Université de Bourgogne **2005-06**

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4 – option CB

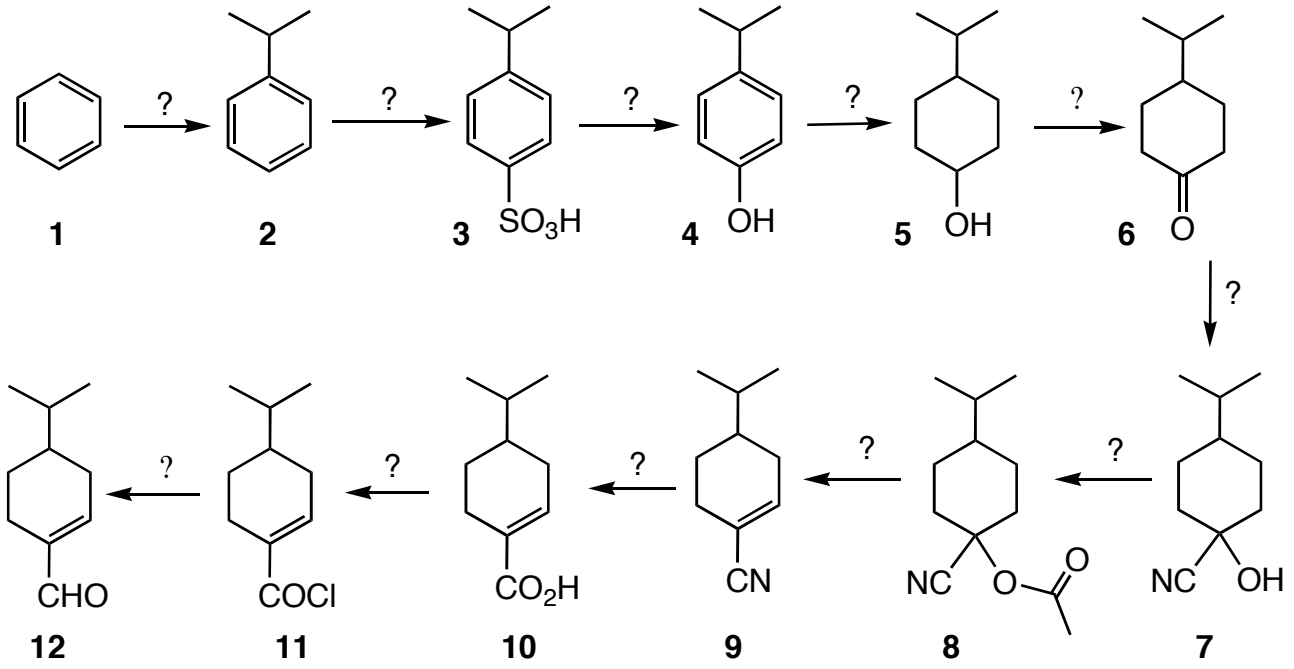
Examen

N° de carte d'étudiant :

Vendredi 19 mai 06 – 10h-12h

Les temps sont donnés à titre indicatif. Répondre éventuellement sur le sujet.

I) (40 mn) Le Phellandral **12** est un terpène présent dans l'huile d'Eucalyptus. Sa synthèse est réalisée à partir du benzène selon le schéma ci-dessous :



a) Compléter le schéma réactionnel en donnant les réactifs de chaque étape.

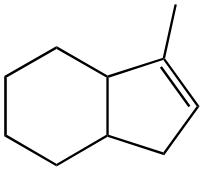
b) Indiquer pour chaque étape s'il s'agit d'une condensation, addition, réduction, oxydation, hydrolyse, substitution nucléophile, substitution électrophile.

c) Donner le mécanisme des réactions :
1 → 2 ; **2 → 3** ; **3 → 4** ; **5 → 6 ; 6 → 7**; **8 → 9**

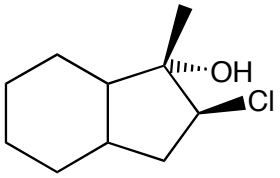
d) Montrer que le Phellandral **12** respecte la règle isoprénique.

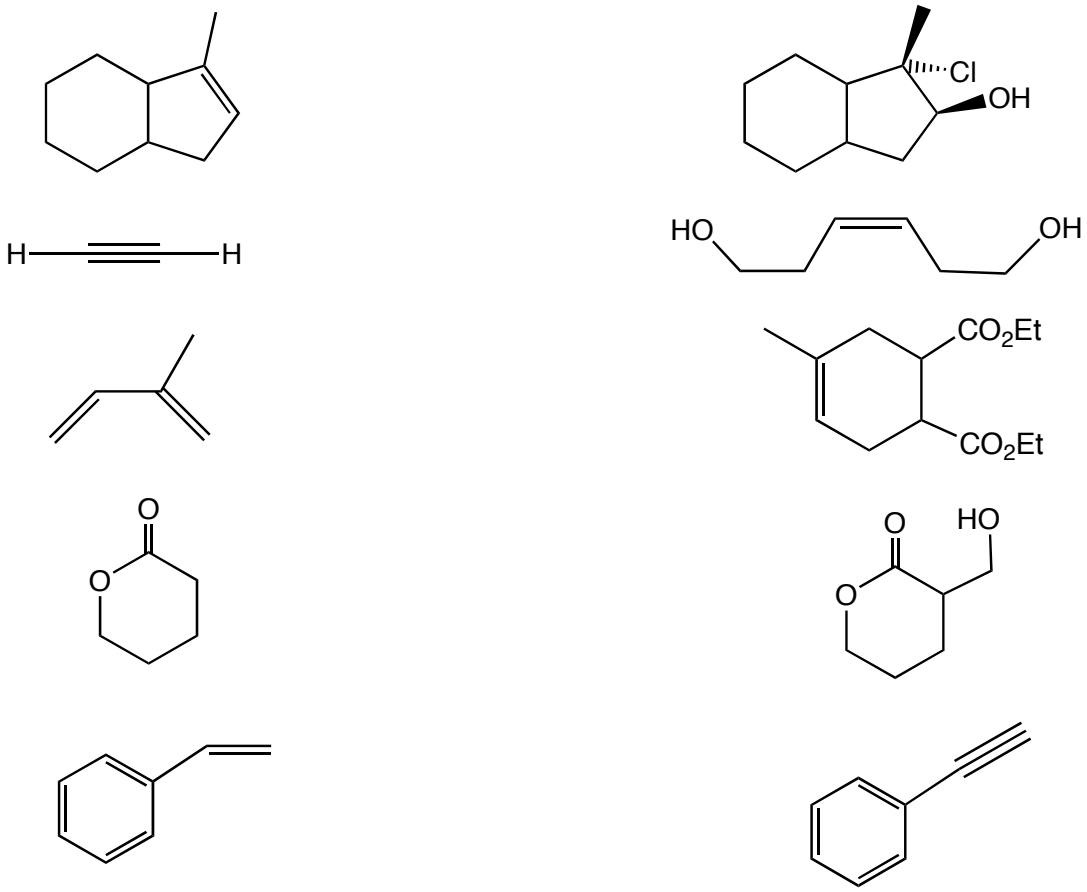
II) (30 mn) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**, en justifiant suffisamment votre réponse.

