Université de Bourgogne **2006-07**

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

Examen

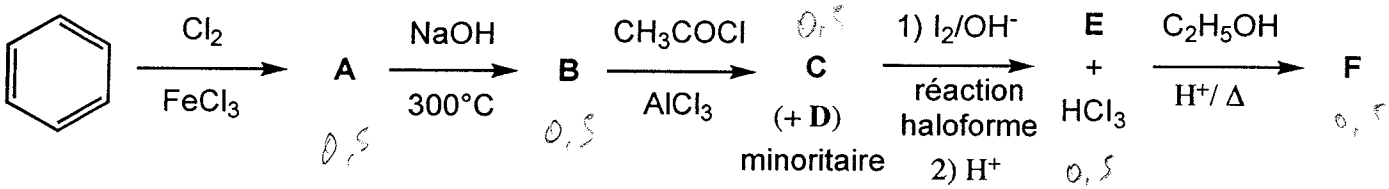
N° de carte d'étudiant :

Mercredi 30 mai 06 – 10h-12h

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

I) (20 min)

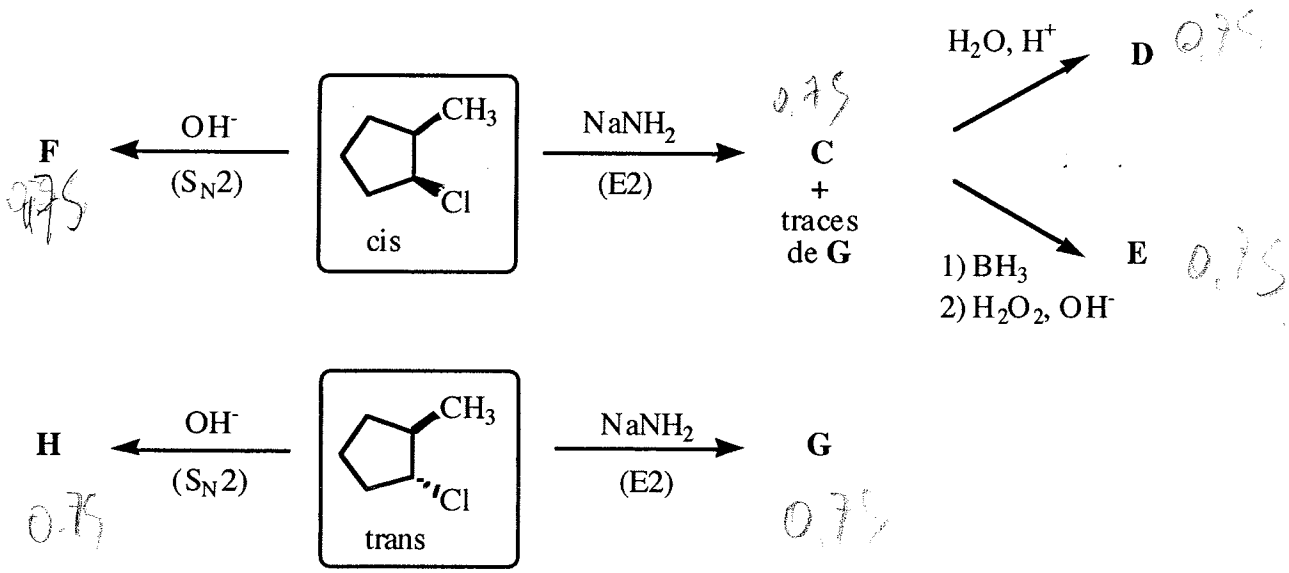
Le *p*-hydroxybenzoate d'éthyle **F** qui est un conservateur, peut-être synthétisé selon la séquence réactionnelle ci-dessous :



1) Donner la structure des composés **A** à **F** et écrire les réactions complètes.
2) Donner le mécanisme de la réaction haloforme (**C** en **E**).

II) (20 min)

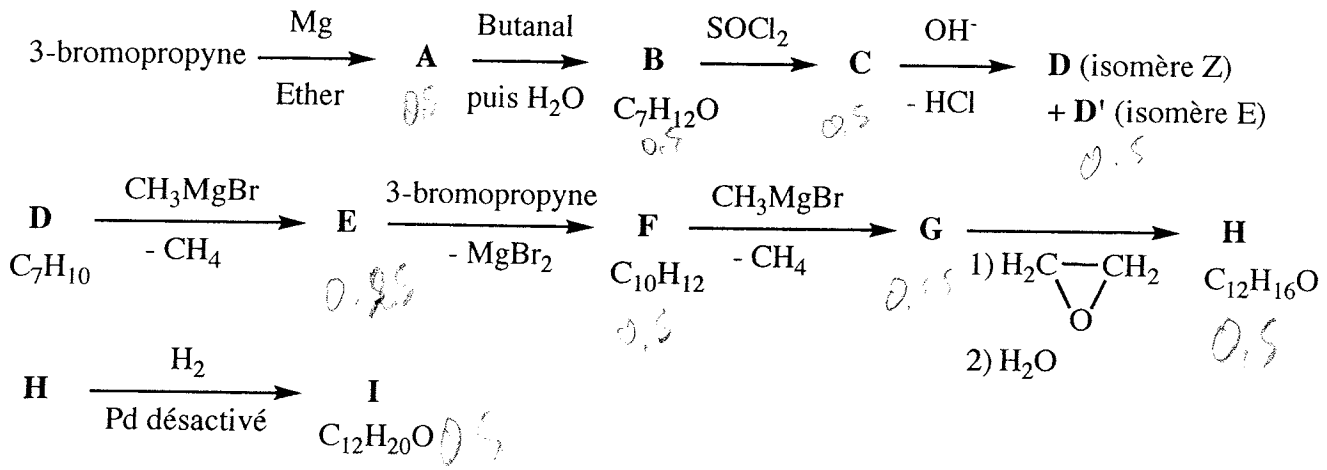
Soient les réactions suivantes :



1) Donner la structure des composés **C** à **H** et indiquer les atomes de carbone asymétriques. Indiquer si les produits formés sont optiquement actifs (préciser la configuration absolue du ou des carbone(s) asymétrique(s)). Justifier vos réponses.
2) Selon que la configuration relative du 1-chloro-2-méthylcyclopentane est cis ou trans, sa réaction avec de l'amidure de sodium $NaNH_2$ conduit aux 2 produits **C** ou **G**. Expliquer cette différence de réactivité.
3) Justifier la régiosélectivité des réactions conduisant à **D** et **E**.

