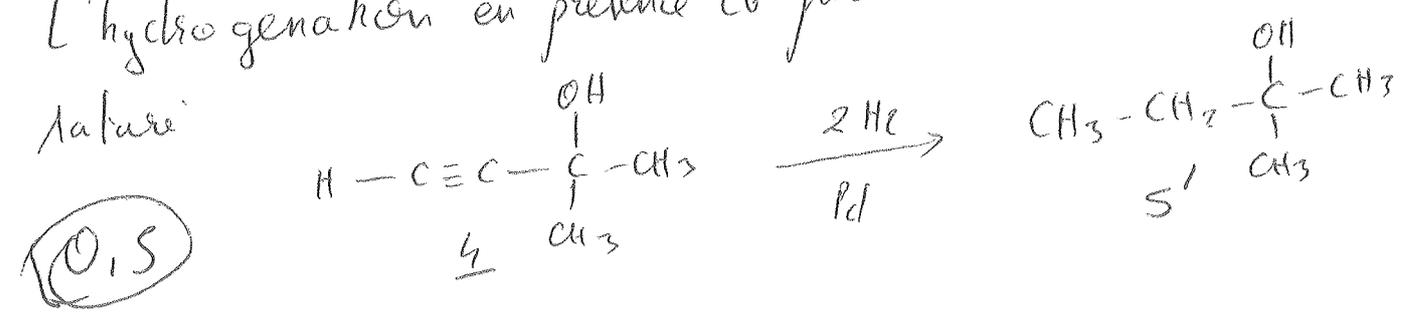


L'ajout de D<sub>2</sub>O permet de mettre en évidence un "H" mobile par échange isotopique

$$\text{ROH} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ROD} + \text{HOD}$$

↓  
plus de signal

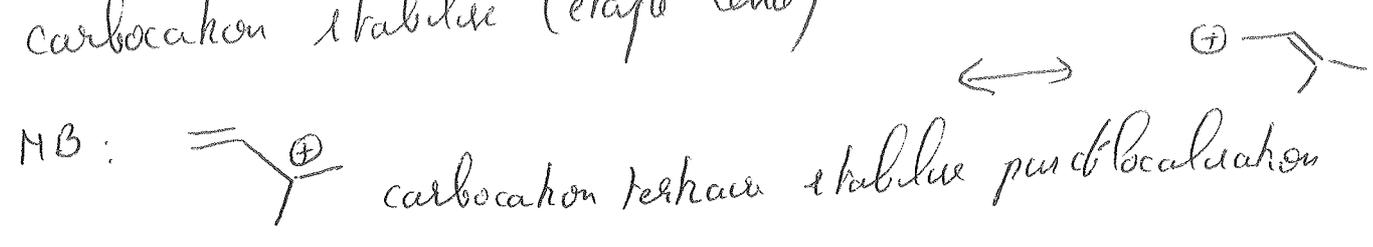
L'hydrogénation en présence de palladium conduisant au produit naturel

