

Gingembre

Question simple

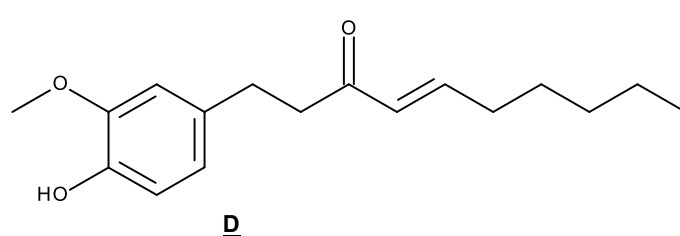
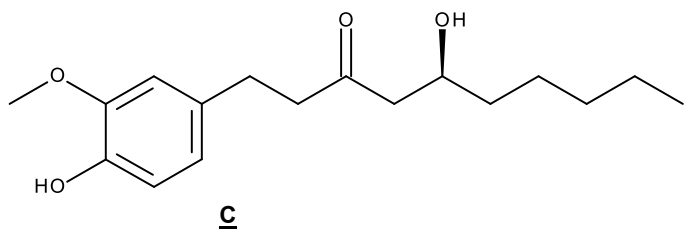
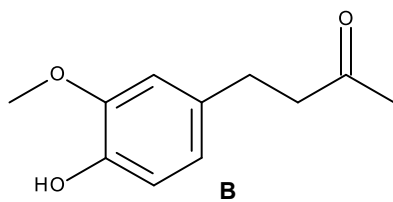
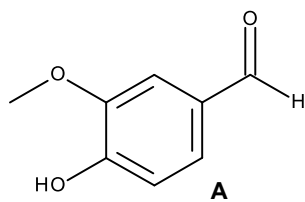
Crotonisation : déshydratation d'un aldol (cétol), mécanisme limite, régiosélectivité, stéréosélectivité

Question ouverte

Le gingembre frais contient, parmi ses composés actifs, principalement des gingérols. Les gingérols sont particulièrement instables et se dégradent au cours du temps en zingérone (lorsque soumis à la chaleur) ou en shogaols dans le rhizome.

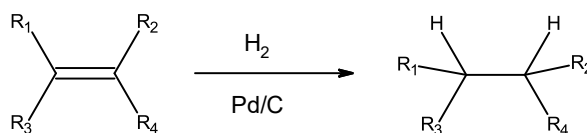


On dispose de vanilline (**A**), de propanone et d'hexanal comme seules molécules organiques (outre les solvants organiques usuels).

