



2001

Université de
Bourgogne

DEUG SV2 - Module C4
Chimie Organique (2 heures)

Septembre
2001

L'étudiant vérifiera si le sujet qui lui a été remis comporte **3** problèmes et une question de cours et **1** feuille **“Réponses”**. Il devra impérativement reporter son N° de place et son N° d'anonymat sur la feuille **“Réponses”** qu'il rendra en fin d'épreuve au surveillant, **en signant** la feuille d'emargement.

Les trois problèmes sont **indépendants**.

L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.

Enoncés

Problème 1

Dans ce qui suit, on donnera les formules développées des produits **1** à **9**.

On chlore la chaîne latérale du toluène $C_6H_5CH_3$ dans des conditions radicalaires ($h\nu$ ou peroxydes). On obtient un produit **1** : C_7H_7Cl .

1 est traité par le cyanure de potassium pour donner **2** : C_8H_7N qui est hydrolysé ($H_2O/NaOH$ puis H^+) pour donner **3** : $C_8H_8O_2$.

3 réagit avec l'éthanol en présence de HCl pour donner **4** : $C_{10}H_{12}O_2$.

4 traité par l'éthylate de sodium donne **5** de formule : $C_{10}H_{11}O_2Na$.

On précise que les composés du type $R-CH_2-CO_2R'$ forment, en présence d'éthylate de sodium, un sel de type : $R-CH^--CO_2R'$, Na^+ . Justifier la mobilité des H en α du $C=O$.

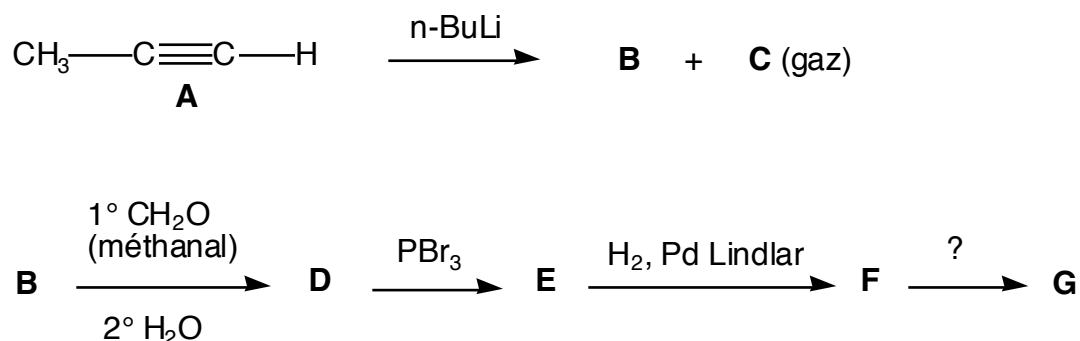
5 réagit sur le benzaldéhyde C_6H_5CHO pour donner après action de l'eau **6** : $C_{17}H_{18}O_3$ qui est saponifié en un sel. Par acidification de ce sel, on obtient **7** : $C_{15}H_{14}O_3$.

7 est déshydraté en milieu acide et donne deux composés isomères **8** et **9** : $C_{15}H_{12}O_2$.

On précisera le type d'isomérisation dont il s'agit. La décarboxylation du composé **8** permet d'obtenir le Z-stilbène (également appelé Z-1,2-diphényléthylène).

Problème 2

Le magnésien **G** de formule $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ est préparé par la suite de réactions :



Remarque : le symbole n- indique que la chaîne carbonée n'est pas ramifiée.

- 1) A quelle grande classe de composés organiques appartient le produit **A** ? Donner son nom en nomenclature systématique.
- 2) Ecrire les formules des composés **B** à **F**.
- 3) La réaction $\text{E} \rightarrow \text{F}$ est-elle stéréospécifique ? Si oui, donner la configuration de **F** en justifiant votre réponse.
- 4) Préciser les conditions expérimentales qui permettent de transformer **F** en **G**.

On traite ensuite **G** par de l'éthanal puis on hydrolyse. On obtient deux produits **H** et **I** isomères.