A

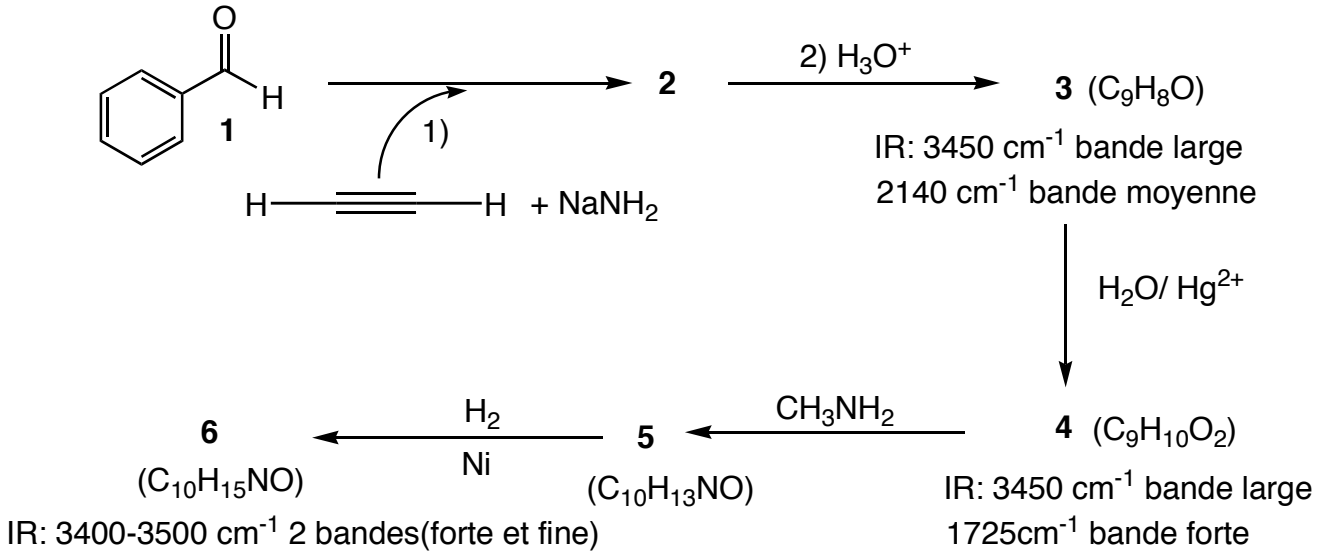


B



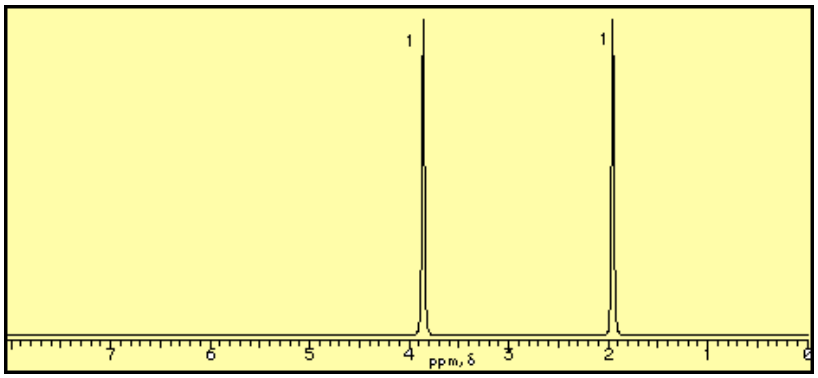


III) (30 mn) L'éphédrine **6**, encore appelée 2-(N-méthylamino)-1-phényl-propan-1-ol, est une substance naturelle. Sa synthèse est réalisée selon le schéma ci-dessous.

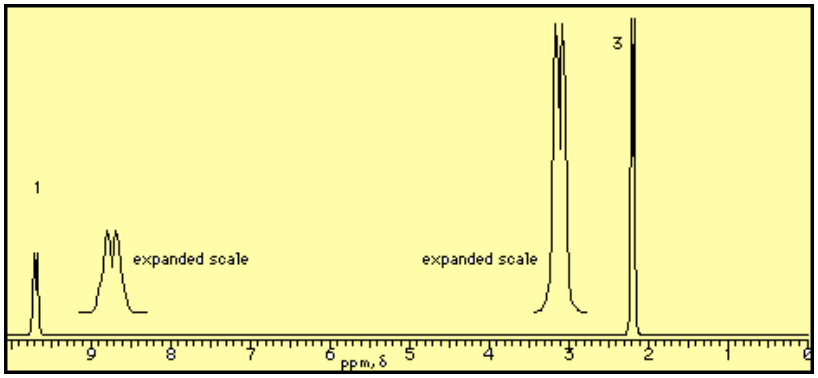


a) Compléter la suite de réactions en donnant la structure des composés **2**-**6**. Justifier les données (IR, analyse) ainsi que la réactivité.
b) Représenter les différents isomères de l'éphédrine **6** en projection de Fisher.
c) L'éphédrine **6** existe à l'état naturel sous forme (1*R*,2S) lévogyre. De quel stéréoisomère s'agit-il ?