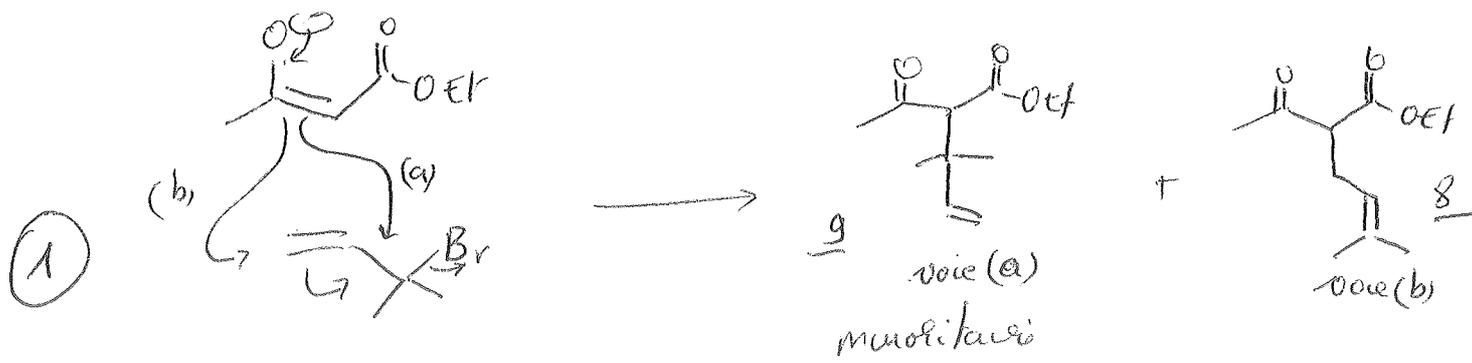
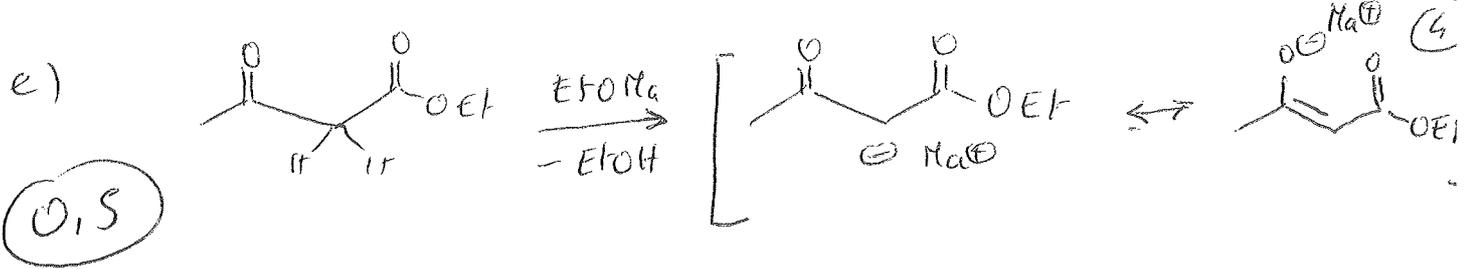


0,5

