

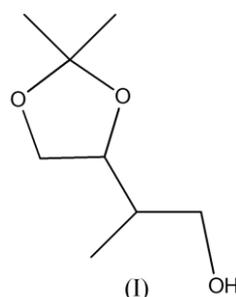
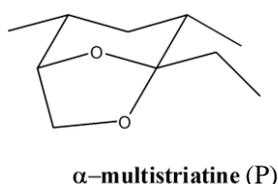
Synthèse d'une phéromone

Question simple :

- Donner le bilan, le mécanisme et les conditions opératoires de l'hydrolyse d'un acétal.

Question ouverte :

Avec l'aide des documents fournis proposer une méthode de synthèse de l' α -multistriatine, phéromone du scolyte de l'orme.



La synthèse sera effectuée à partir du but-2-yne-1,4-diol (1) avec une première étape pour passer de (1) au but-2-ène-1,4-diol qui sera ensuite transformé en composé (A) dont la structure et la méthode d'obtention sont à préciser.

On expliquera ensuite la transformation de (A), en milieu acide, en composé intermédiaire (I) puis on proposera une succession d'étapes pour parvenir à la phéromone (P).

Document 1 :

	T_{Fusion} (°C)	$T_{Ebullition}$ (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
(Z) but-2-ène-1,4-diol	7	146 (sous P atm)	88,106
(E) but-2-ène-1,4-diol	25	131,5 (sous P=12 mmHg)	88,106

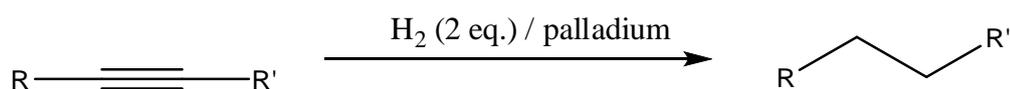
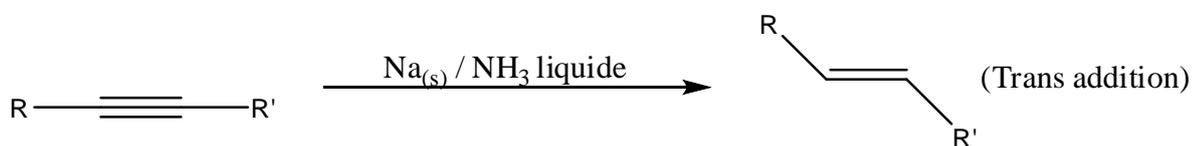
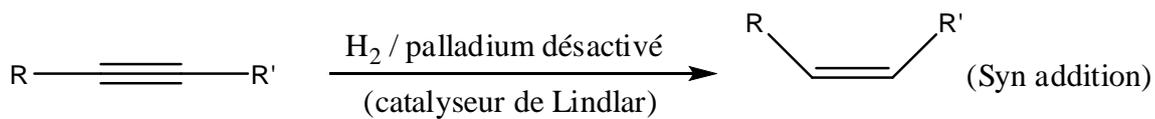
Document 2 : données RMN du proton pour le composé (A) :