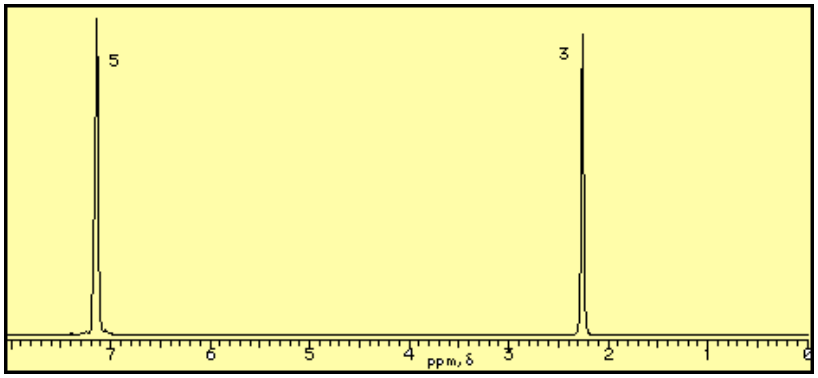
IV) (10 mn) Les spectres RMN ^1H de l'acétate de méthyle, du toluène, de l'éthanal et du 1,2-diméthoxyéthane sont reproduits ci-après.
1) Donner les formules développées des 4 composés.
2) Attribuer le spectre à chaque composé. Justifier votre réponse.



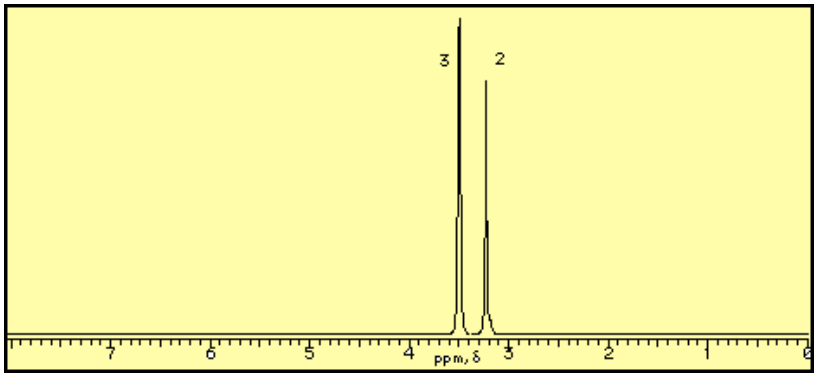
A



B



C



D

V) (10 mn)

1) Représenter dans l'espace l'équilibre conformationnel du (*R*,*R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane.
2) Quelle est la conformation la plus stable ? Justifier.

Université de Bourgogne 2005-06

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4 – option CB

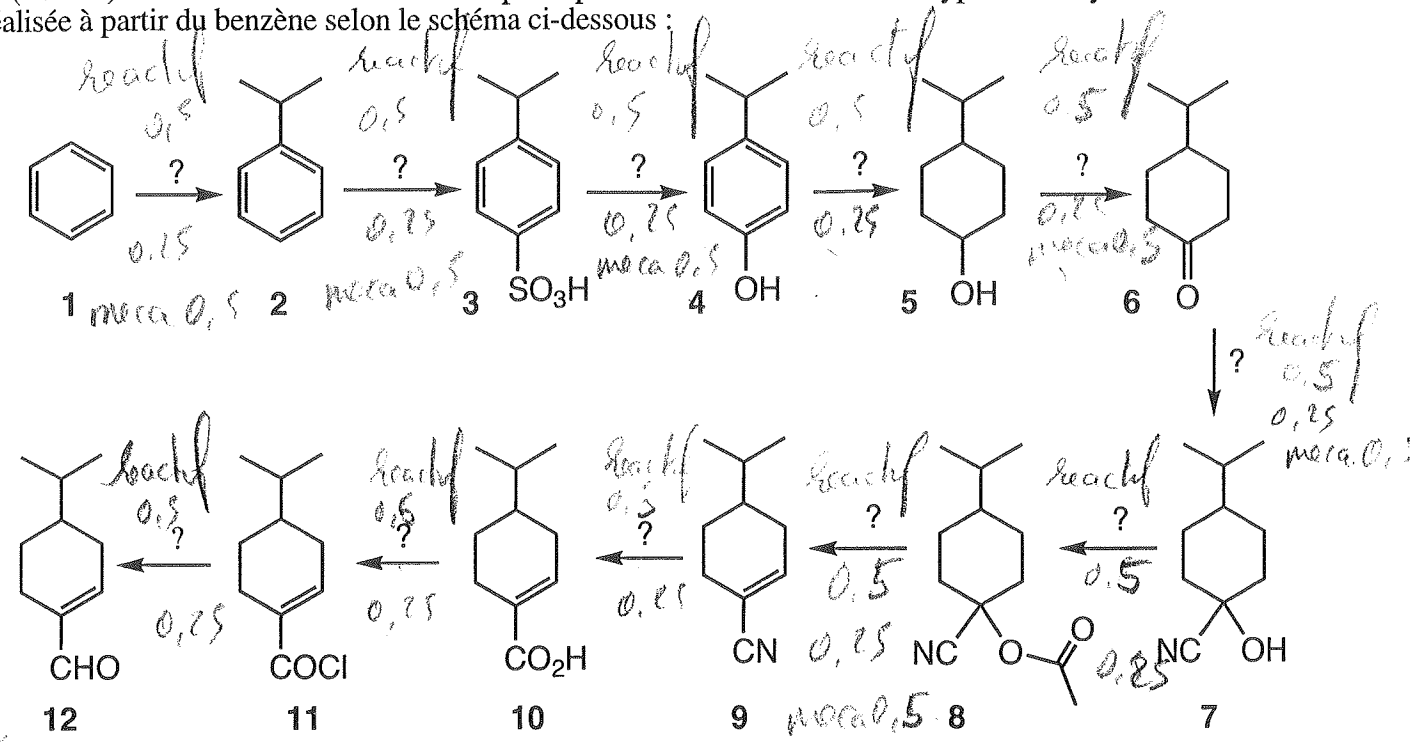
Examen

N° de carte d'étudiant :

Vendredi 19 mai 06 – 10h-12h

Les temps sont donnés à titre indicatif. Répondre éventuellement sur le sujet.

I) (40 mn) Le Phellandral **12** est un terpène présent dans l'huile d'Eucalyptus. Sa synthèse est réalisée à partir du benzène selon le schéma ci-dessous :



a) Compléter le schéma réactionnel en donnant les réactifs de chaque étape.

