**Université de Bourgogne** **Jeudi 4 septembre 2003**

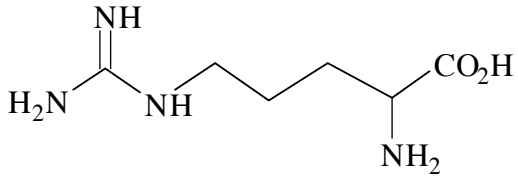
# Deug Sciences de la Vie - SV2 module C4

## Examen de Chimie Organique

L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est interdite (les temps sont donnés à titre indicatif).

### I) (20 mn) Acidité des molécules organiques :

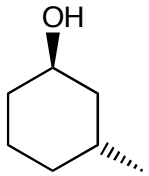
L'arginine est un acide α-aminé naturel porteur de trois groupements acido basiques.

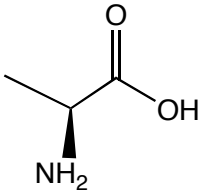



a) Donner les trois couples acide base.
b) Attribuer les valeurs de pKa 1,8 , 9 et 13,2 aux différents groupements fonctionnels et justifier les réponses en discutant des stabilités relatives des acides ou des bases conjuguées.

### II) (20 mn) Nomenclature :

1) Donner le nom systématique selon l'IUPAC des composés suivants, en précisant la configuration absolue s'il y a lieu :

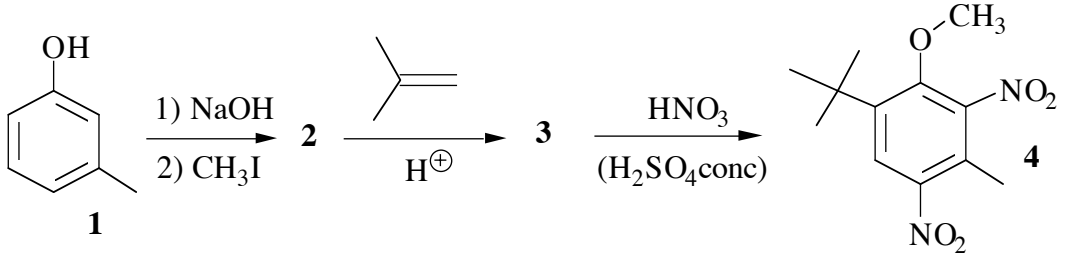



2) Donner la formule semi-développée des molécules suivantes :
- (R)-4-phénylcyclohexène
- (E)-3,7-diméthylocta-2,6-dién-1-ol

### III) (25 mn) Synthèse organique A :

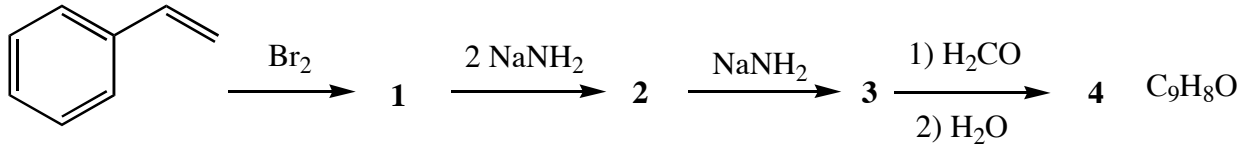
La synthèse du 6-*tert*-butyl-1-méthoxy-3-méthyl-2,4-dinitrobenzène **4** (dit "musc Ambrette"), est réalisée à partir du métacrésol **1**, selon la suite de réactions :




Donner la structure des composés intermédiaires **2** et **3**, et expliquer leur formation. Préciser s'il s'agit de réactions de substitution nucléophile, électrophile ou autre.

**IV)** (20 mn) **Synthèse organique B :**

Indiquer et justifier les produits formés au cours de cette suite de réactions.

