UNIVERSITE DE BOURGOGNE Septembre 1998

DEUG SV2C
EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE
(DUREE 2h00)

I- (10 points)

Un ester ($C_{10}H_{12}O_2$) (**A**) possédant un substituant aromatique est traité par le bromure de phényle magnésium en excès. Parmi les composés que l'on identifie après hydrolyse du milieu réactionnel, on trouve de l'éthanol et un alcool tertiaire **B**.

1- Quelle(s) est (sont) la (les) formule(s) de **A** compatibles(s) avec ces données. Ecrire l'équation des réactions chimiques.

2- Le spectre de RMN de **B** présente (entre autres signaux) un singulet d'intensité deux protons. Quelle est la formule de **A** ? Justification.

3- L'alcool **B** est déshydraté en milieu acide en **C**. Représenter et nommer le mécanisme probable de cette réaction.

4- **C** est traité par $KMnO_4$ concentré et chaud puis on hydrolyse par un grand volume d'eau. Ecrire l'équation de la réaction chimique.

5- **C** est maintenant soumis à l'action du dioxygène en présence d'argent comme catalyseur puis on hydrolyse. On obtient **D**. Ecrire l'équation des transformations chimiques.

6- Quels sont les composés **E**, **F** et **G** que l'on peut théoriquement attendre de la déshydratation de **D** en milieu acide ? Représenter le mécanisme habituellement retenu pour cette réaction. On se souviendra que la déshydratarion des diols α implique le réarrangement d'un carbocation (réarrangement pinacolique).

7- Identifier **E** sachant qu'il réduit la liqueur de Fehling. Représenter le principe de fonctionnement de ce réactif.

8- Quand on traite une mole de **E** par un excès de méthanol en milieu acide, on provoque la réaction d'acétalisation du groupe carbonyle. Représenter le mécanisme détaillé de la réaction. Quel est l'intérêt de cette transformation ?

II- (5 points)

Un acide alcool **A** de formule moléculaire $C_5H_{10}O_3$ s'oxyde dans des conditions douces en **B** ($C_5H_8O_3$). Le groupe hydroxyle est ainsi transformé en groupe carbonyle.

Ecrire la (les) formule(s) semi-développée(s) que l'on peut envisager pour **A** dans le cas suivant : **A** est chiral, **B** est achiral.

Donner le nom des composés cités en nomenclature systématique.

III- (5 points)

a- En utilisant le concept des formules limites de résonance, justifier par des schémas le classement du phénol C_6H_6O et du *p*-acétylphénol (*p*-éthanoylphénol) $C_8H_8O_2$ selon l'acidité croissante.

b- Proposer une synthèse du *p*-acétylphénol. On dispose de phénol, d'acide éthanoïque et de tout composé minéral nécessaire. On détaillera le mécanisme de la réaction principale envisagée.