6

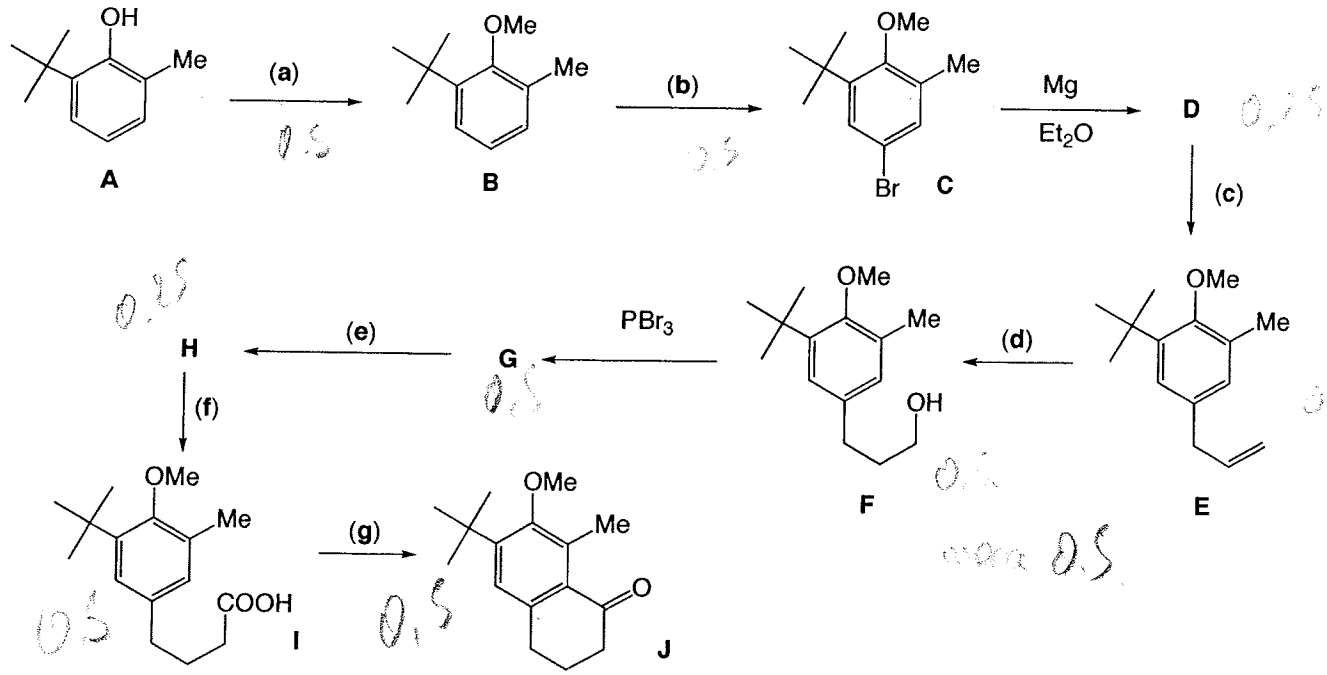
III) (20 min)
Les phéromones sont des substances utilisées par les insectes pour la communication. La phéromone **I** qui permet le marquage des pistes par une variété de termites, a été synthétisée selon le schéma ci-dessous:



Retrouver la structure des composés de **A** à **I**, expliquer les réactions et la stéréochimie s'il y a lieu, en donnant sommairement les mécanismes.

4,5

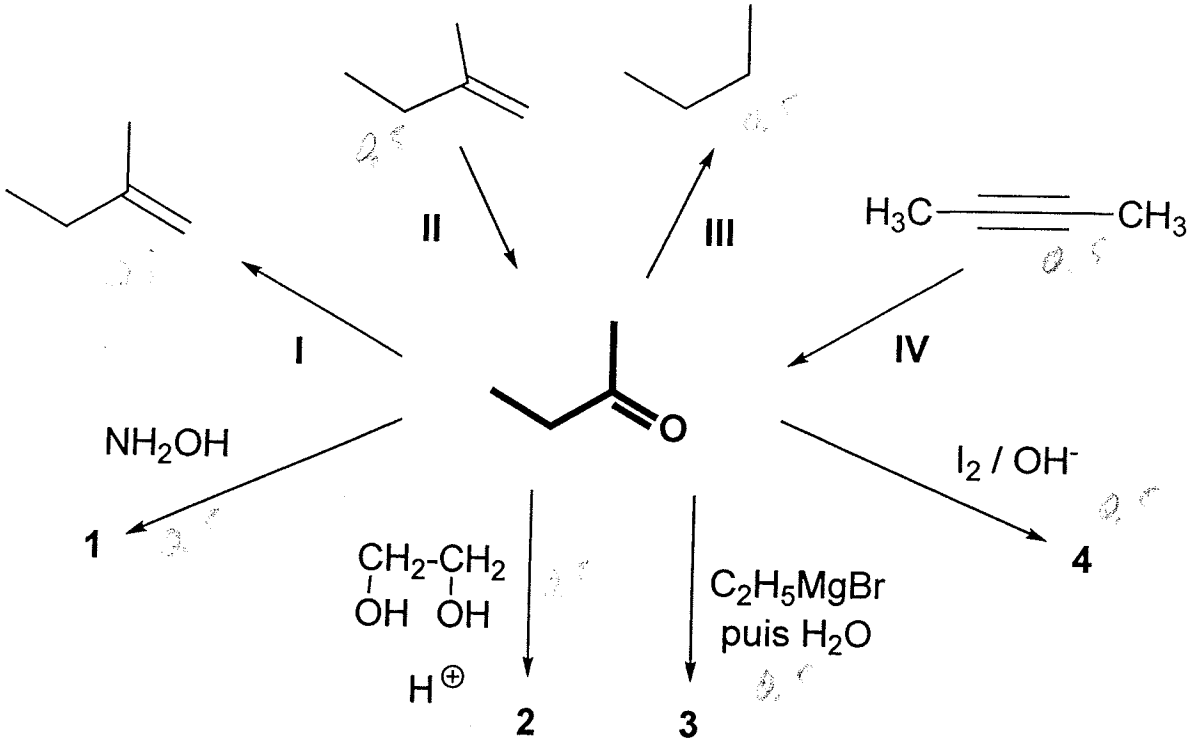
IV) (20 min) (D'après K. Menting, et Al. *J. Org. Chem.* 1983, *48*, 2814-2820)
Le schéma réactionnel suivant permet d'obtenir le composé bicyclique (**J**) à partir de (**A**).