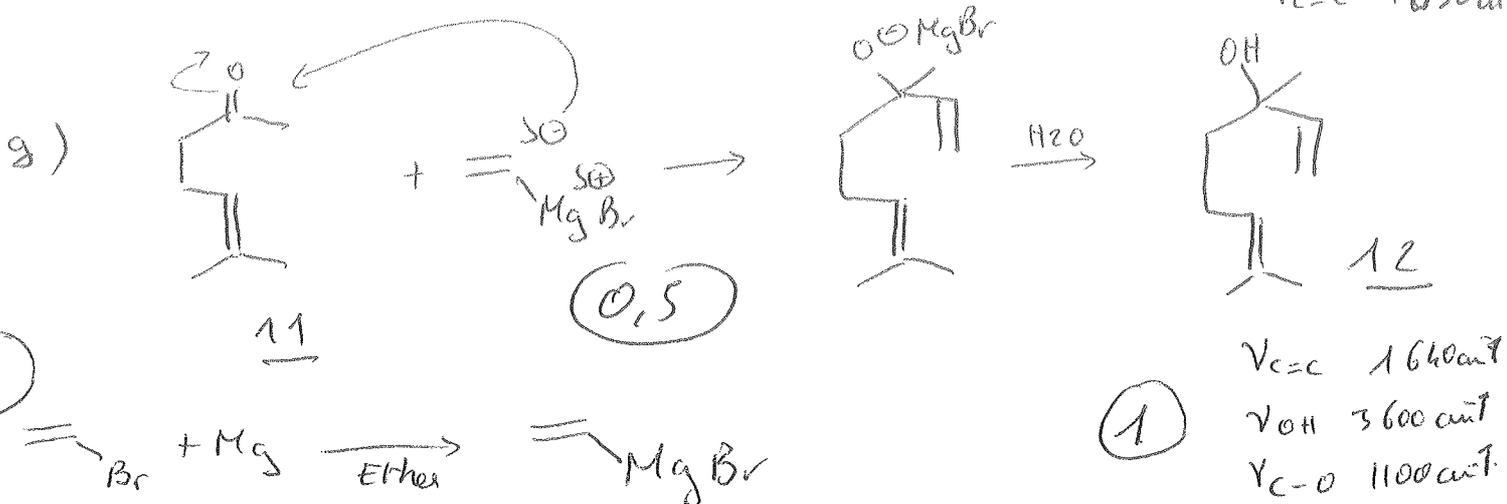
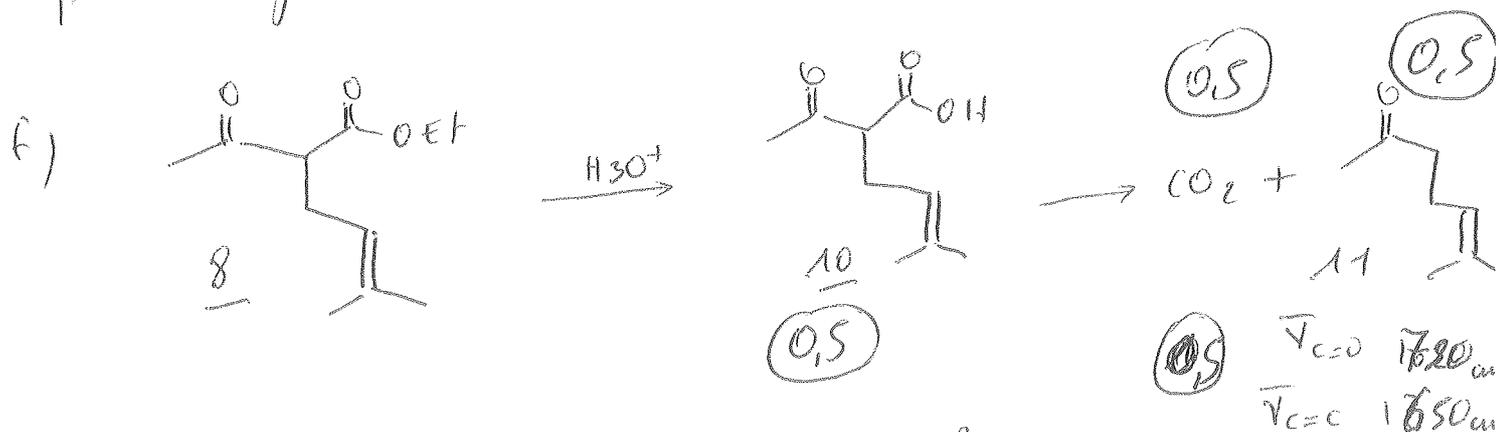
$v = k [\text{S}]^1$