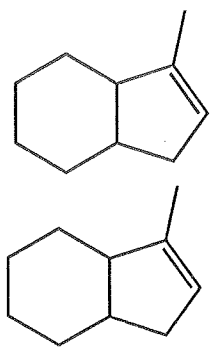
b) Indiquer pour chaque étape s'il s'agit d'une condensation, addition, réduction, oxydation, hydrolyse, substitution nucléophile, substitution électrophile.

c) Donner le mécanisme des réactions :
1 → 2 ; 2 → 3 ; 3 → 4 ; 5 → 6; 6 → 7; 8 → 9

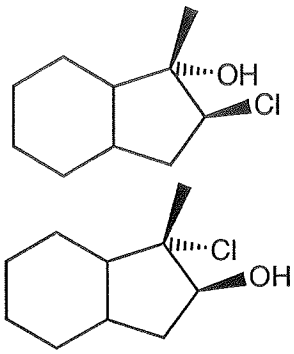
d) Montrer que le Phellandral **12** respecte la règle isoprénique.

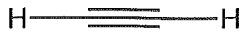
II) (30 mn) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**, en justifiant suffisamment votre réponse.

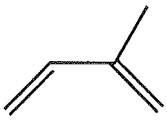
A

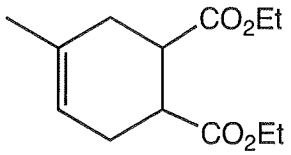


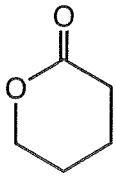
B

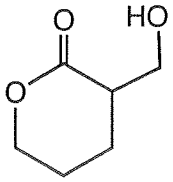


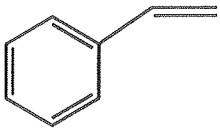
1,5 

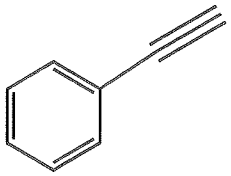
1,5 



1,5 

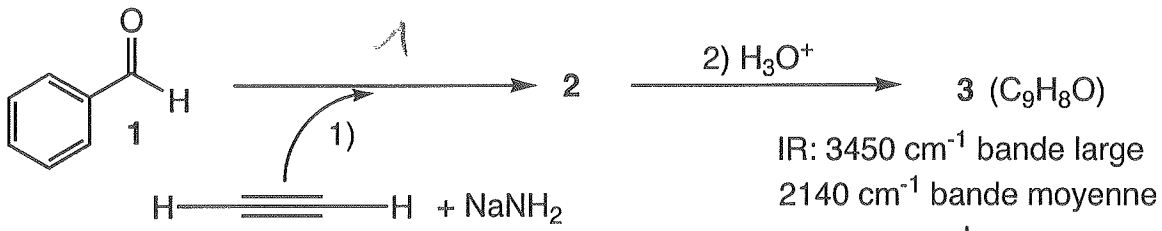


1,5 

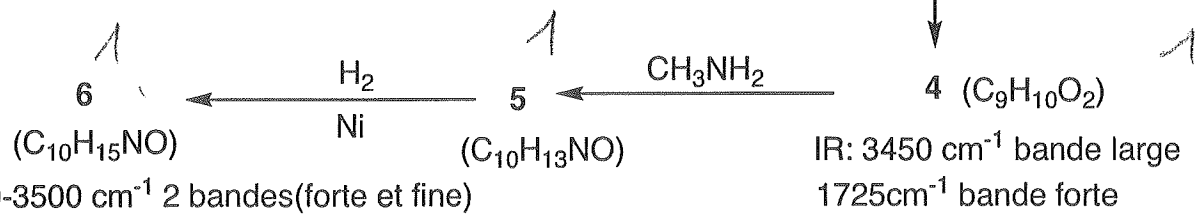


8

III) (30 mn) L'éphédrine **6**, encore appelée 2-(N-méthylamino)-1-phényl-propan-1-ol, est une substance naturelle. Sa synthèse est réalisée selon le schéma ci-dessous.



0,5



1,5

1 1

5 a) Compléter la suite de réactions en donnant la structure des composés **2**-**6**. Justifier les données (IR, analyse) ainsi que la réactivité.

2 b) Représenter les différents isomères de l'éphédrine **6** en projection de Fisher.

1 c) L'éphédrine **6** existe à l'état naturel sous forme (1*R*,2S) lévogyre. De quel stéréoisomère s'agit-il ?

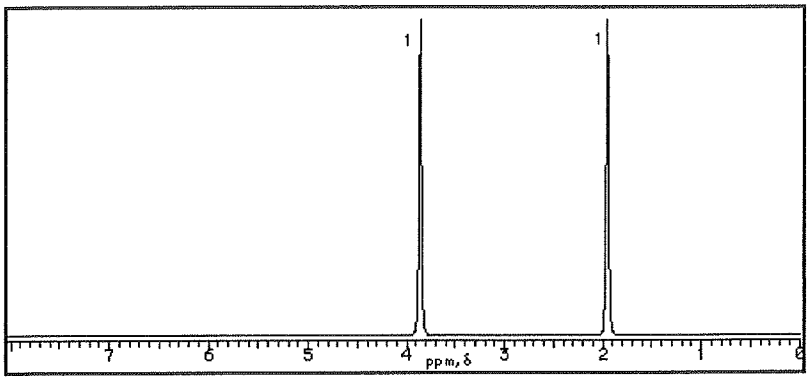
4

IV) (10 mn) Les spectres RMN ^{1}H de l'acétate de méthyle, du toluène, de l'éthanal et du 1,2-diméthoxyéthane sont reproduits ci-après.

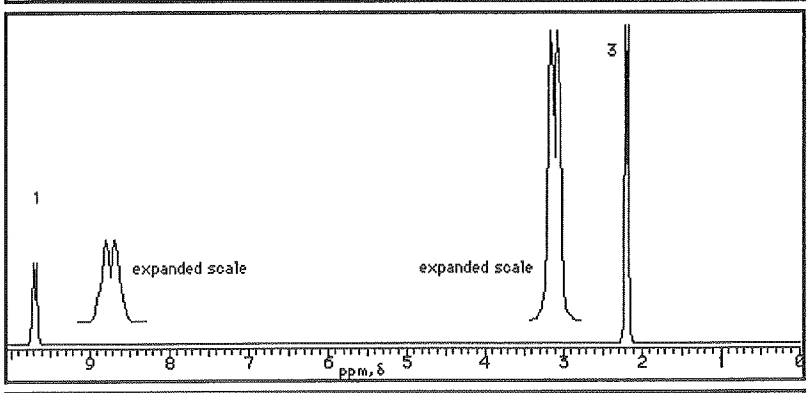
4x0,5 1) Donner les formules développées des 4 composés.

