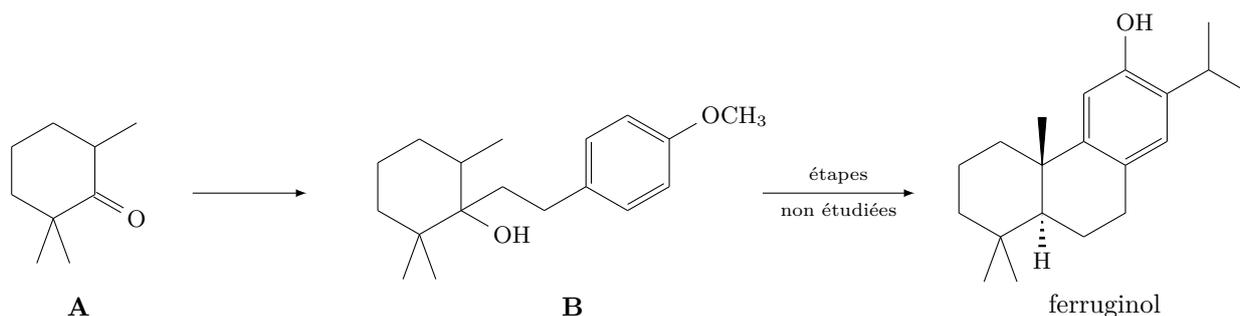


Devoir en temps libre n° 29

Synthèse du ferruginol

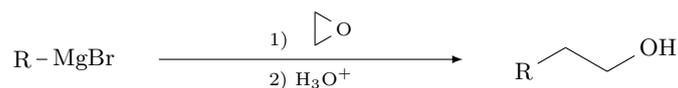
Le ferruginol est une molécule extraite des feuilles de séquoia à feuille d'if *Sequoia sempervirens*, qui est envisagée comme principe actif contre certains types de cancers. Il s'agit d'un diterpène, de la famille des abiétones, dont la structure est donnée ci-contre.

Le ferruginol peut être formé en plusieurs étapes (non étudiées) à partir de **B**, dont on souhaite proposer des voies de synthèse à partir de la cyclohexanone **A**.

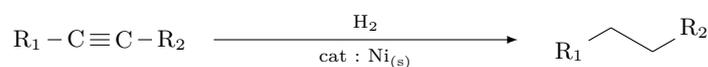


1. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A** en utilisant un alcyne qu'on précisera. Écrire le mécanisme et préciser les conditions expérimentales à respecter.
2. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A** en utilisant un organomagnésien **C** qu'on précisera. Préciser les conditions expérimentales à respecter.
3. Proposer une synthèse en plusieurs étapes de **C** à partir du 1-bromo-4-méthoxybenzène. Préciser les conditions expérimentales pour chaque étape. On suppose que les produits sont purifiés à l'issue de chacune d'elle.

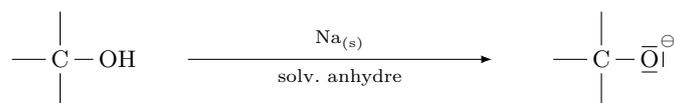
Réactions des organomagnésiens



Réactions des alcynes



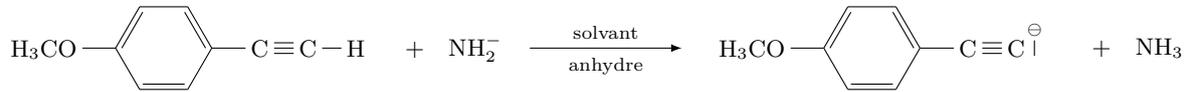
Réactions des alcools



Corrigé du devoir en temps libre n° 29

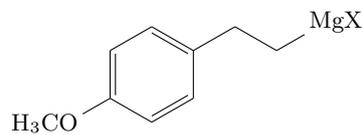
éléments de correction

1. On prépare, en milieu aprotique anhydre, un ion alcynure par action d'une base forte comme l'ion amidure NH_2^- sur l'alcyne adéquat.



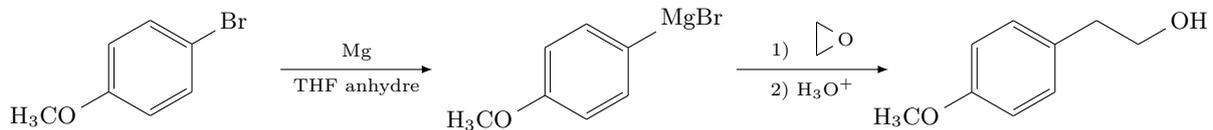
On fait ensuite réagir cet alcynure sur **A**, toujours en milieu aprotique anhydre, suivi d'un traitement hydrique. L'alcyne obtenu est ensuite traité par du dihydrogène en présence d'un catalyseur de nickel.

2. Il faut faire réagir **A** en milieu aprotique anhydre sur l'organomagnésien ci-dessous (avec X un chlore ou un brome), puis effectuer un traitement hydrique.



3. Entre le 1-bromo-4-méthoxybenzène et **C**, la chaîne carbonée est augmentée de deux atomes de carbone, et est fonctionnalisée sur le carbone terminal. En considérant les réactions proposées, on peut alors envisager le schéma de synthèse suivant.

L'étape 1 est l'allongement de la chaîne carbonée par réaction entre un organomagnésien et l'oxirane.



L'étape 2 est la conversion de l'alcool en chloroalcane, ce qui permet la synthèse de l'organomagnésien **C**.