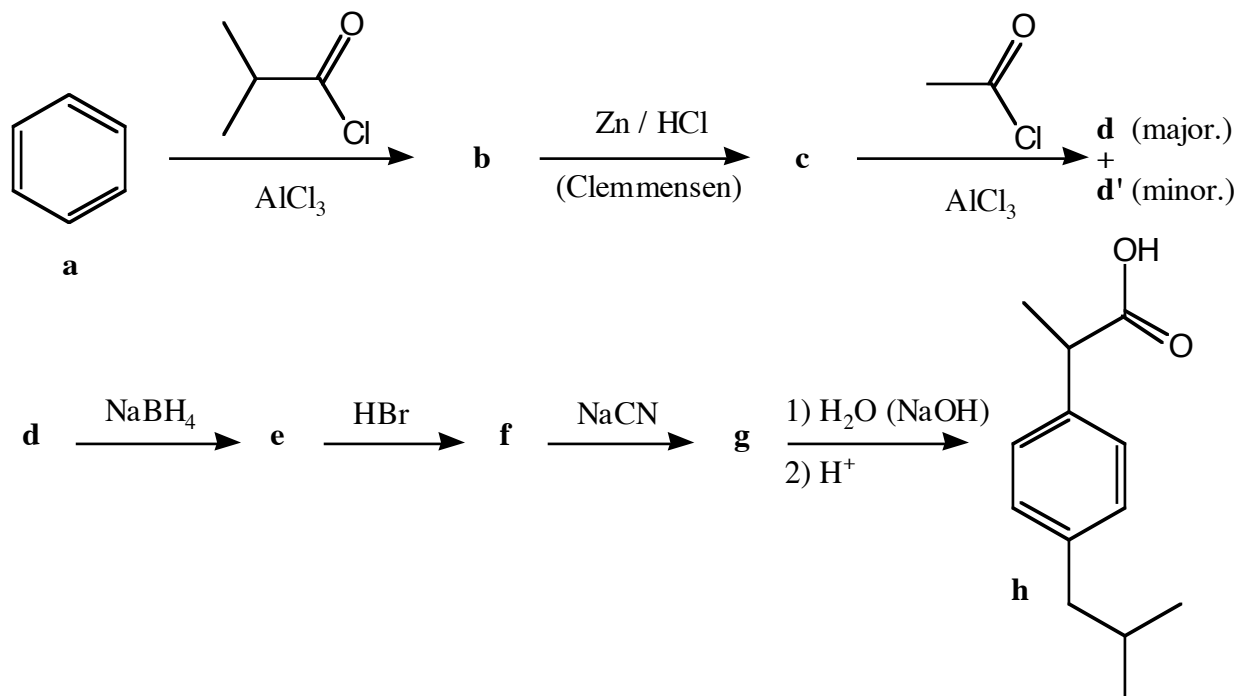
H qui est le produit normalement attendu dans cette réaction est coupé par l'ozone (hydrolyse en présence de poudre de zinc) en éthanal et en 3-hydroxybutanal.

I, produit à priori inattendu, est coupé dans les mêmes conditions en méthanal et en 3-hydroxy-2-méthylbutanal.

- 5) A l'aide des résultats de l'ozonolyse, retrouver la structure de **H** et **I**. Justifier votre résultat.
- 6) A l'aide du mécanisme de la réaction (en écrivant le magnésien de départ **G** sous sa forme carbanionique), expliquer la formation de **H** et de **I**.

Problème 3

L'ibuprofène **h** est un analgésique et un antipyrétique dont l'une des voies de synthèse au départ du benzène **a** est donnée ci-dessous :



- 1) Donner les formules des composés **b** à **g**.
- 2) Expliquer pourquoi le composé **d** est obtenu majoritairement lors de l'étape de transformation de **c**. Quel autre composé **d'** peut on attendre comme produit de cette réaction ?
- 3) L'ibuprofène **h** contient un atome de carbone asymétrique. Bien que seul l'énantiomère S possède des propriétés analgésiques et antipyrétiques, la plupart des médicaments commerciaux à base d'ibuprofène contiennent un mélange racémique.
 - a) Représenter l'énantiomère S (représentation spatiale).
 - b) Sachant que la transformation de **f** en **g** est une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$, indiquer quelle doit être la configuration absolue du carbone asymétrique dans **f** si l'on veut préparer uniquement le S-ibuprofène (justifier en précisant le mécanisme de la réaction).
- 4) La transformation de **f** en **g** ($\text{S}_{\text{N}}2$) peut être accompagnée du produit d'une réaction compétitive, **g'** (composé facilement polymérisable). Donner la formule de **g'** et indiquer de quel type de réaction il s'agit.