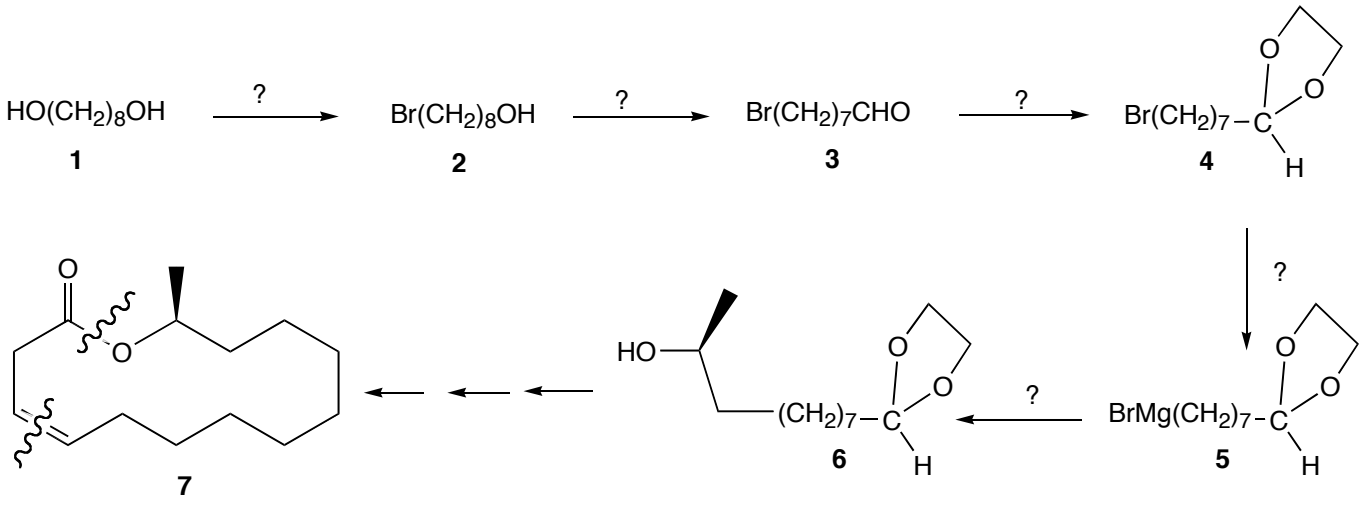



**V)** (15 mn) **Synthèse organique C :**

Un composé éthylénique **1** donne, par ozonolyse puis hydrolyse, uniquement de la butanone. Soumis à l'addition de $Br_2$, **1** fournit un produit achiral.
1) Sachant que l'addition du dibrome se fait avec une stéréochimie trans, donner la formule semi-développée de l'alcène initial en précisant sa stéréochimie. Justifier votre réponse.
2) Lorsque l'addition de dibrome est réalisée en présence de NaI, deux produits se forment. Quels sont les produits obtenus ? Justifier.

**VI)** (20 mn) **Synthèse organique D :**

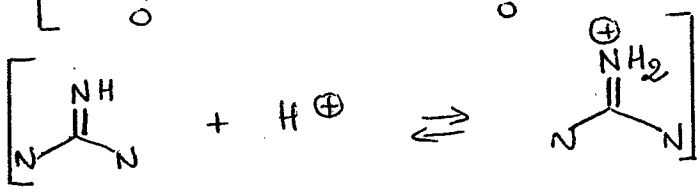
La macrolactone **7** est isolée de la résine de galbanum et possède une odeur très recherchée en parfumerie. Sa synthèse à partir du octane-1,8-diol **1**, est partiellement décrite ci-dessous. Proposer le(s) réactif(s) pour chacune des étapes menant de **1** à **6**.



# SV2 - module C4 -
# Corrigé Epreuve du 4 Septembre 2003

(3)

I) a) $\left[ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \rightleftharpoons R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus} + H^{\oplus} \right]$ pKa = 1,8