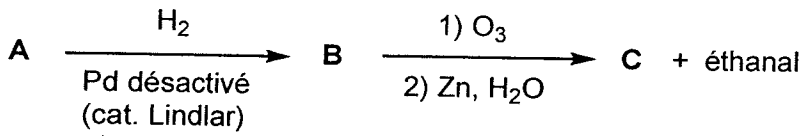
1) Donner la nature des réactifs (**a**)-(**g**) et la structure de (**D**), (**G**) et (**H**).
2) Donner le mécanisme de la transformation (**E**) → (**F**).
3) Justifier la régiosélectivité de la réaction (**I**) - (**J**).

V) Synthèses à partir de butanone (20 min)

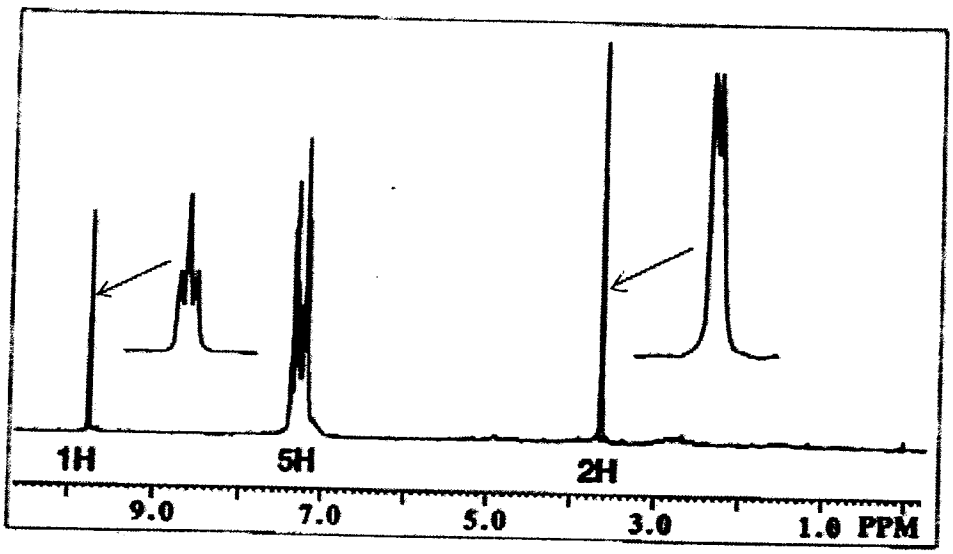
Donner les réactifs **I** à **IV** ainsi que la structure des composés **1** à **4**. Justifier sommairement vos réponses.



VI) (20 min) Un composé **A** ($C_{10}H_{10}$) présentant une bande IR caractéristique à 2200 cm $^{-1}$ est soumis aux réactions suivantes :



Le spectre de RMN ^{1}H du composé **C** est représenté ci-dessous :



Retrouver la structure des composés **A**, **B**, **C** et justifier votre réponse par l'interprétation du spectre RMN et des réactions.

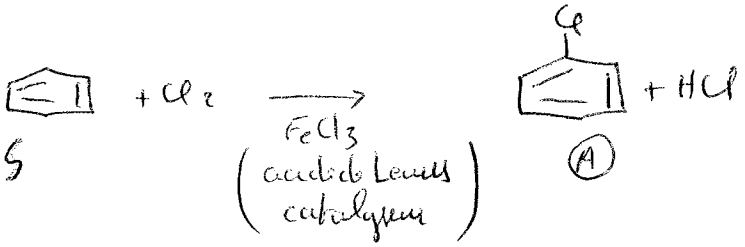
L2SV - option CB

Examen

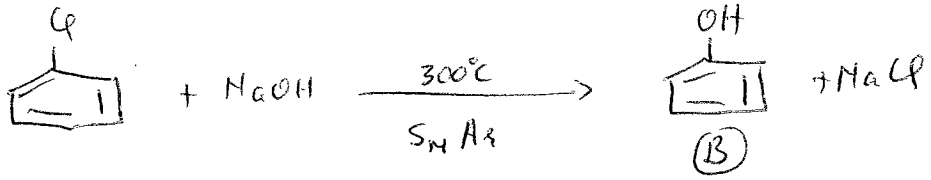
Sujet 23

I)