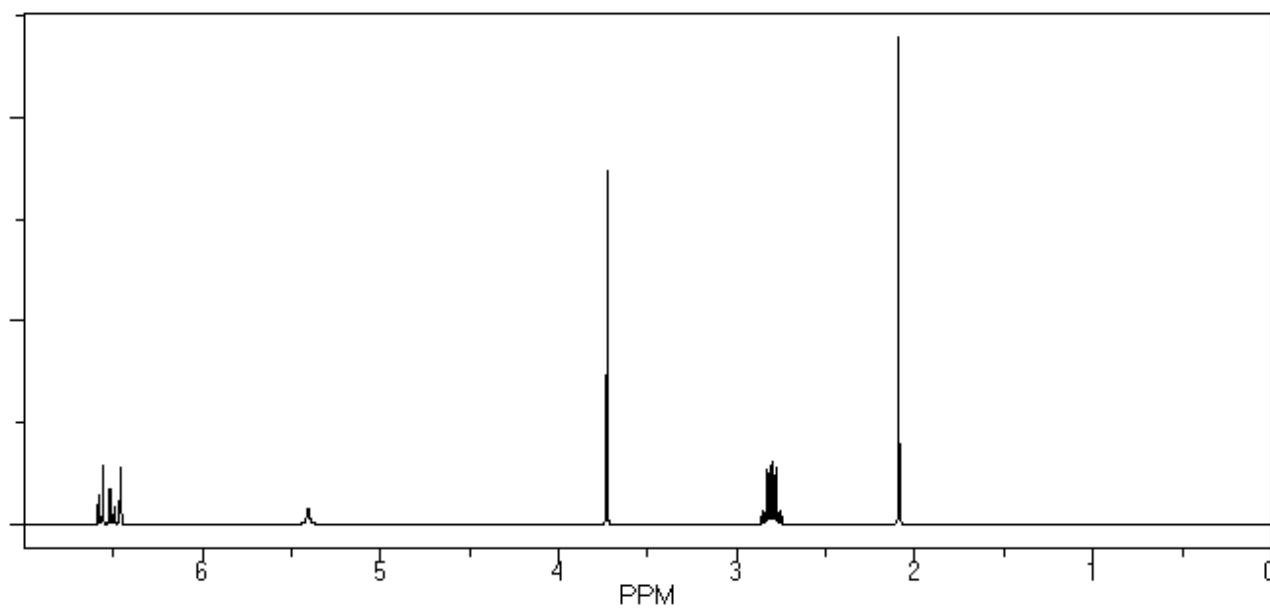


1. Proposer une voie de synthèse de la zingérone (**B**), du [6]-gingérol (**C**) et du [6]-shogaol (**D**)
2. Attribuer, en justifiant, les signaux du spectre RMN du ^1H de la zingérone **B**.
3. Après extraction, proposer une méthode de dosage de la zingérone