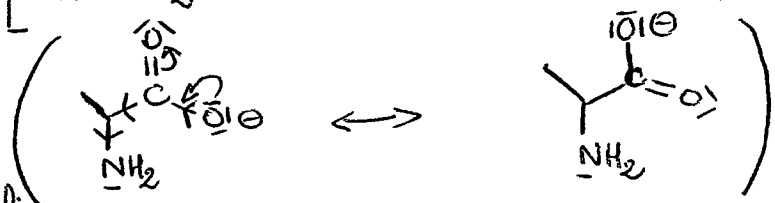


pKa = 13,2

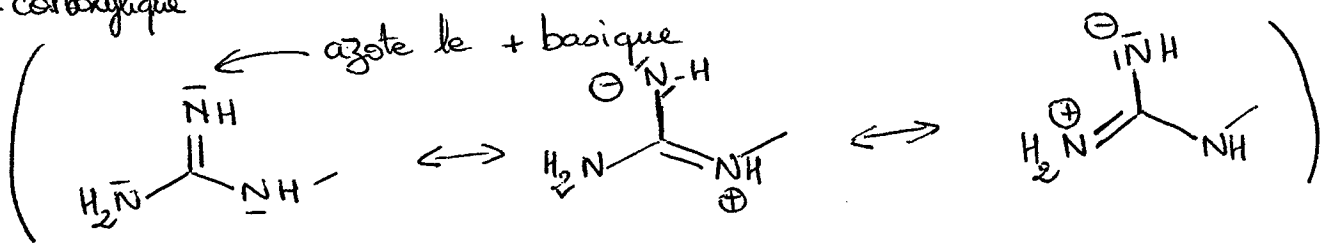
(1,5 couple)

(1,5 valeurs PKa) $\left[ R'-NH_2 + H^{\oplus} \rightleftharpoons R'-\overset{\oplus}{N}H_3 \right]$ pKa = 9

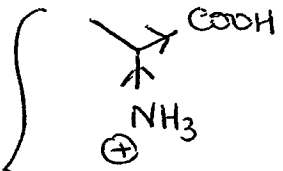
b) pKa le ⊕ faible ⇒ a. carboxylique



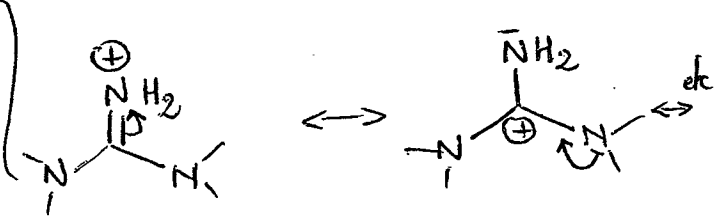
Stabilisé par résonance - effet "-I" de $NH_2$



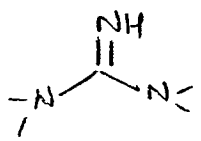
← azote le + basique



effet "-I" du groupe COOH destabilise l'acide



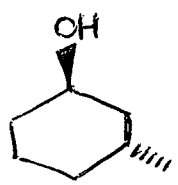
etc Effet mésomère stabilise l'acide et la charge ⊕ formée



est une base plus forte que $-NH_2$ donc on attribue à ce couple le pKa le plus élevé.

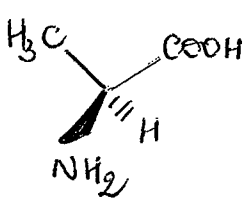
---

II) (4) 1)



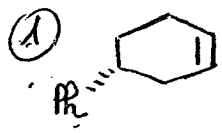
(1R, 3R)-3-méthylcyclohexanol

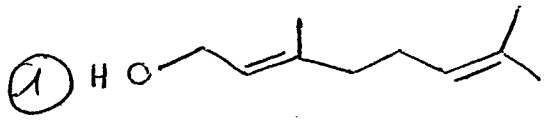
(1)

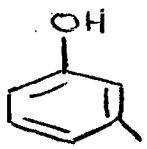


(1)

acide (2S)-2-aminopropanoïque

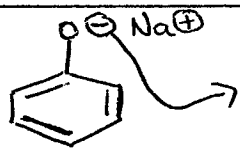
2) (1) 

(1) 

III) (5) 

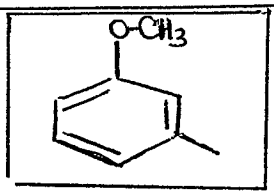
1

$NaOH$ $(-H_2O)$ → réaction acide-base

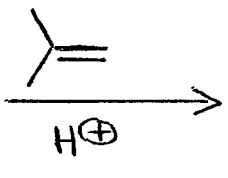


$SN$

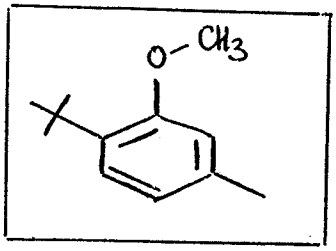
(1) meca



2 (1)