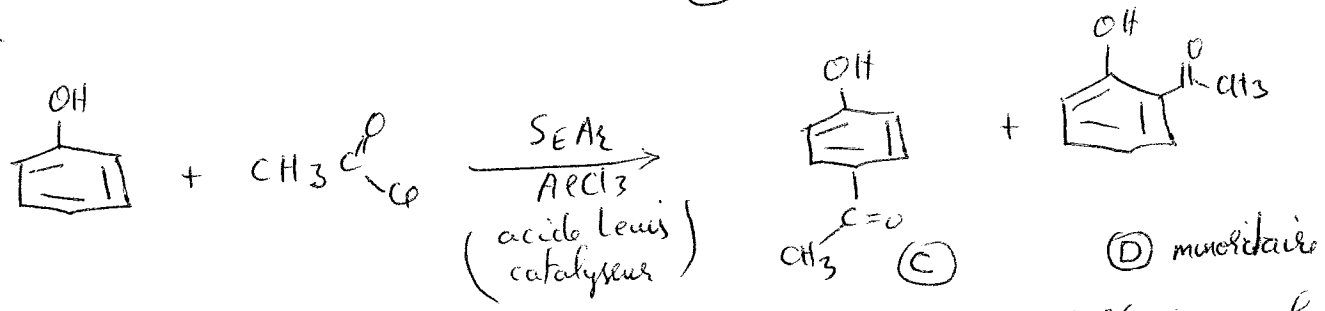
3) 0,5



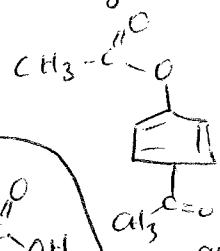
0,5



0,5

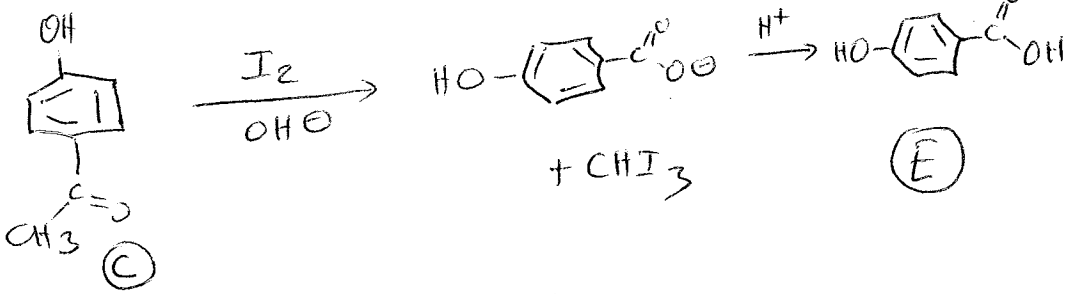


NB : il est possible d'obtenir également des sous-produits acylés tels que :



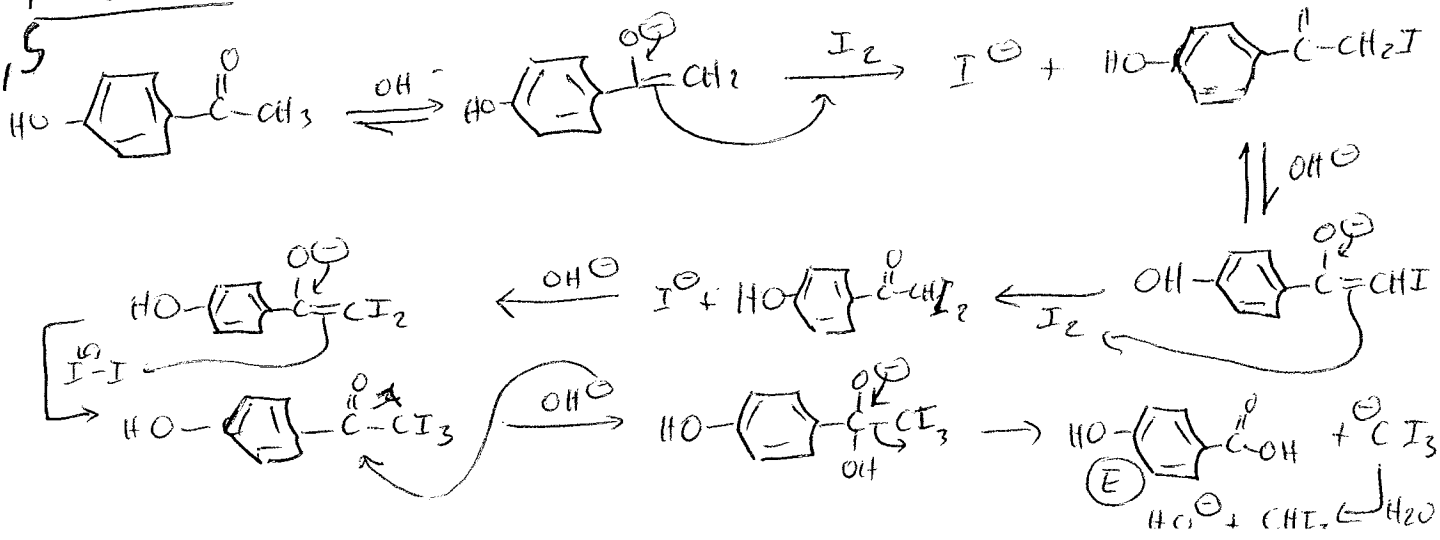
cependant la suite des réactions conduira aussi au produit (F)

0,5

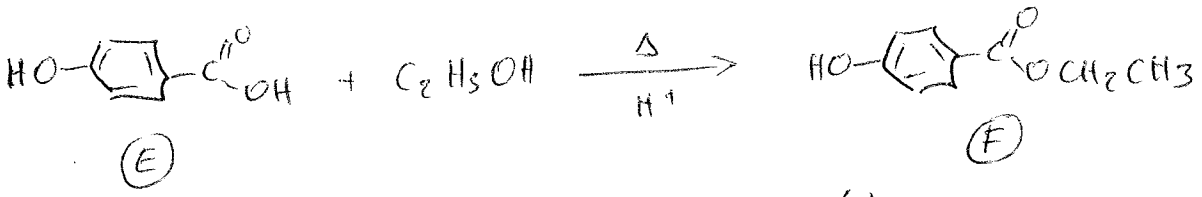


mécanisme

0,5

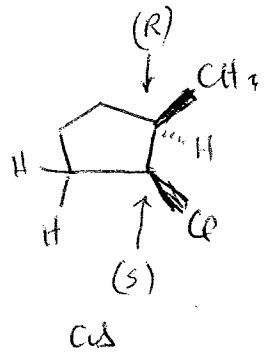


0,5

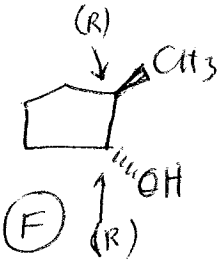


II

1,5



OH^- / S_N2 → (inversion de configuration)



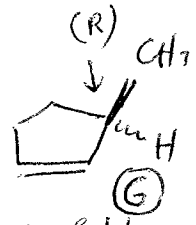
0,75

NH_2^- → (élimination anti)

(C)

trisubstitué ⇒ plus stable

+



(G)

disubstitué ⇒ moins stable (opt. actif)

0,75

(C)

H^+ →

carbocation tertiaire

H_2O / $-H^+$ →

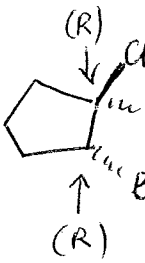
(D)

0,75

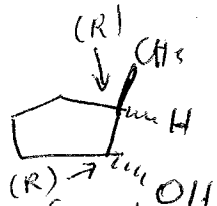
"addition Markovnikov"