mécanisme de substitution nucléophile S<sub>N</sub>1 : formation d'un carbocation stabilisé (étape lente)



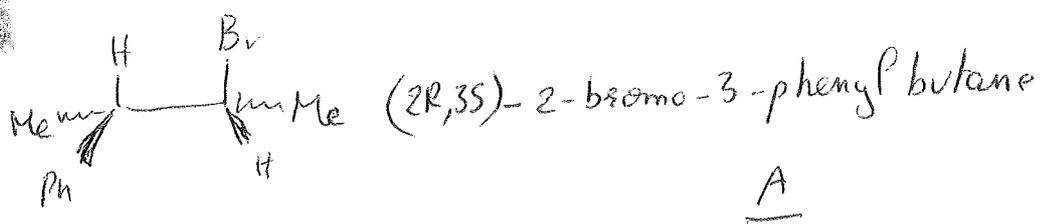


La formation du produit majoritaire 9 s'explique par l'encombrement stérique du carbone tertiaire porteur du groupe partant Br. À l'autre part, la formation du composé 8 est thermodynamiquement favorisée par la présence d'une double liaison tétra substituée.

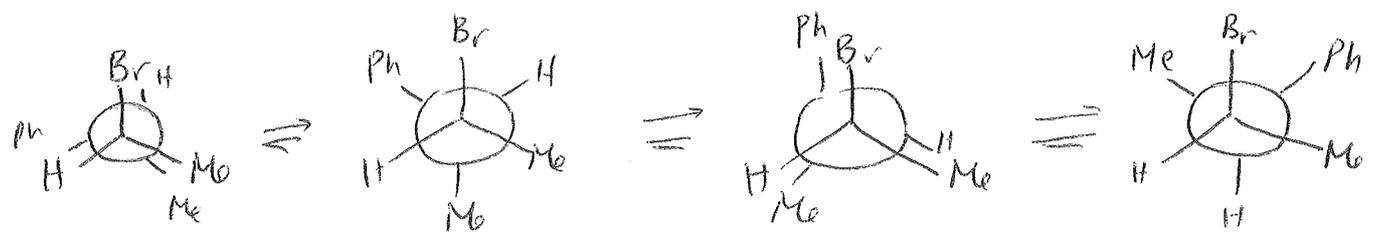


III) S,S

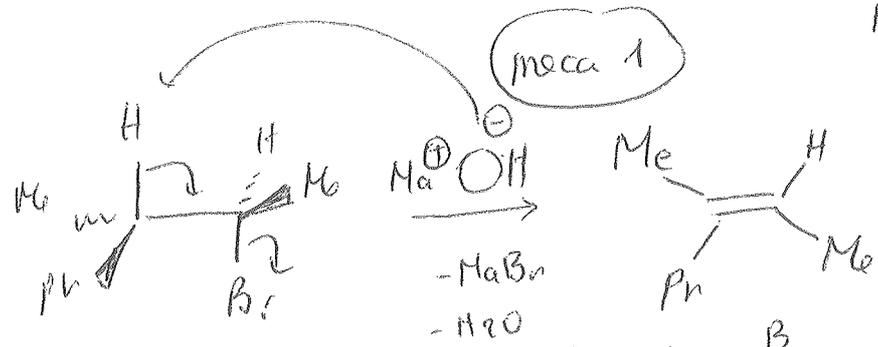
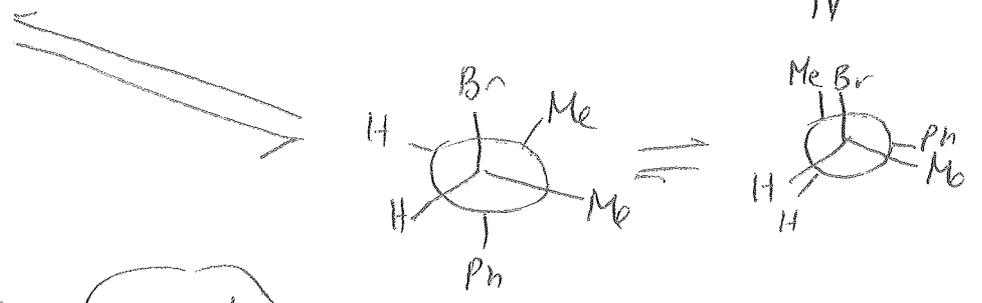
1



A



2



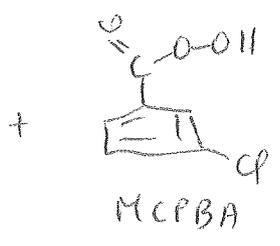
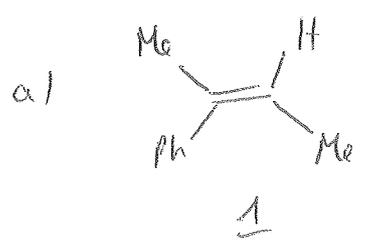
1