Singulet intégrant pour 6H

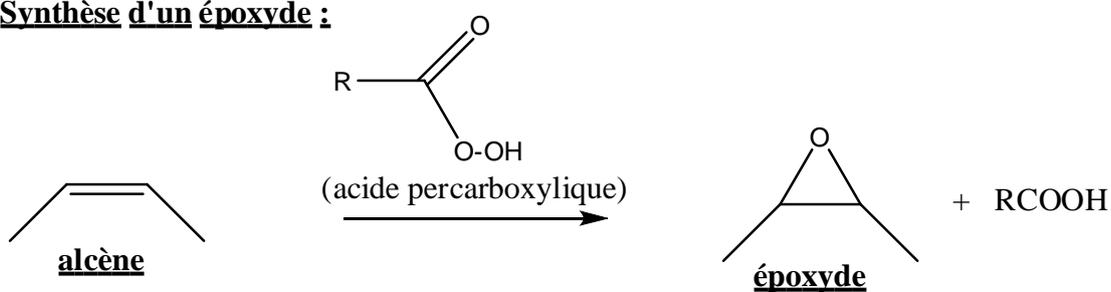
Doublet intégrant pour 4H

Triplet intégrant pour 2H

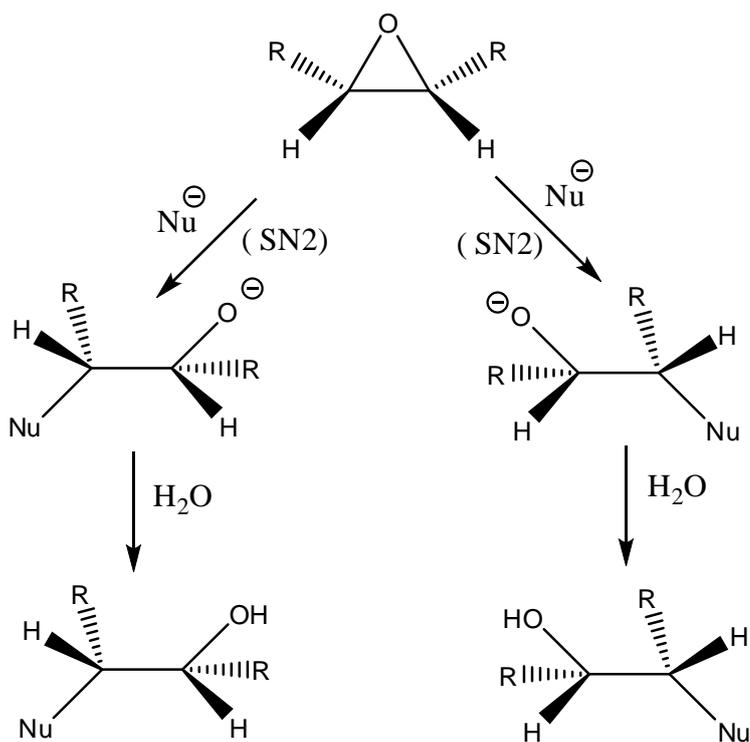
Méthodes d'hydrogénation des alcynes :



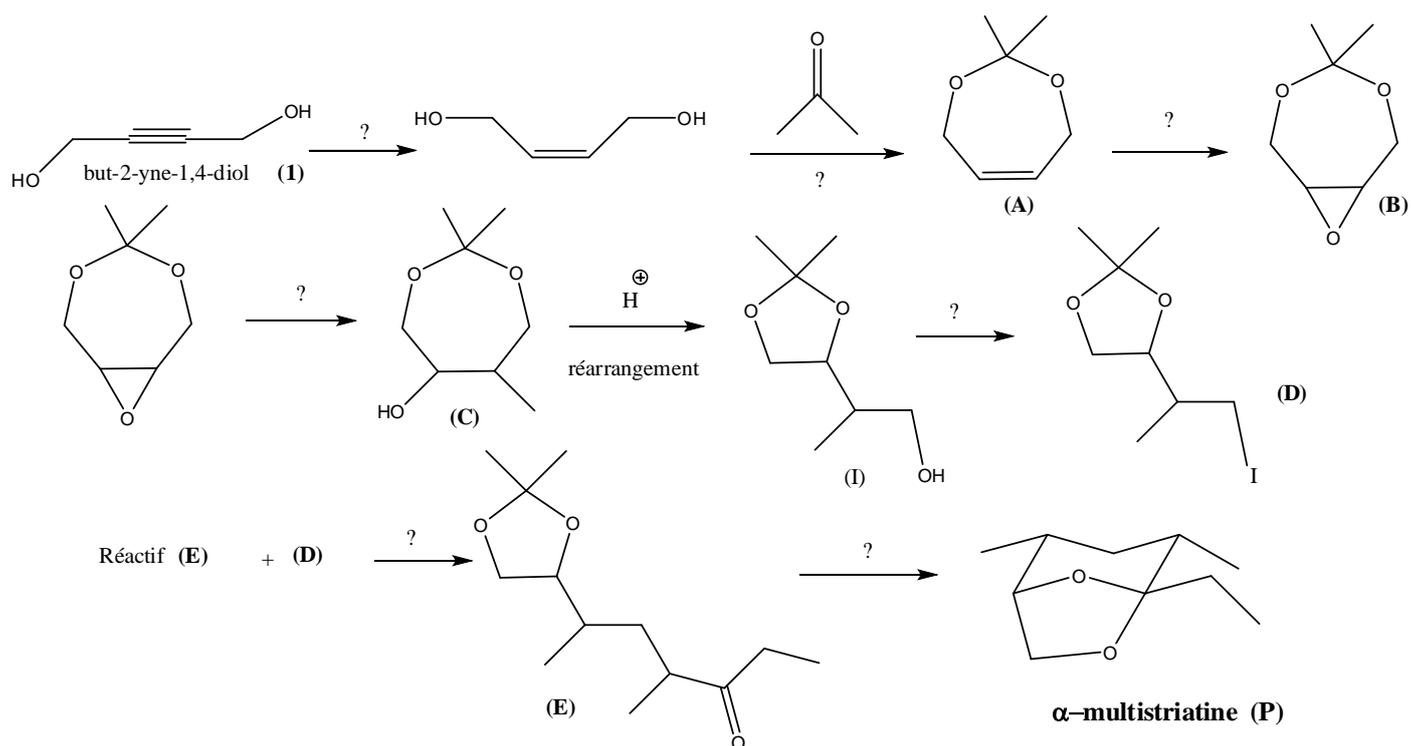
Synthèse d'un époxyde :



Ouverture d'un époxyde par action d'un nucléophile en milieu basique suivie d'une hydrolyse :



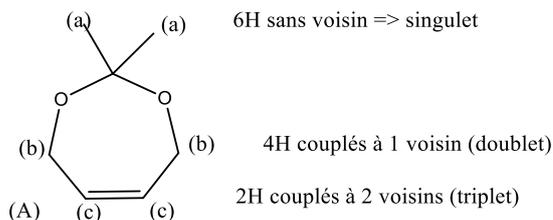
Document annexe : Les étapes de la synthèse de l' α -multistriatine.