Question de cours

Elimination d'Hofmann : Quels produits obtient-on au départ de la propanamine ? Préciser les réactifs utilisés et le mécanisme de la réaction.

Université de Bourgogne - DEUG SV2 - Chimie Organique (C4) - Septembre 2001

N° Place

--	--	--

N° Anonymat

--	--	--	--	--	--	--	--

Note

--

FEUILLE “Réponses” - (Durée : 2 heures)

Problème 1

1	2	3	4	5
6	7	8		
		9		
Justification de la mobilité des H en α du C=O		Z-stilbène		

Problème 2

1) Classe de A :		Nom de A :	
2) B	C	D	
E	F	3) $E \rightarrow F$: stérosécificque ?	
Configuration de F :		4) $F \rightarrow G$: Conditions expérimentales ?	
5) H		I	
Justification :			
6) Mécanisme :			

Problème 3

1) b	c	d
e	f	g
2)		d'
3a) S-ibuprofène :	3b) Configuration de f : Mécanisme :	

4) g'	Type de réaction :
-------	--------------------

Question de cours

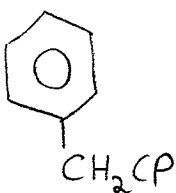
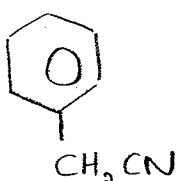
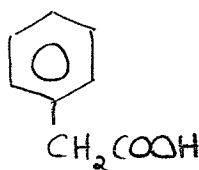
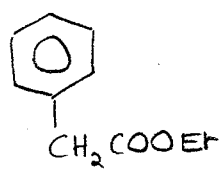
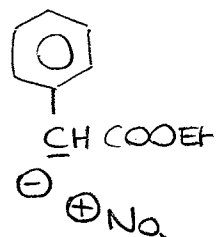
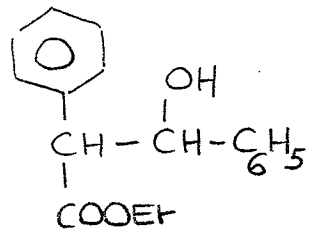
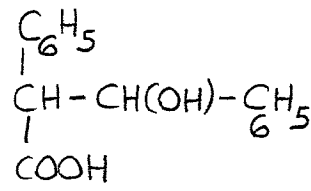
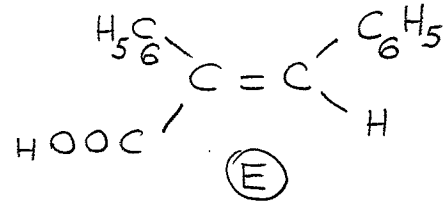
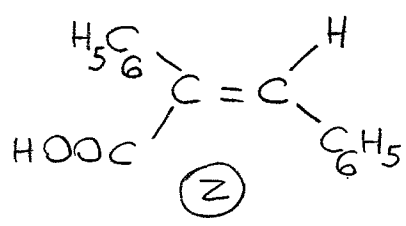
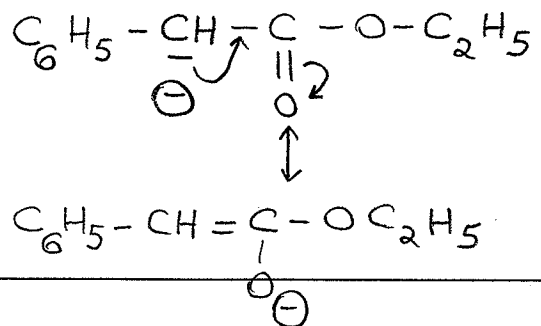
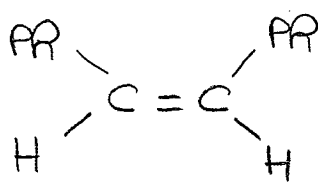
N° Place