(Z)-2-phenylbut-2-ene

0,5

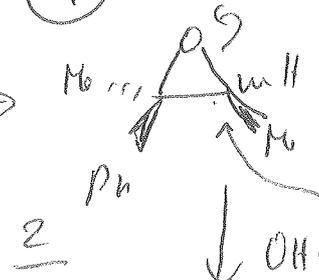
IV) 10,5

mécanisme d'élimination anti

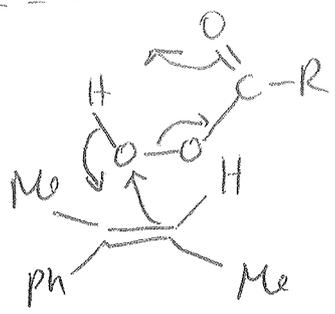


ou CC(=O)O(O)C(=O)c1ccccc1Cl

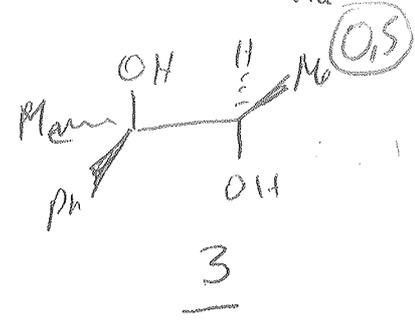
1