(C)

BH_3 / addition syn →



H_2O_2 / OH^- / rétention de configuration →

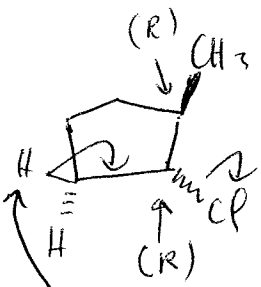


0,75

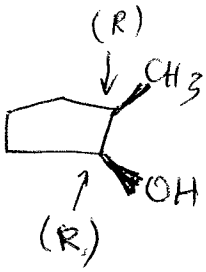
"addition anti Markovnikov"

(E)

(opt. actif)



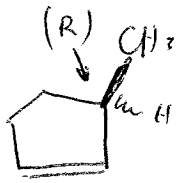
OH^- / S_N2 →



inversion de configuration (opt actif)

0,75

NH_2^- / E2 →



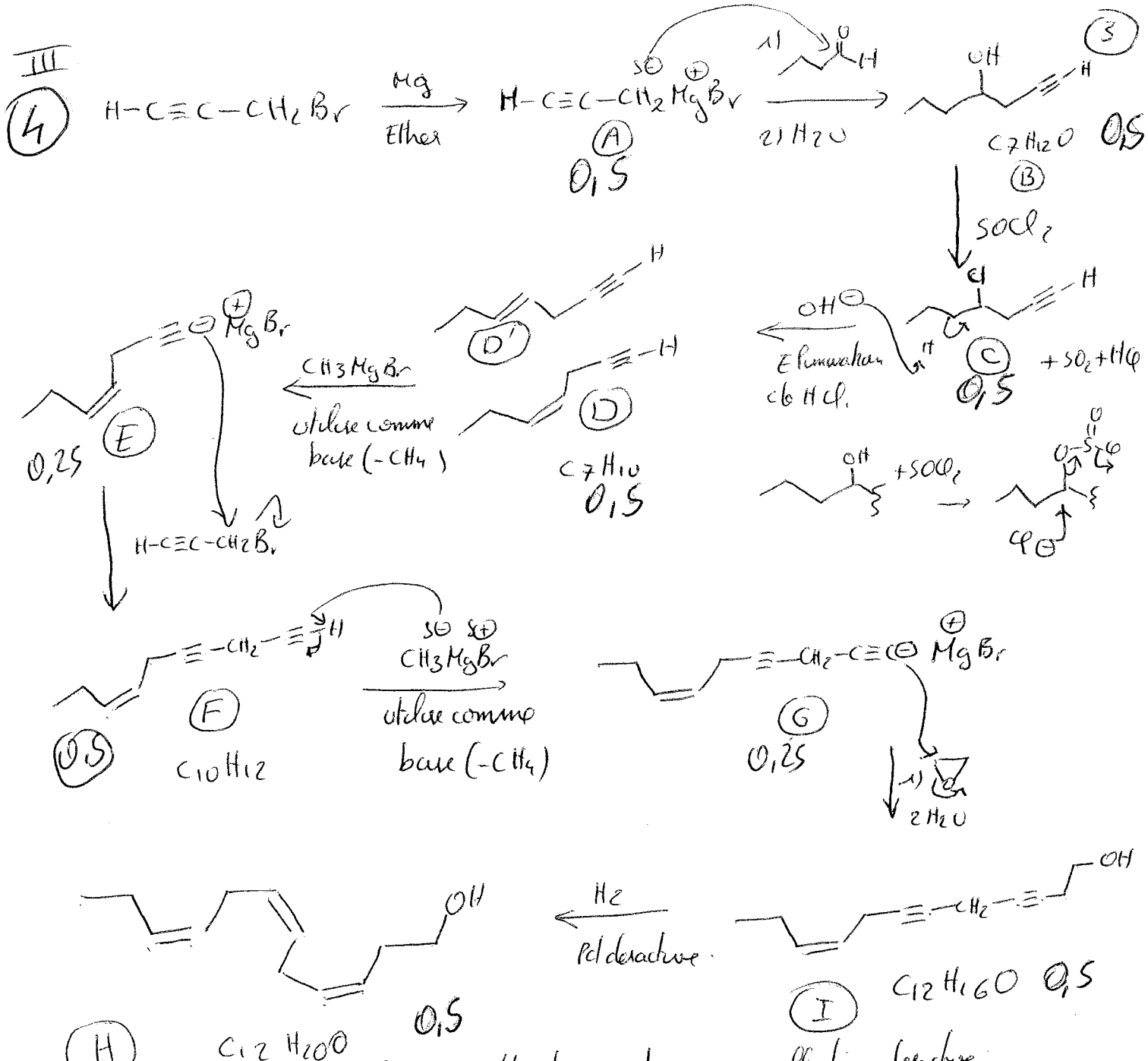
(opt actif)