2) Attribuer le spectre à chaque composé. Justifier votre réponse.

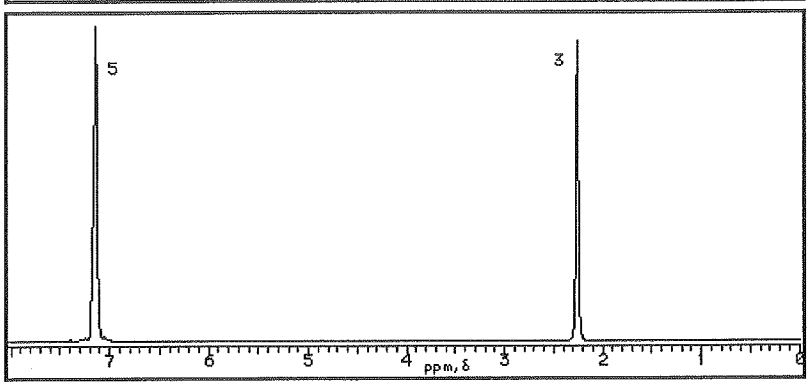
4x0,5



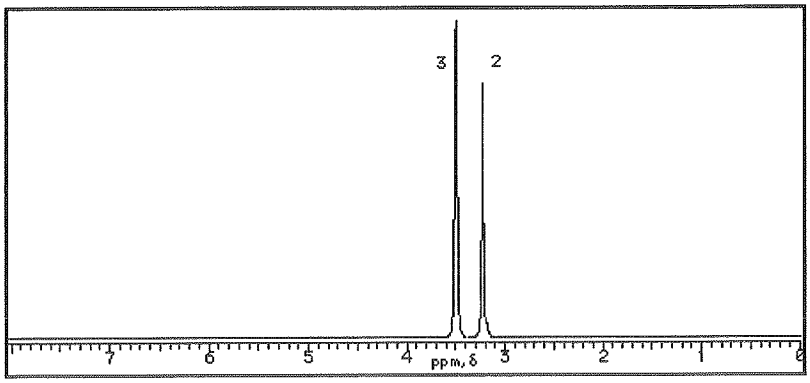
A



B



C



D

2

1,5 **V) (10 mn)**

1) Représenter dans l'espace l'équilibre conformationnel du (*R*,*R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane.
2) Quelle est la conformation la plus stable ? Justifier.