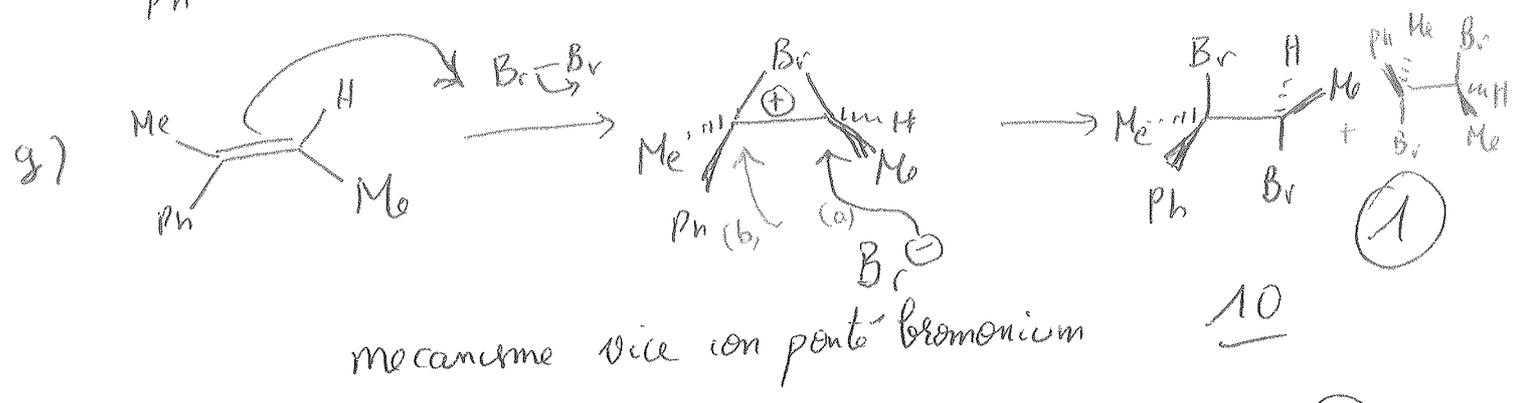
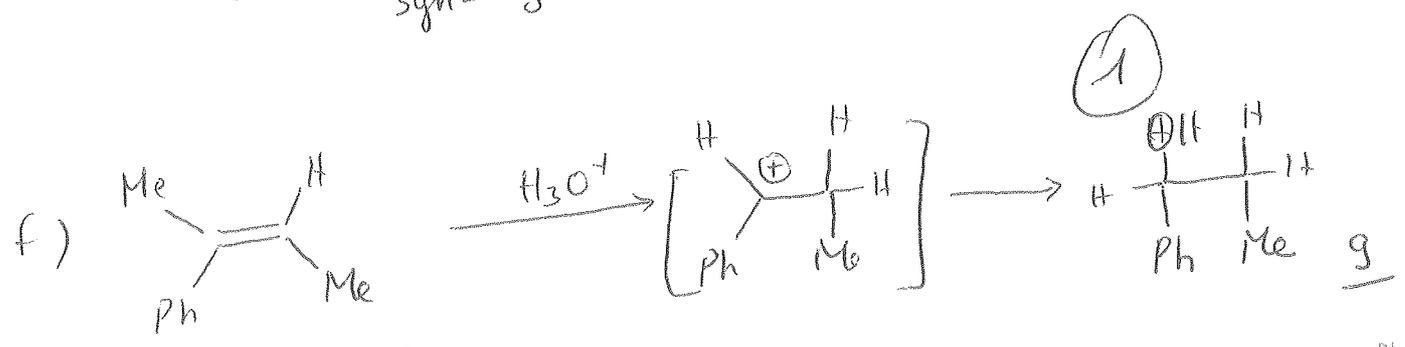
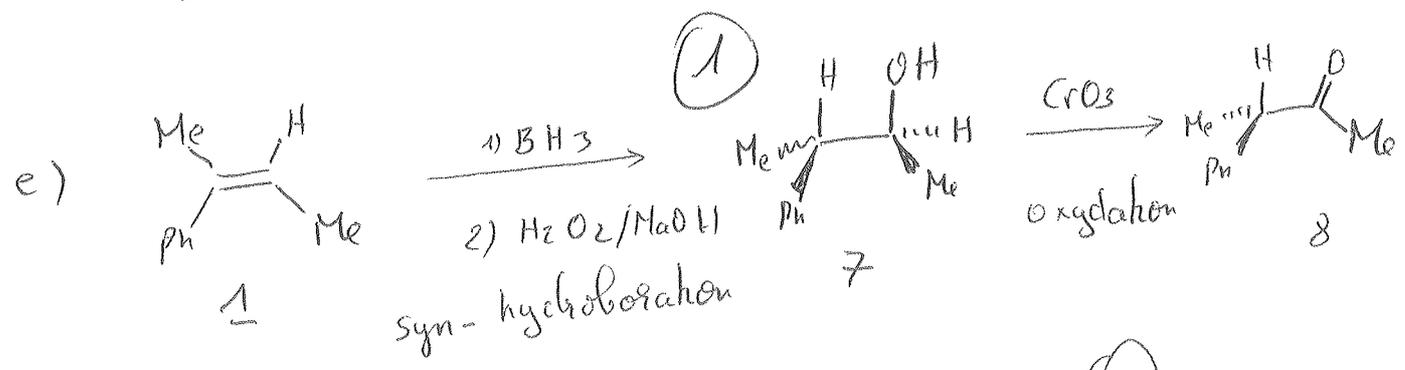
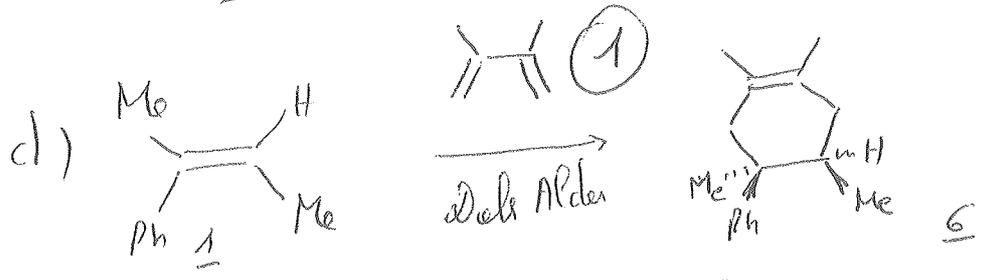
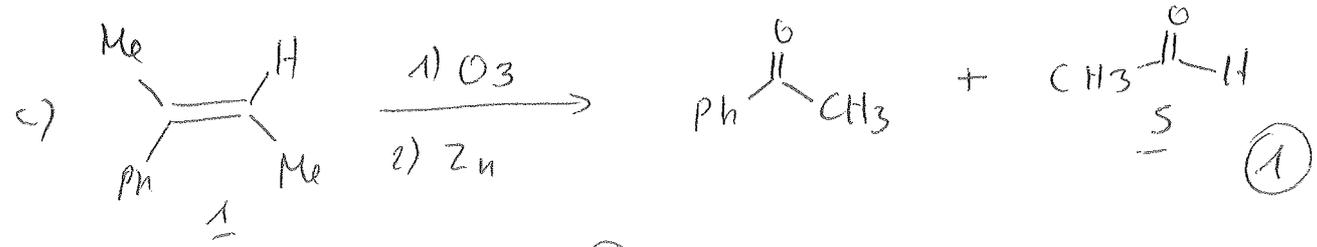
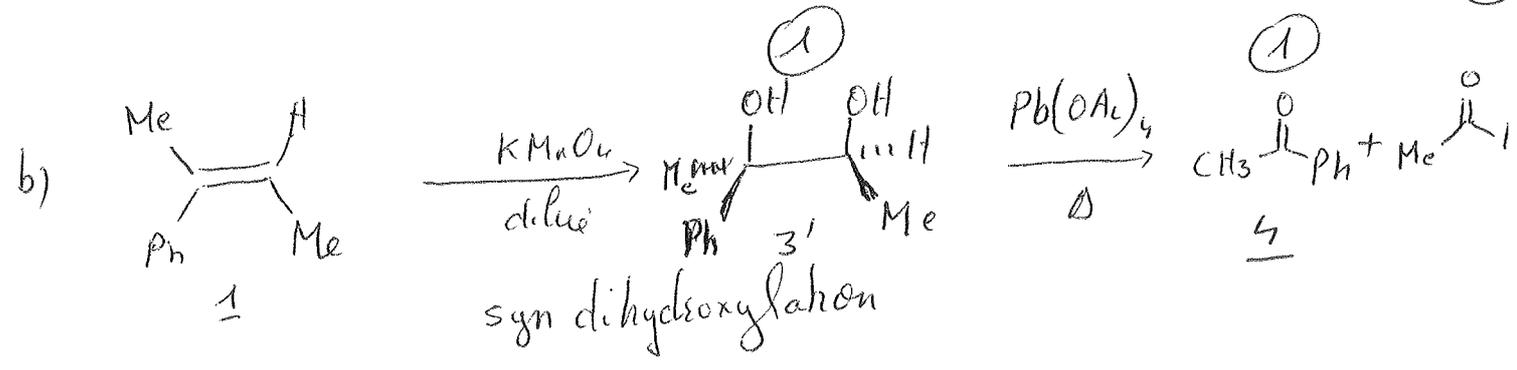
mécanisme:



