Université de Bourgogne Septembre 1999

DEUG SV2-BG (C4)

Chimie organique (2 heures)

L'étudiant vérifiera si le sujet qui lui a été remis comporte 1 feuille recto-verso "**Enoncés**" et 1 feuille recto-verso "**Réponses**". Il devra donc reporter impérativement son N° de place et son N° d'identité sur la page "**Réponses**" qu'il rendra en fin d'épreuve au surveillant, en signant la feuille d'émargement. Sur la feuille "**Réponses**", lorsque plusieurs réponses seront proposées, l'étudiant entourera la réponse correcte.

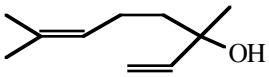
L'utilisation des calculatrices est interdite.

Enoncés

Problème I :

La question **I.5** est indépendante.

Le linalol (**L**), dont la structure est représentée ci-dessous, est un alcool terpénique qui exerce une influence prépondérante sur l'arôme du vin. On se propose de le synthétiser.



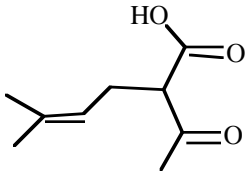
(**L**)

I.1. L'acétylène (**A**) (éthyne) est déprotoné en présence d'amidure de sodium ($NaNH_2$) et réagit sur la propanone (**B**). Le produit d'addition (**C**) formé est hydrolysé et on isole un composé (**D**) de formule brute C_5H_8O.
Identifier les composés (**A**) à (**D**).

I.2. On soumet le composé (**D**) à une hydrogénation catalytique en présence de palladium désactivé [$Pd/Pb(CH_3COO)_2$]. On obtient l'alcool éthylénique (**E**) que l'on isole.
Identifier (**E**).

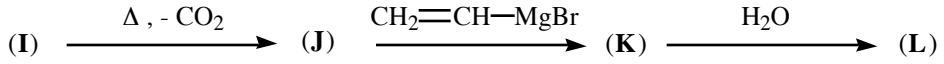
I.3. (**E**) est traîté par PBr_5 pour donner (**F**). En milieu basique (EtONa), l'acétylacétate d'éthyle, $MeCOCH_2COOEt$, permet de former (**G**). (**F**) peut alors réagir avec (**G**) selon une réaction de substitution nucléophile (SN_1) pour donner (**H**) et (**H'**).
Identifier les composés (**F**) à (**H'**). Donner le mécanisme de la réaction de substitution. Expliquer pourquoi on obtient deux produits notés (**H**) et (**H'**) respectivement.

I.4. Parmi (**H**) et (**H'**), le produit minoritaire permet d'obtenir après saponification et hydrolyse le composé (**I**).
Identifier le produit minoritaire.



(**I**)

I.5. Le composé (**I**), soumis à une série de transformations, permet d'aboutir à la molécule de linalol (**L**) souhaitée qui est représentée ci-dessus.



Identifier les composés (**J**) et (**K**).

Problème II :
Les questions **II.1**, **II.2** et **II.3** sont indépendantes.

II.1. A partir du benzène, on réalise les transformations suivantes :

$$C_6H_6 \xrightarrow[\text{- HCl}]{(\mathbf{M})\text{ , }AlCl_3} 1/2\ (C_6H_5CH_2)_2 \xrightarrow{KMnO_4} (\mathbf{N}) \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \underset{\text{mononitré}}{(\mathbf{O})} \xrightarrow[HCl]{Zn} (\mathbf{P})$$

Identifier les composés (**M**) à (**P**).

II.2. Donner les deux intermédiaires ainsi que les réactifs permettant d'obtenir l'acide o-aminobenzoïque à partir du toluène.

II.3. A partir du 1,2-diphényléthane, on réalise les transformations suivantes :

$$(C_6H_5CH_2)_2 \xrightarrow[\text{- HCl}]{Cl_2\text{ , h}\nu} \underset{\text{monochloré}}{(\mathbf{Q})} \xrightarrow{OH^-} (\mathbf{R}) + H_2O + Cl^- \xrightarrow{RCO_3H} (\mathbf{S}) \xrightarrow{H_2O} (\mathbf{T})$$

Identifier les composés (**Q**) à (**T**). Dessiner les stéréoisomères possibles pour (**S**) et (**T**). Préciser la stéréochimie des alcènes (**R**) et des diols (**T**) [géométrie (E/Z), nature des carbones C* (R/S)] et entourer le dérivé **méso** de (**T**) qui présente un plan de symétrie interne.

II.4. A partir de quel isomère (E ou Z) de l'alcène (**R**) et avec quel réactif autre qu'un peracide peut-on former sélectivement le diol **méso** identifié ci-dessus. Donner le mécanisme de la réaction proposée afin de mettre en évidence sa stéréospécificité.

Problème III :

On dispose de huit flacons (numérotés de 1 à 8) contenant chacun un des huit produits suivants :

C_6H_5CHO	$C_2H_5CH(OH)C_2H_5$	$CH_3COCH_2CH_2CH_2OH$	CH_3CHO
CH_3COCH_3	$HC{\equiv}CCH_2CH_2OH$	$C_6H_5CH(OH)CH_2CHO$	$C_6H_5COC_6H_5$

L'exercice consiste à identifier le contenu de chaque flacon au regard d'une série d'essais qui se sont révélés soit positifs (existence d'une réaction) soit négatifs (absence de réaction). Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

N° Flacon	*H_2 [Ni]*	*DNPH **	*Liqueur de Fehling*	*I_2 / OH^-*	*CH_3COOH*
1	**+**	**+**	**+**	**+**	**-**
2	**+**	**+**	**+**	**-**	**-**
3	**+**	**+**	**-**	**+**	**-**
4	**+**	**-**	**-**	**-**	**+**
5	**-**	**-**	**-**	**-**	**+**
6	**+**	**+**	**-**	**-**	**-**
7	**+**	**+**	**-**	**+**	**+**
8	**+**	**+**	**+**	**-**	**+**

* DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine

Université de Bourgogne - DEUG SV2 - BG (C4) - Septembre 1999

N° Place | | | | N° Identité | | | | | | | | Note | |

"Réponses" - (2 heures)

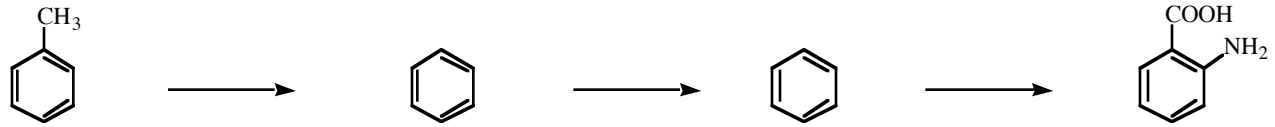
NOTE : lorsque plusieurs réponses sont proposées, entourer la réponse correcte.

Problème I (8 points ±)

A	***B***	***C***
D	***E***	
F	***G***	
H	***H'***	
Mécanisme SN_1 ***?***		
Pourquoi deux produits, H et H' ?		***Produit minoritaire ?*** **H / H'**
J	***K***	

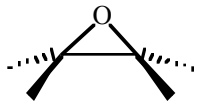
Problème II (8 points ±)

M	***N***
O	***P***



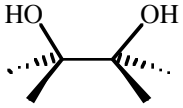
Q	***R***

S (stéréoisomères)



+

T (stéréoisomères, nature des C*, entourer méso)



+

Isomère de R ? E / Z	***Réactif ?***

Mécanisme de la réaction

Problème III (4 points ±)

1		5	
2		6	
3		7	
4		8	