Corrigé : synthèse d'une phéromone

Le document supplémentaire est fourni en cours d'exposé lorsque le candidat ne parvient plus à avancer en autonomie.

Les données RMN permettent d'identifier (A) :



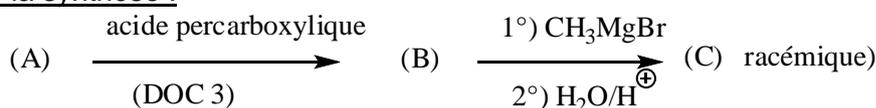
(A) est l'acétal de la propanone avec le but-2-ène-1,4-diol de configuration (Z) car la formation de l'acétal est impossible avec le stéréoisomère (E).

Passage de (1) au (Z) but-2-ène-1,4-diol en utilisant H_2/Pd de Lindlar désactivé d'après le document 3.

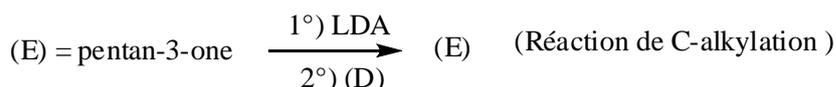
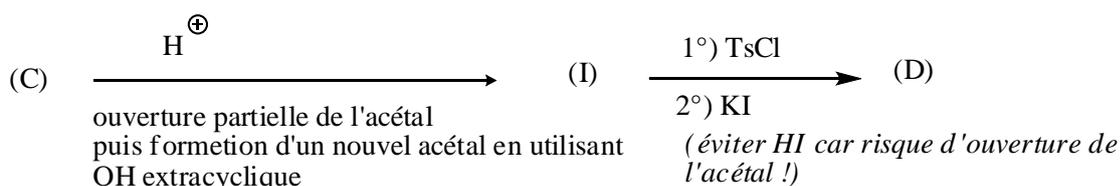
Questions supplémentaires : interprétation des données physiques du document 1. :

possibilité de liaisons H intra moléculaires dans le stéréoisomère (Z). Point d'ébullition du stéréoisomère € très élevé sous P_{atm} => Donnée à basse pression.

Suite de la synthèse :

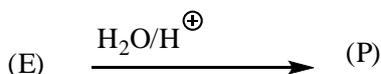


Discuter la stéréochimie de l'action de l'organomagnésien sur (B) (équivalent à une addition de type anti)

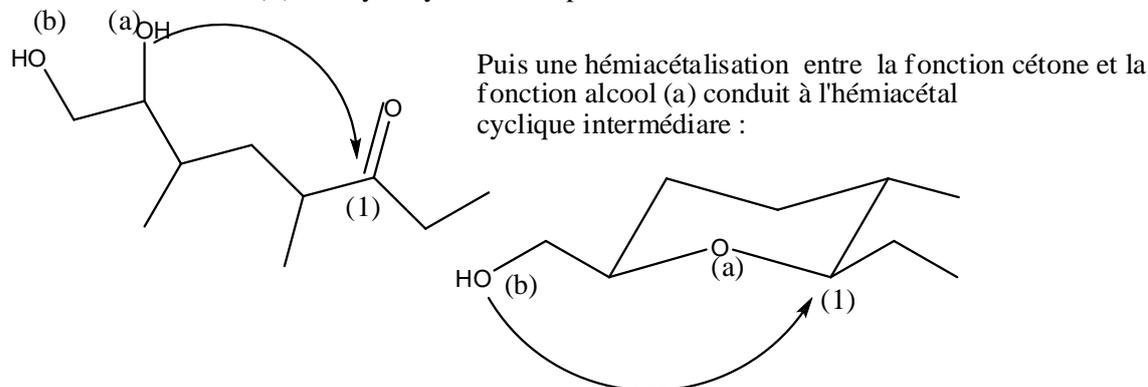


Question supplémentaire : précautions lors de la réaction ?

Il faut verser goutte à goutte (E) dans la solution de LDA, sinon la cétylisation de (E) va se produire. Il faut ensuite ajouter (D) à la solution du carbanion de (E). Mécanisme SN_2



La fonction acétal de (E) est hydrolysée en composé :



Puis l'attaque nucléophile de la deuxième fonction alcool (b) sur le carbone de l'hémicétyl conduit à la phéromone (P) selon un mécanisme d'acétylisation en milieu acide.