1) mécanisme

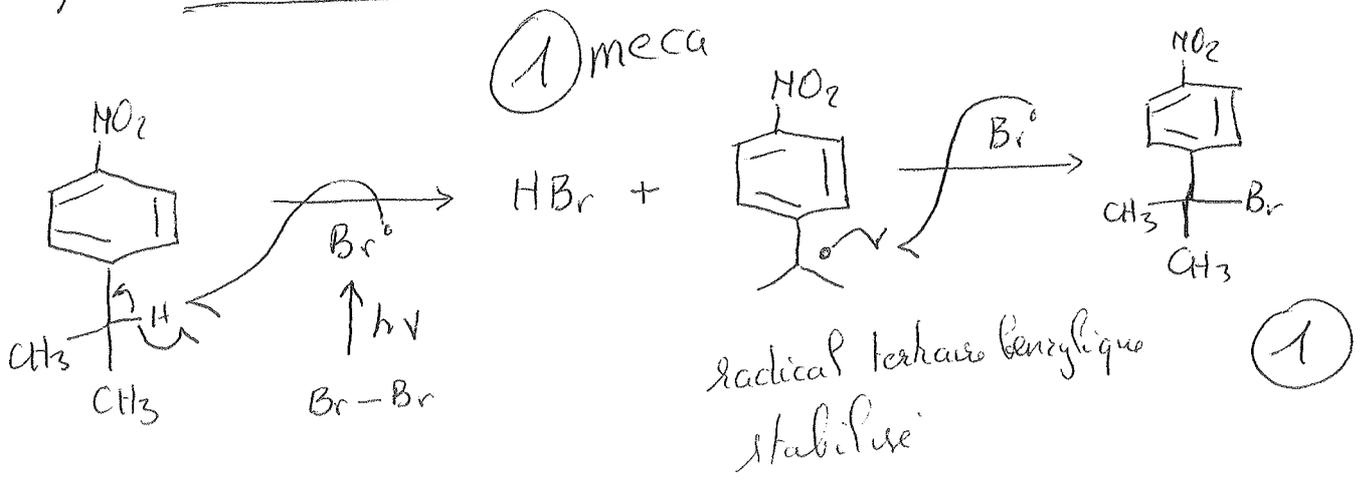


0,5



1 mecca

VI) Réactivité:



0,5 justification de la régiosélectivité

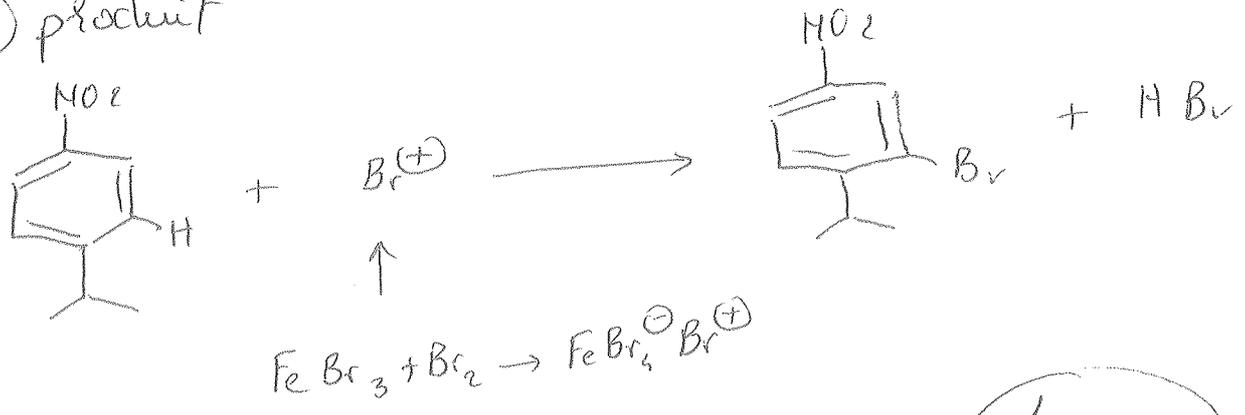
NO<sub>2</sub> } effet électroattracteur -I ⇒ orientation et la substitution électrophile en meta du gpt nitro

isopropyl } effet inductif donneur +I ⇒ orientation et la substitution électrophile en ortho (pas possible)

Donc

position ortho de l'isopropyle et meta du nitro favorisée pour la SEAs

① produit



mécanisme SEAr