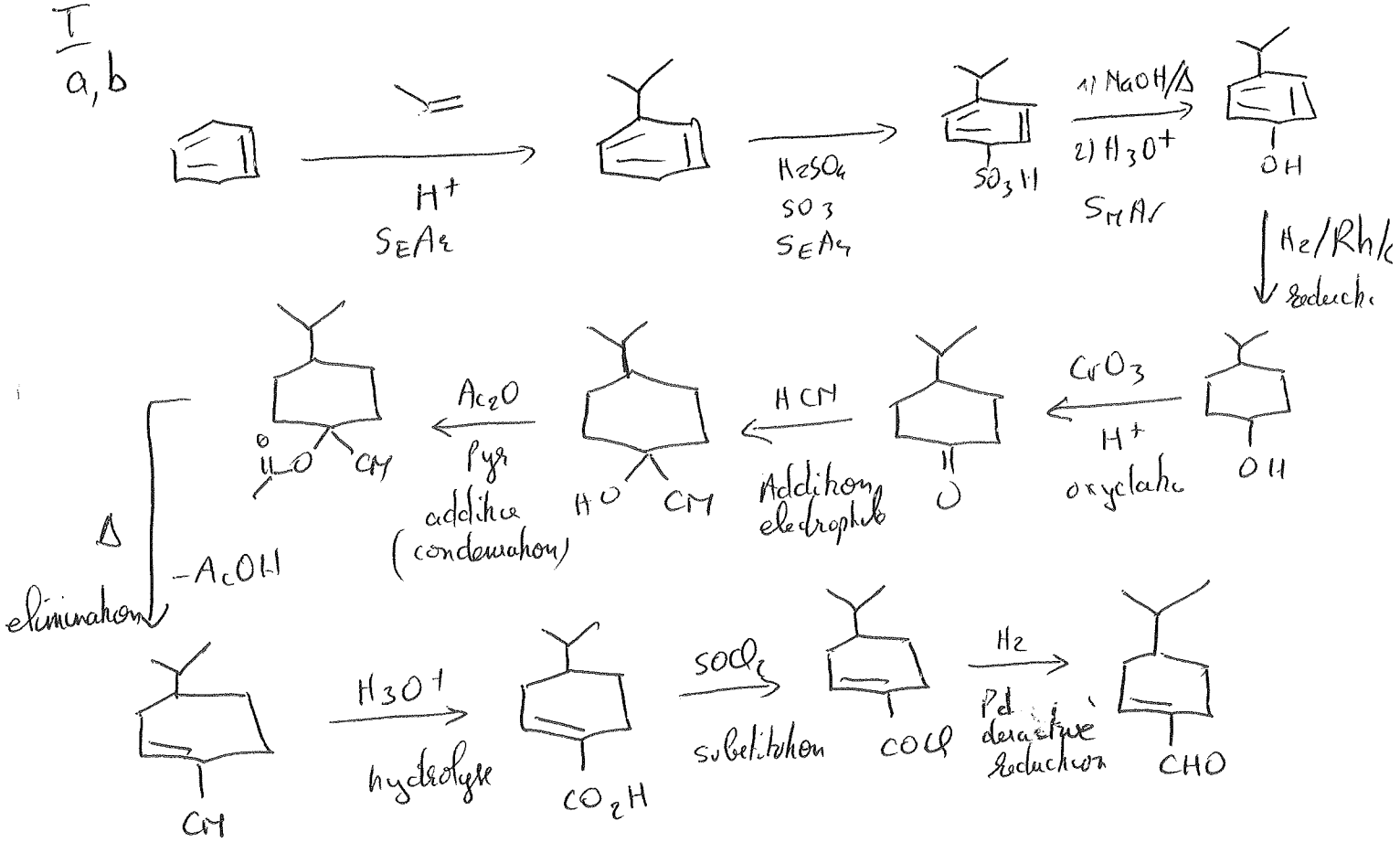
0,5

L2SV – P4 CB –

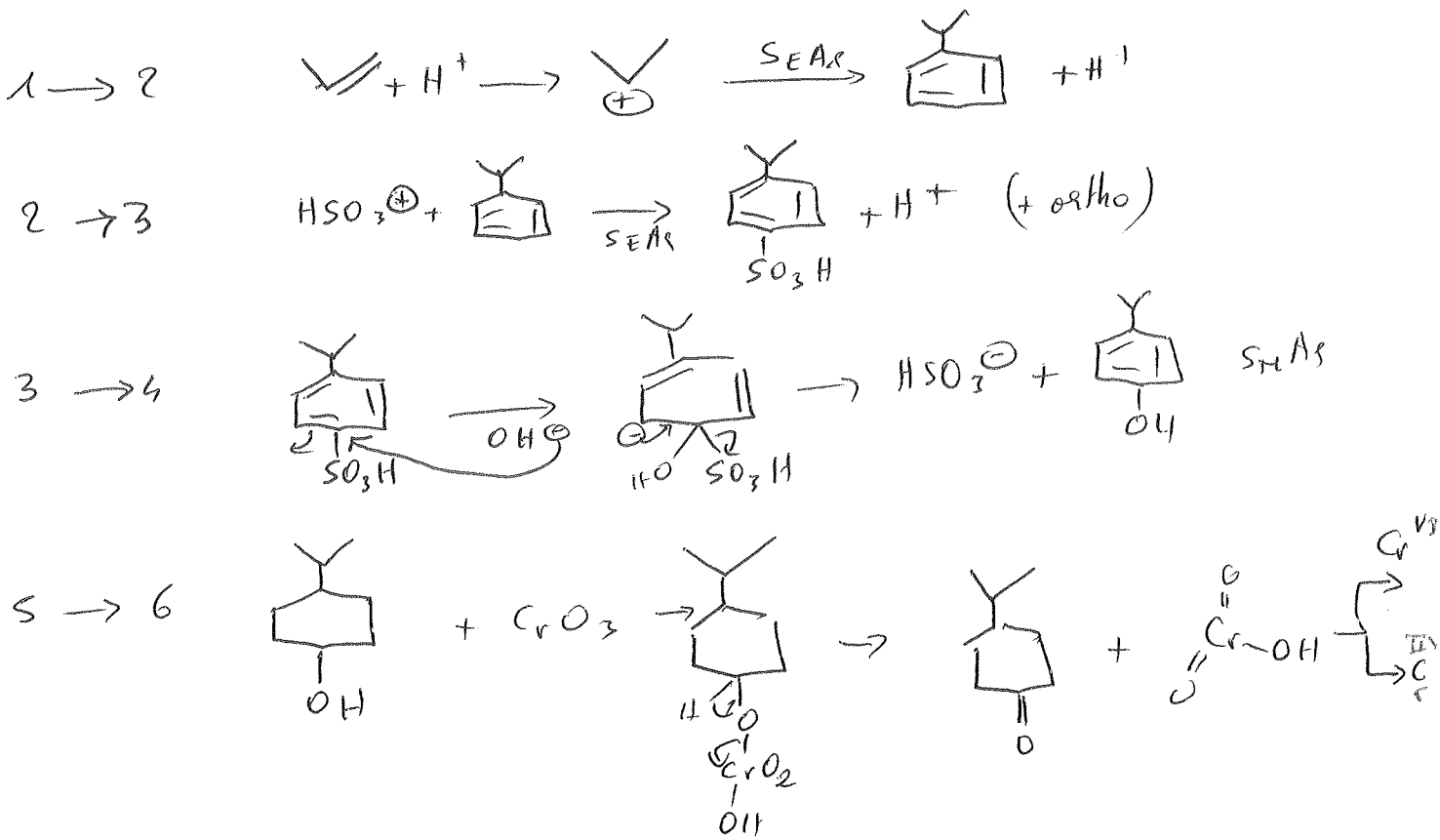
Examen du 19 mai 06 – Corrigé

I

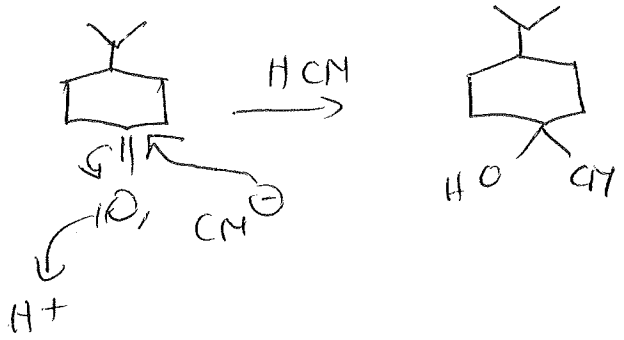
a, b



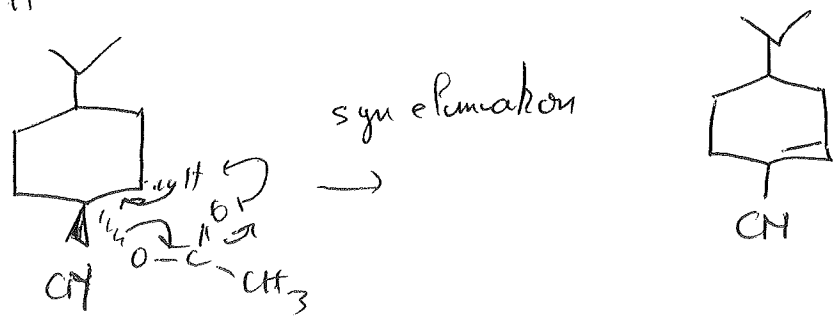
c)