seul cette élimination anti est possible

0,75

III

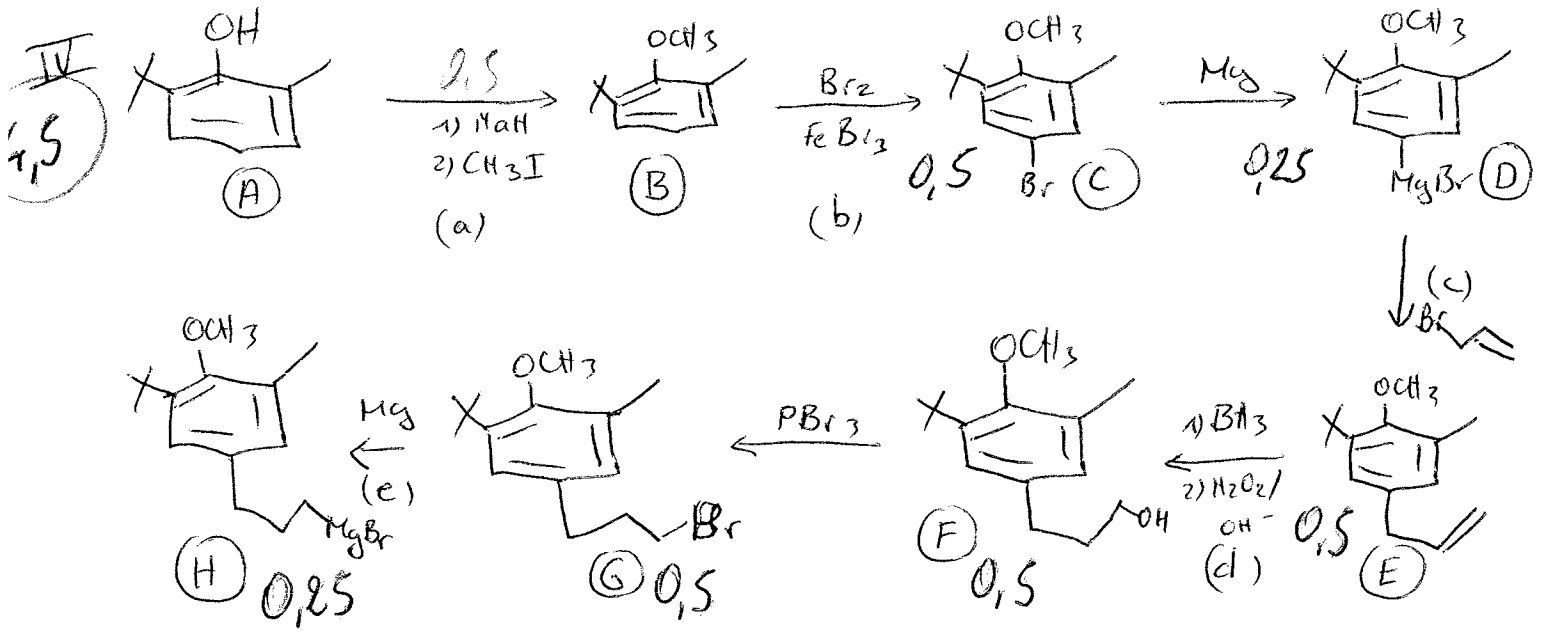
4

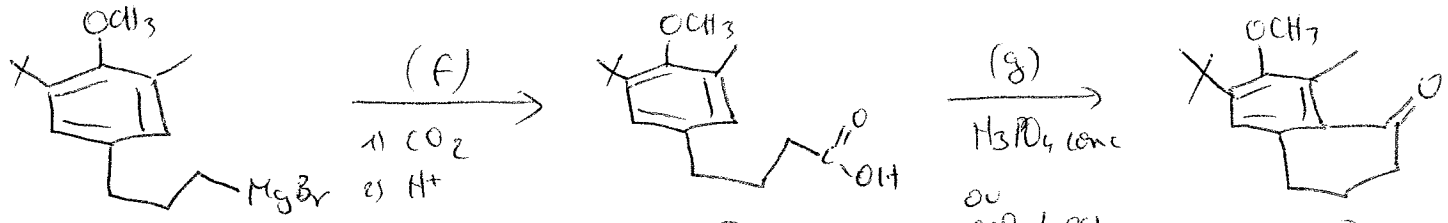


L'hydrogénation sur palladium désactivé des alcynes conduit à une syn addition

IV

4,5

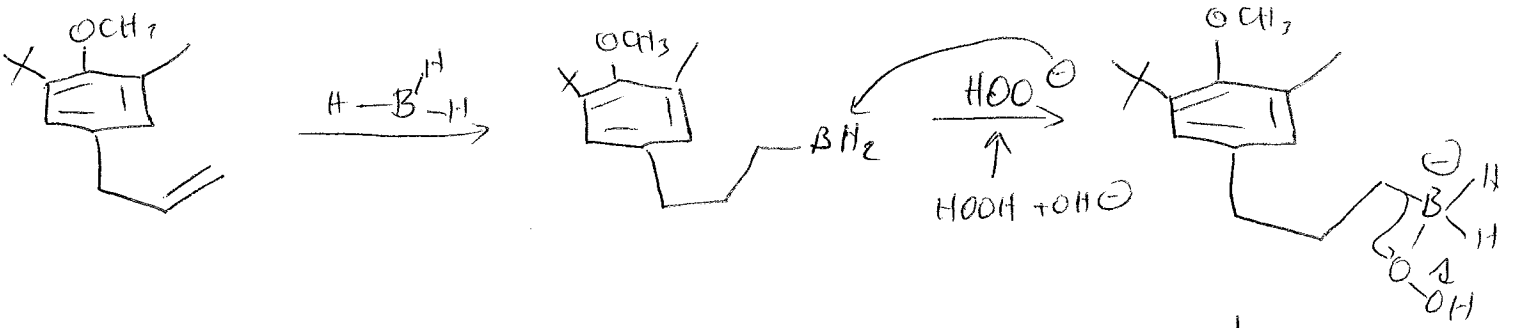




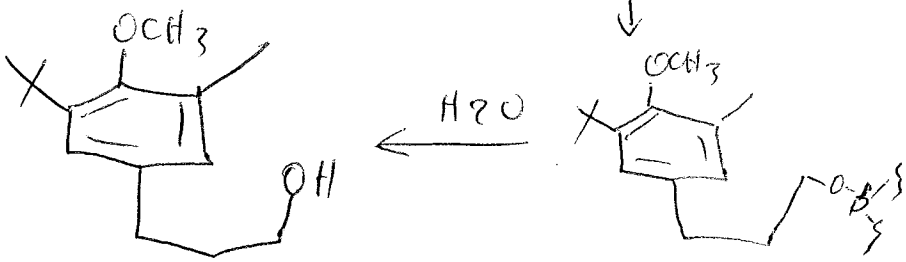
(H) (I) (J)