$H^\oplus$



(1)

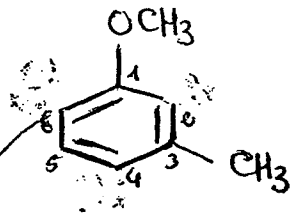
$SE_{aromatique}$

3

Explication de la formation de 3 :

carbocation le ⊕ stable

(2) meca et explication

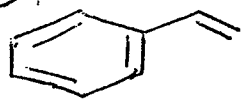


- $OCH_3$ : gpe activant, oriente en ortho et para
- $CH_3$ : gpe activant " " "

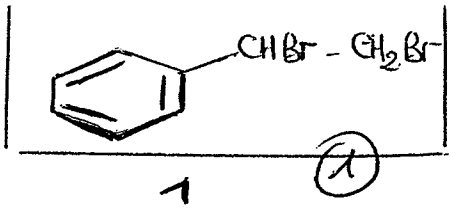
Parmi les 3 positions substituables (2, 4, 6), celle qui sera privilégiée sera celle sur le C6, en α de celui qui porte le groupe méthoxy. car c'est le site le - encombré.

$CH_3 > O-CH_3$

IV (4)

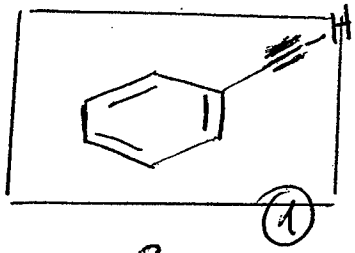


$Br_2$ → addition



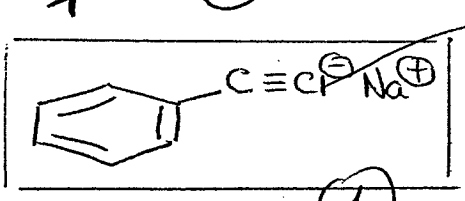

1 (1)

$2\ NaNH_2$ → Elimination

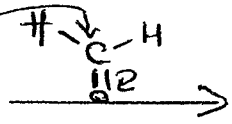


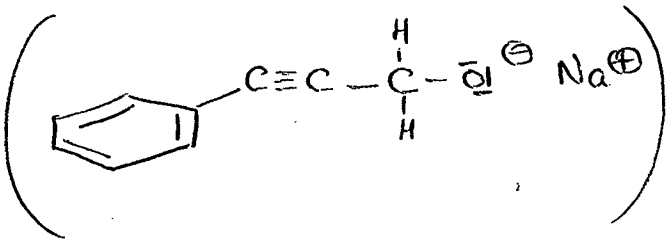
2 (1)

$NaNH_2$ ($-NH_3$) → acide - base

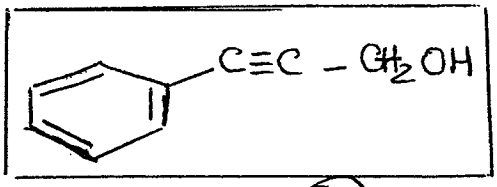



3 (1)






$H_2O$ →




4 (1)

---

V

(4) 1 composé éthylénique $\xrightarrow[H_2O]{O_3}$ $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

Résultat ozonolyse ⇒ 1 est symétrique :

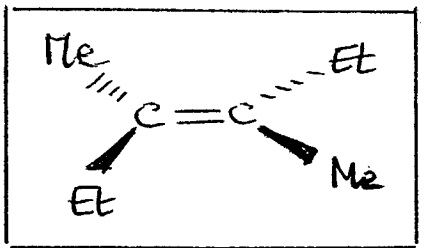
$H_3C - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - CH_3$ (Z,E)