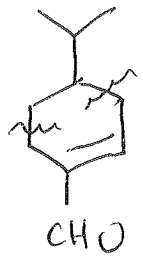
6 → 7



8 → 9

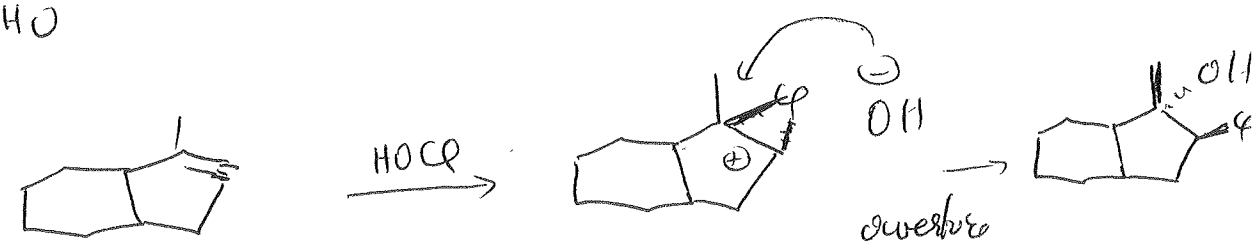


d)

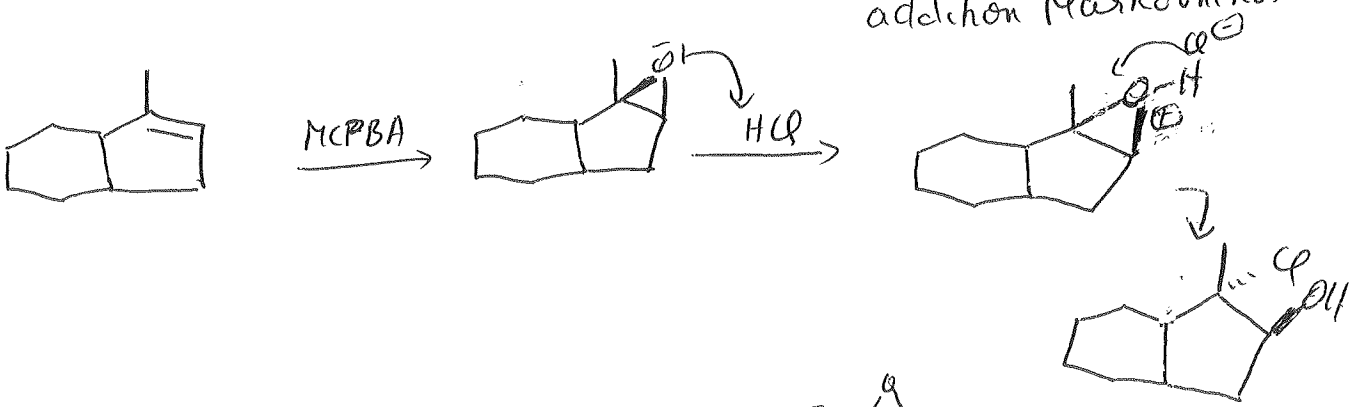


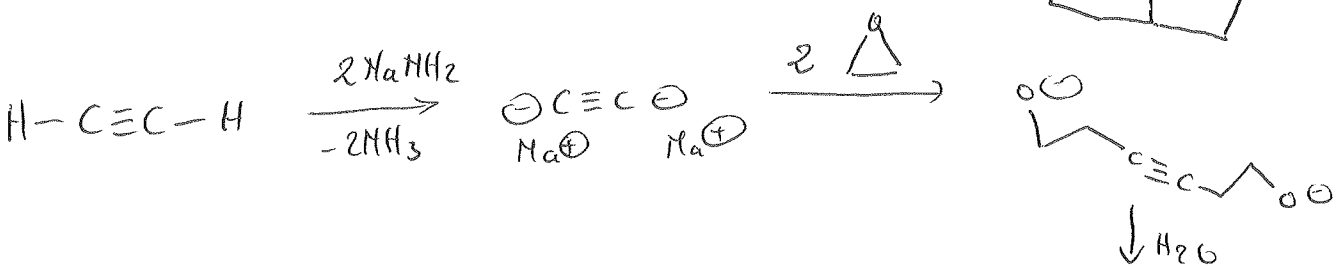
2 motifs isoprène ⇒ C_{10} ⇒ terpène

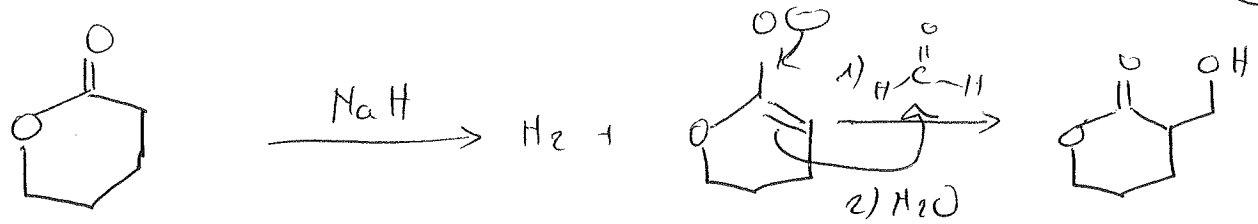
II)

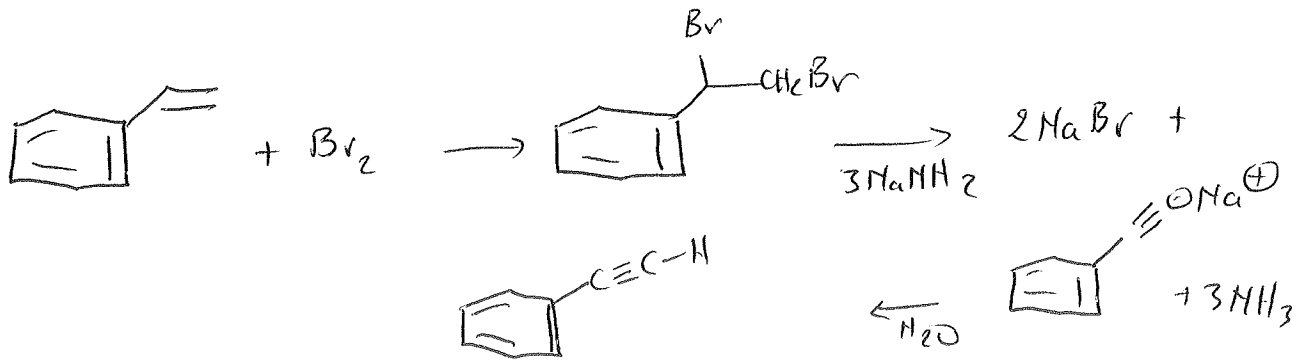


ouverture anti "addition Markovnikof"