0,5 0,5

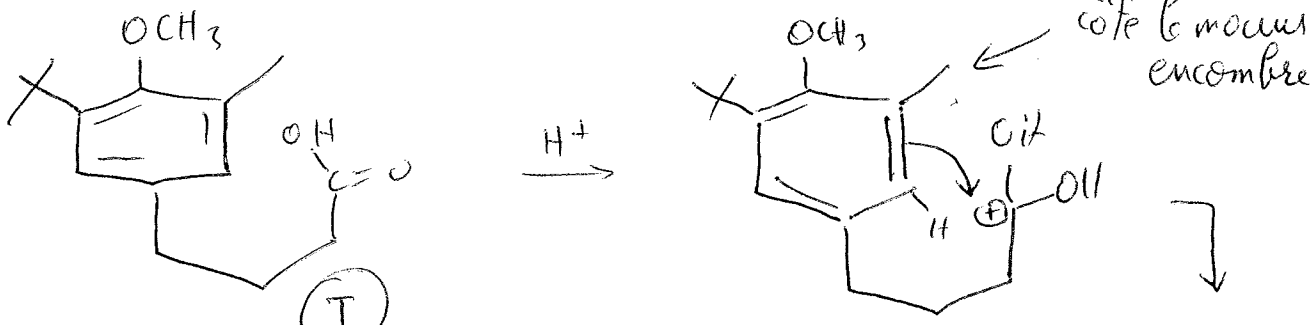
2) mécanisme (E) ⟶ (F)



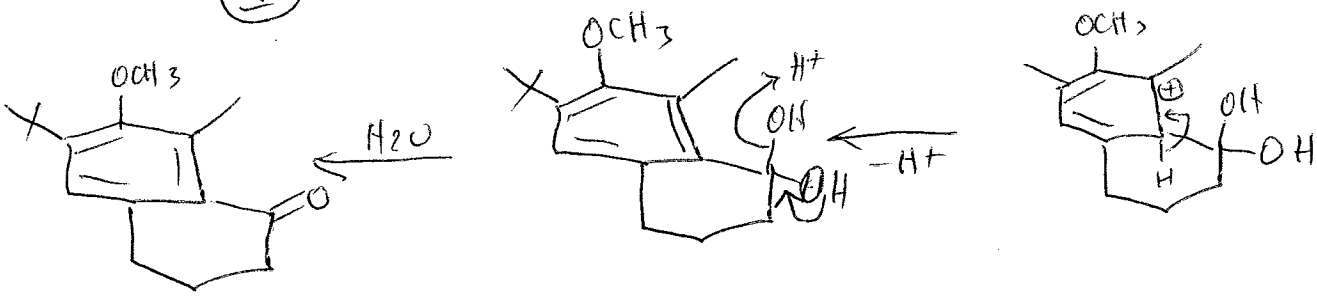
0,5



3)

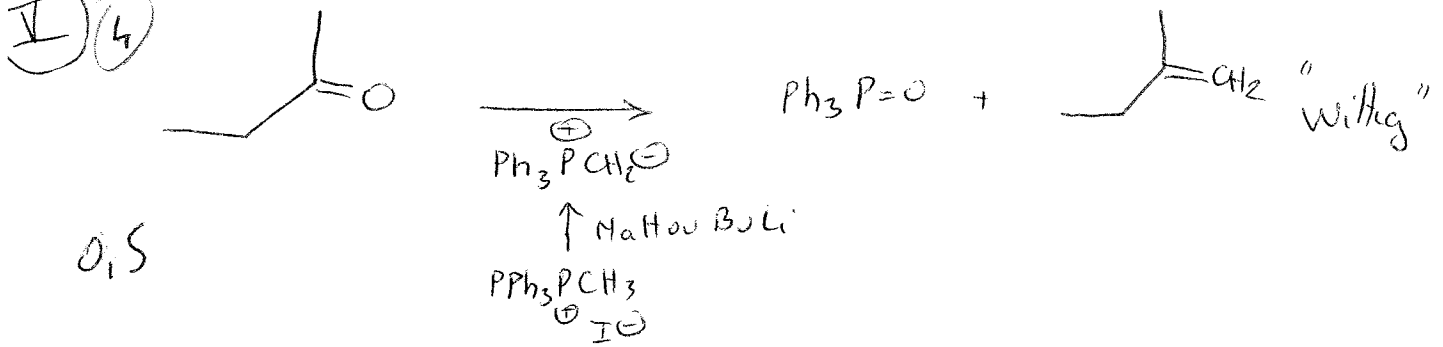


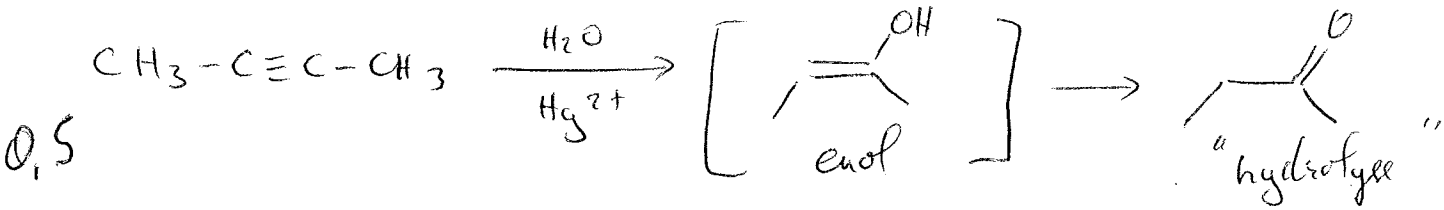
(I)

