Janvier 1999

DEUG SV 2
CHIMIE ORGANIQUE
(durée 2 heures) (C)

I) (8 points)

Un laboratoire pharmaceutique commercialise le NUROFENE, médicament qui présente des propriétés anti inflammatoires et analgésiques. Cette drogue est synthétisée de la façon suivante:

1)- On fait réagir mole à mole le benzène et le chlorure de l'acide 2-méthylpropanoïque en présence de $AlCl_3$ puis on hydrolyse. On obtient **A**. Ecrire l'équation de la transformation et indiquer le mécanisme habituellement retenu.

2)- Le composé **A** est traité par l'amalgame de zinc en milieu acide et à chaud. On forme **B** qui est transformé en **C** (isomère prépondérant) sous l'action du mélange chlorure d'acétyle-trichlorure d'aluminium (C_2H_3OCl-$AlCl_3$) puis hydrolyse. Ecrire les équations réactionnelles.

3)- Une mole de **C** réagit avec KCN en milieu acide pour conduire à **D** totalement hydrolysé en **E**. **E** est ensuite déshydraté en **F** qui fournit le NUROFENE (**G**, $C_{13}H_{18}O_2$) par réduction.

Ecrire l'équation des réactions chimiques.

Préciser les réactifs qui assurent les transformations **E** $\rightarrow$ **F** et **F** $\rightarrow$ **G**.

II) (6 points)

Un composé **A** ($C_{10}H_{16}$) dérivé du cyclopropane réagit avec le dihydrogène en présence de palladium pour donner **B** ($C_{10}H_{18}$) . L'ozonolyse de **B** suivie d'une hydrolyse en présence de zinc en poudre donne deux composés qui réduisent la liqueur de Fehling: **C** (acyclique,C_3H_6O) et **D** ($C_7H_{12}O$,cyclique trisubstitué présentant un plan de symétrie moléculaire) Le traitement de **C** par l'amidure de sodium ($NaNH_2$) puis par un excès d'iodure de méthyle conduit à **E** ($C_5H_{10}O$) et dans les mêmes conditions **D** donne **F** ($C_9H_{16}O$) achiral.

1)- Ecrire l'équation des réactions chimiques. Préciser la configuration des molécules représentées par **A**.

On rapelle qu'en milieu basique, l'action d'un excès de réactif halogéné sur un composé carbonylé se traduit par la substitution de tous les hydrogènes portés par les carbones en α de la fonction.

2)- L'hydratation de **A** conduit à un mélange de composés. Indiquer les conditions expérimentales à utiliser et identifier les constituants du mélange formé.

III) (6 points)

Un composé organique cyclique **A** répond à la formule moléculaire C_4H_7Cl.

1)- Représenter la formule de tous les composés cycliques C_4H_7Cl. On signalera les composés chiraux et la configuration des centres de chiralité.

2)- Quelle formule doit-on retenir pour **A** si son traitement par le magnésium dans l'éther diéthylique suivi d'une oxydation par le dioxygène puis d'une hydrolyse conduit à un alcool primaire? Ecrire l'équation des transformations.

3)- L'hydrolyse de **A** en milieu polaire conduit à un mélange de quatre alcools: l'alcool primaire attendu, deux alcools cycliques secondaires et un alcool primaire éthylénique. On a montré que la réaction d'hydrolyse passe par un carbocation intermédiaire.

Suggérer un mécanisme qui explique la formation des quatre alcools signalés.