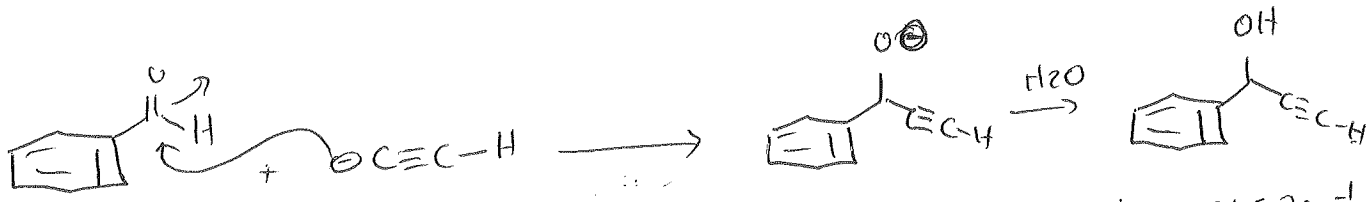




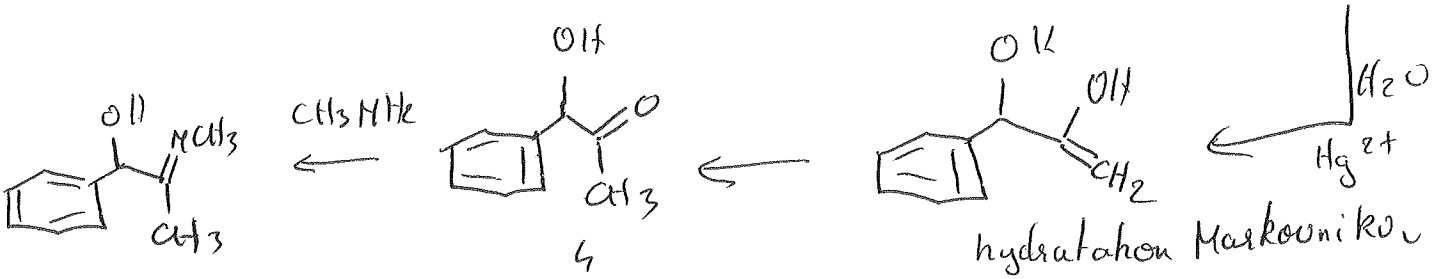




III)



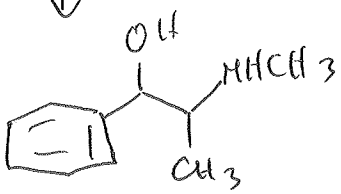
ν_{OH} 3450 cm^{-1}
$\nu_{C\equiv C}$ 2140 cm^{-1}



4

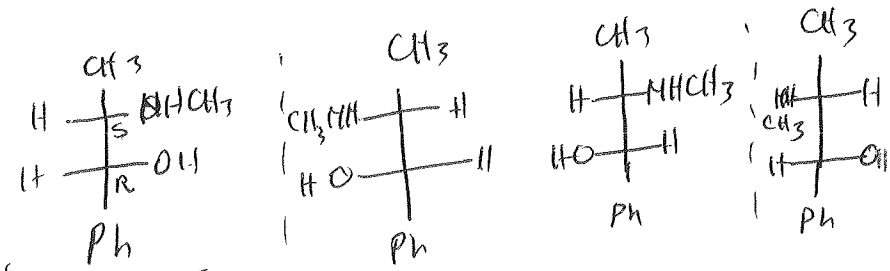
ν_{OH} 3450
$\nu_{C=O}$ 1725 cm^{-1}

5



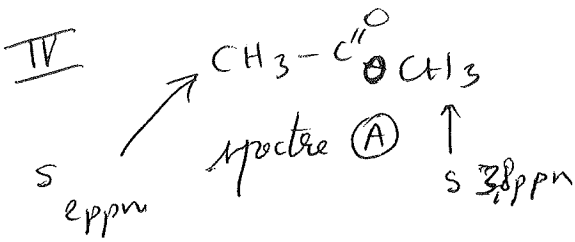
6

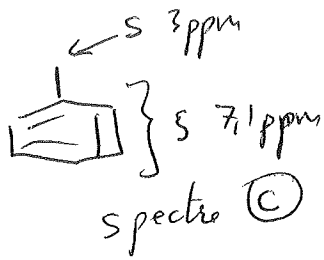
ν_{OH} bande forte 3500 cm^{-1}
ν_{NH} bande fine 3400 cm^{-1}

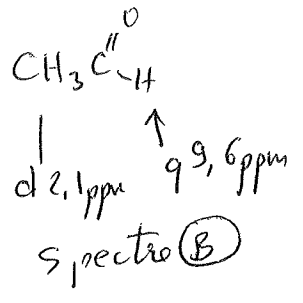


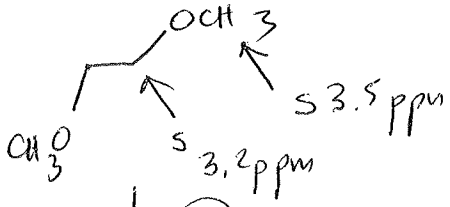
(−) ephedrine

IV



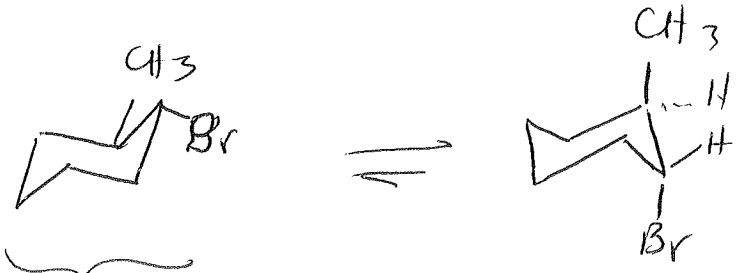






Spectre D

V)



conformere le + stable

2 substituants en position equatoriale

absence d'interaction 1,3 diaxiale