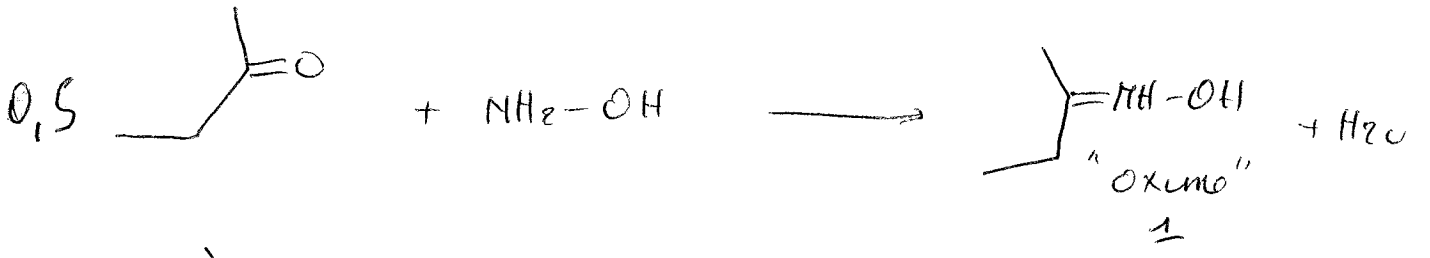


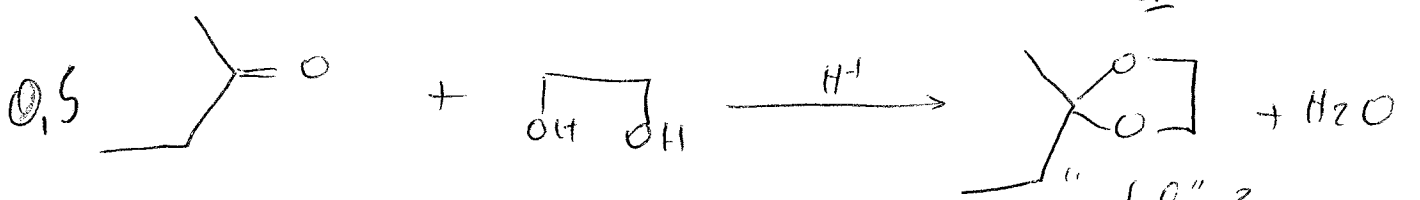
(J)

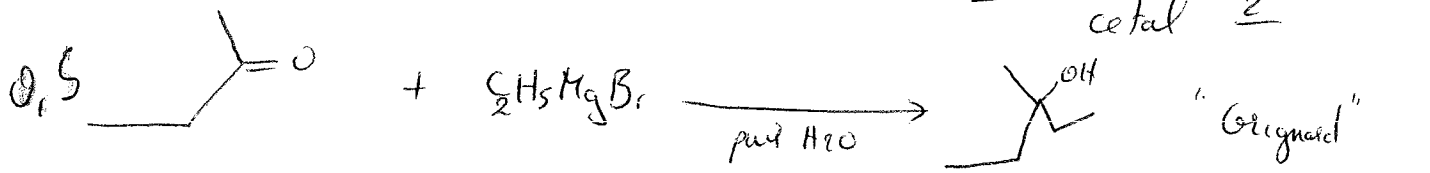
V 4

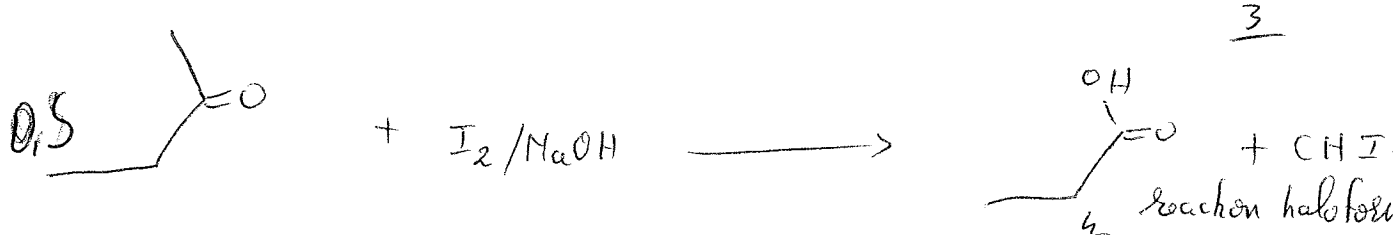

0,5
$Ph_3P=O$ +
"Wittig"
$Ph_3\overset{\oplus}{P}CH_2^{\ominus}$
NaH ou BuLi
$PPh_3\overset{\oplus}{P}CH_3\ I^{\ominus}$
0,5
O_3
Zn
CH_2O
"ozonolyse"
0,5
NH_2-NH_2
$NH-NH_2$
NaOH
200°C
N_2
"Wolff Kuhner"
ou
SH SH
S
S
"dithiane"
Ni
EtOH
SH SH


0,5
$CH_3-C\equiv C-CH_3$
H_2O
Hg^{2+}
OH
enol
O
"hydrolyse"


0,5
+ NH_2-OH
$NH-OH$
+ H_2O
"oxime"
1

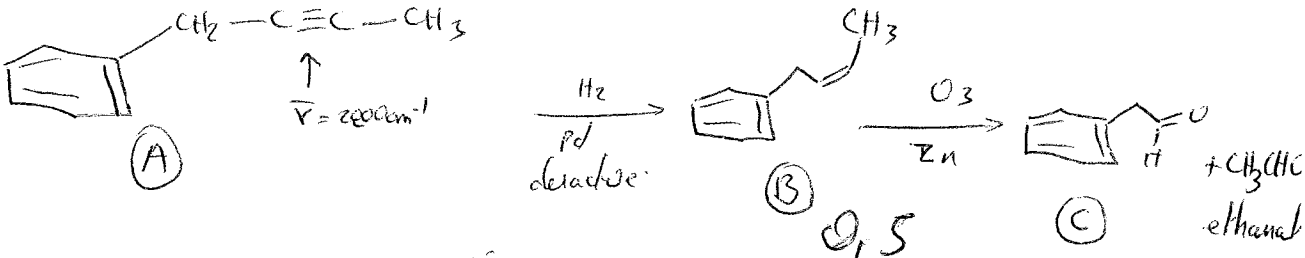

0,5
+
OH OH
H^+
O
O
+ H_2O
"cetal" 2


0,5
+ C_2H_5MgBr
puis H_2O
OH
"Grignard"
3

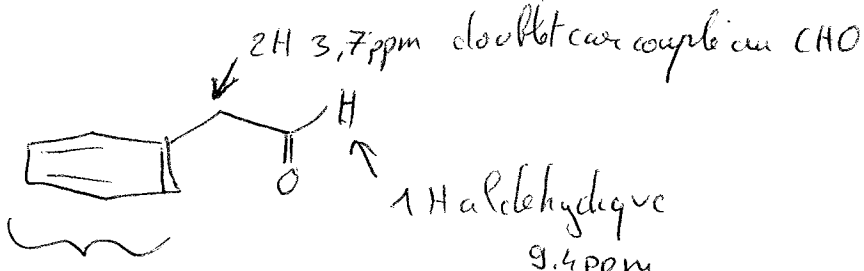

0,5
+ $I_2/NaOH$
OH
+ CHI_3
4
réaction haloforme

VI

3



1 0,5 0,5



1 H aldehydique 9.4ppm (triplet car couplé au CH_2)

1

5H aromatiques à 7,2ppm