N° Anonymat

Note

FEUILLE "Réponses" - (Durée : 2 heures)

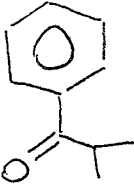
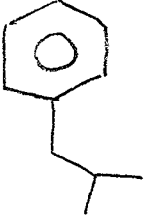
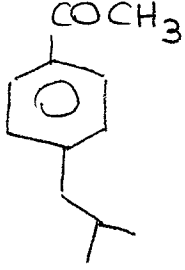
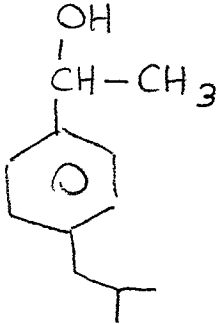
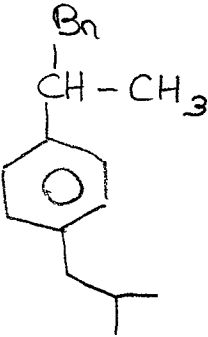
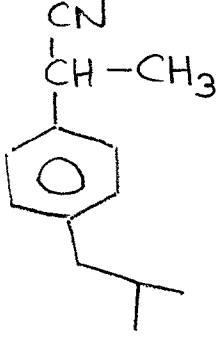
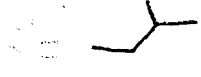
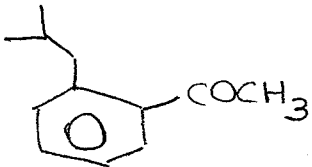
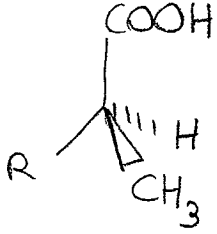
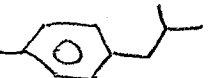
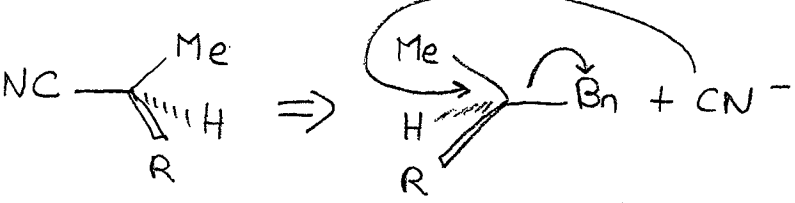
Problème 1

1 	2 	3 	4 	5 
6 	7 	8 		
9 				
Justification de la mobilité des H en α du C=O Carbanion stabilisé par mésomérie 		Z-stilbène 		

Problème 2

1) Classe de A : Alcyne vrai		Nom de A : 1-propyne	
2) B	C	D	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{Cl}^\ominus \text{Li}^\oplus$	m-butane $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	
E	F	3) E → F : OUI stéréospécifique ?	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	anti-addition H_2	
Configuration de F :		4) F → G : Conditions expérimentales ?	
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_2\text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $		$\text{Mg}, \text{Et}_2\text{O}$	
5) H	I		
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$		$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}-\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	
Justification :			
$ \textcircled{\text{H}} \xrightarrow[2) \text{Zn}, \text{H}^+]{1) \text{O}_3} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \end{array} $			
$ \textcircled{\text{I}} \xrightarrow[2) \text{Zn}, \text{H}^+]{1) \text{O}_3} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $			
6) Mécanisme :			
$ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^\ominus \longleftrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}^\ominus-\text{CH}=\text{CH}_2 $ $\downarrow 1) \text{CH}_3\text{CHO}; 2) \text{H}_2\text{O}$ $\textcircled{\text{H}}$ $\downarrow 1) \text{CH}_3\text{CHO}; 2) \text{H}_2\text{O}$ $\textcircled{\text{I}}$			

Problème 3

1) b 	c  passa majoritaire	d 
e 	f 	g 
2)  = gpt o, p orienteur ⇒ produit majoritaire = encombrement stérique minimum		d' 
3a) S-ibuprofène :  R = 	3b) Configuration de f : R Mécanisme :  Attaque CN^- synchrone avec départ t-BuO^- Trans addition Inversion de configuration du carbone	

4) g'

Type de réaction : $P \rightarrow g'$



E_2

Question de cours