↓ $Br_2$

produit achiral

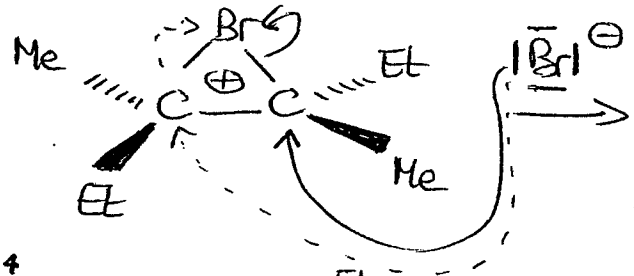
résultat de l'addition de dibrome ⇒ 1 est le stéréoisomère de configuration E

1)

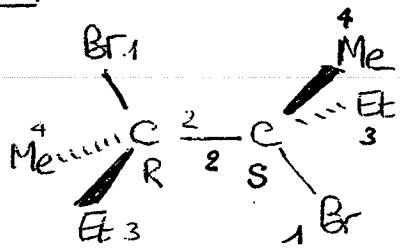



1

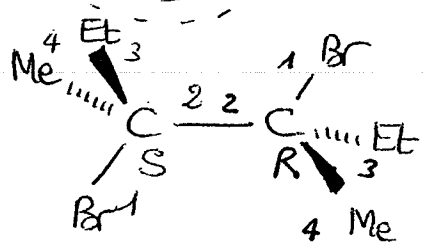
$Br_2$ →



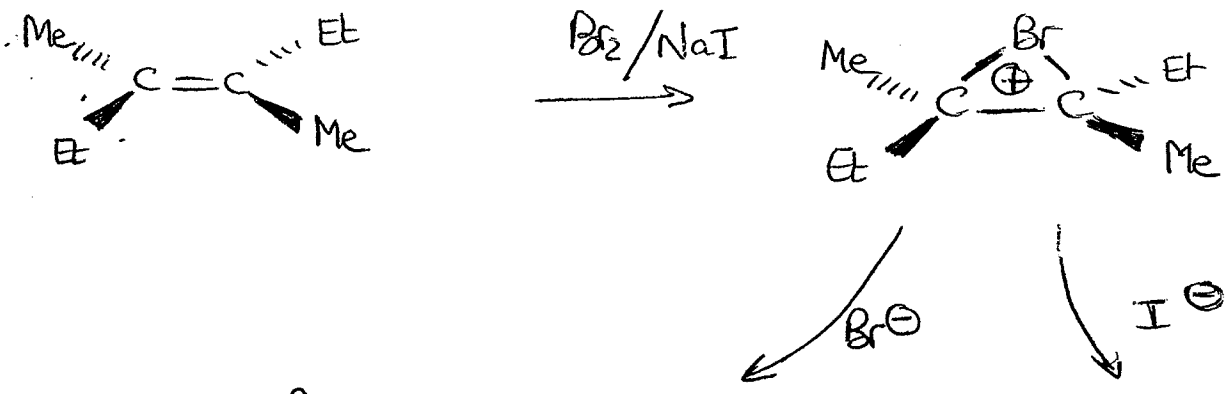

2)



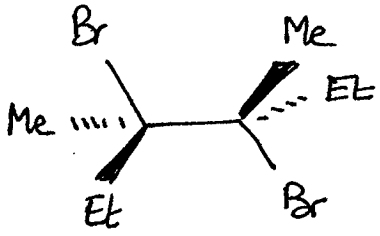

≡



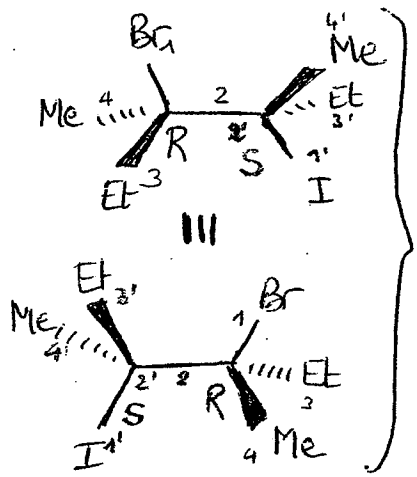

1 produit : forme méso (achiral)




(2)




(R,S)




---

**VI**

(5)

étape 1 : $PBr_3$ (1)

étape 2 : $CrO_3$ / pyridine (1)

étape 3 : , $H^\oplus$ (1)

étape 4 : Mg, $Et_2O$ (1)

étape 5 : 1°) 2°) $H_2O$ (1)