Document 1 : Hydrogénation catalytique d'un dérivé éthylénique



Document 2 : Spectre RMN ^1H de la zingérone



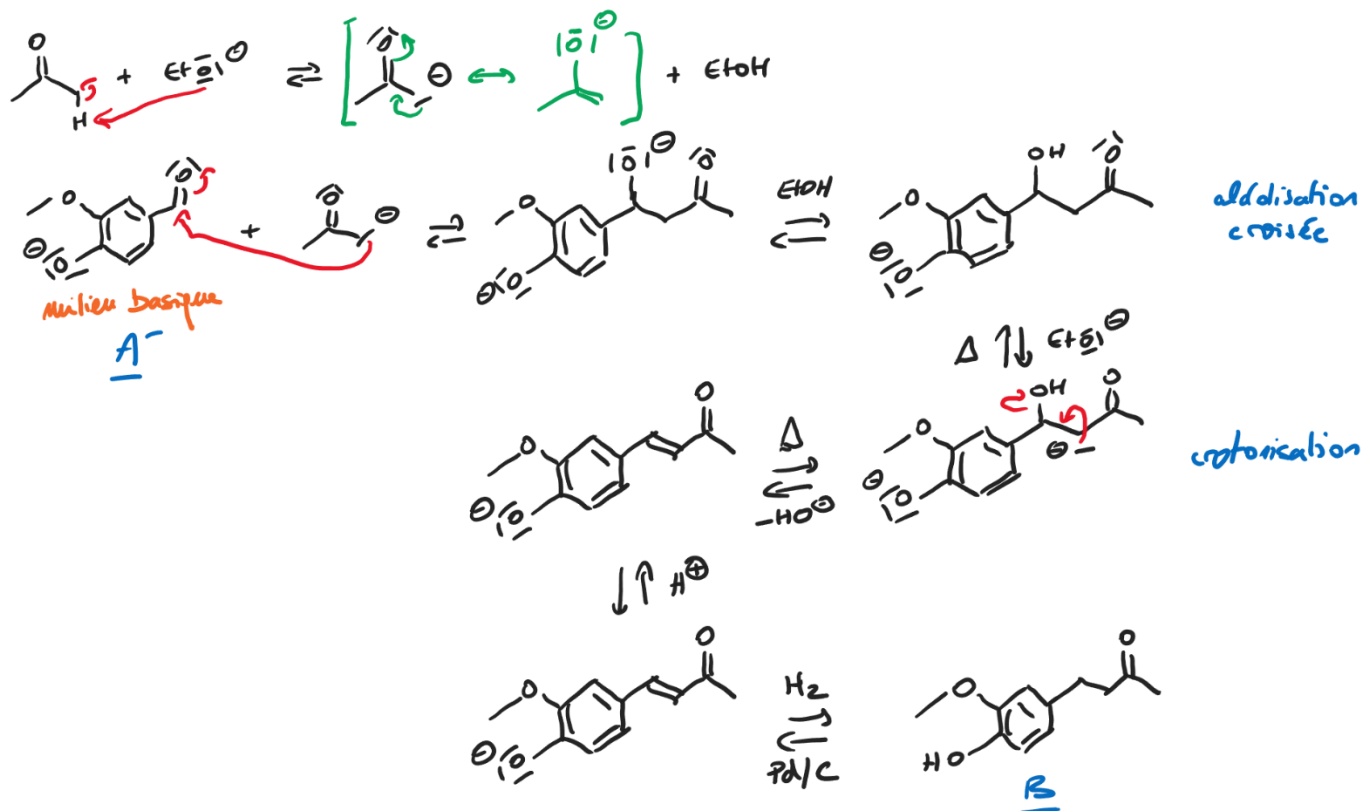
Gingembre : correction

Question simple

Voir cours

Question ouverte

1. Voie de synthèse possible de la zingérone à partir de la vanilline et de la propanone :
(pas nécessaire de redonner le mécanisme détaillé car donné en question simple)

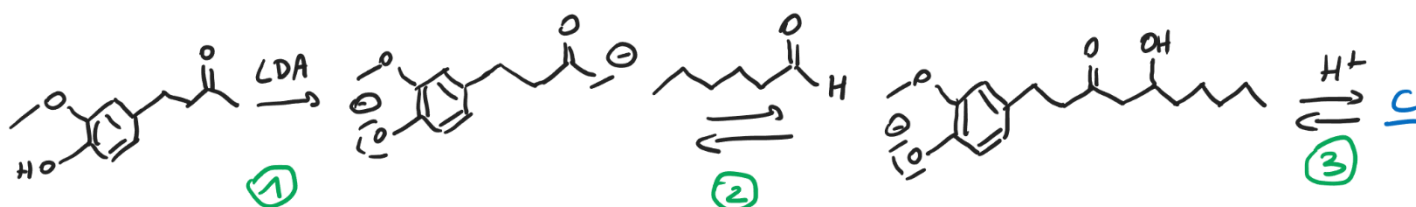


Remarques (questions possibles) :

- étape de protection non nécessaire
- on peut prendre la précaution d'obtenir quantitativement le carbanion issu de la propanone même si le sous-produit issu de l'auto-cétolisation est minoritaire, la fonction aldéhyde étant plus réactive
- l'aldéhyde n'est pas énolisable donc l'auto-aldolisation est impossible

Voie de synthèse possible du [6]-gingérol à partir de la zingérone et de l'hexanal :

Aldolisation croisée :

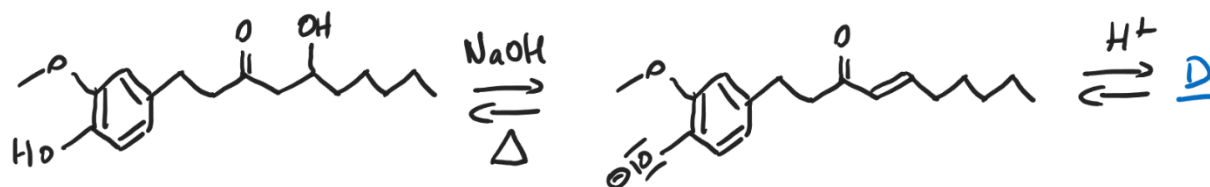


Remarques (questions possibles) :

- étape 1 : pour former le carbanion désiré (voir question simple), il faut travailler avec une base forte encombrée type LDA et à froid (contrôle cinétique)
- étape 2 : pour éviter l'auto-aldolisation, il faut que l'étape 1 soit quantitative et ajouter goutte-à-goutte l'hexanal
- étape 3 : pour éviter la déshydratation acido-catalysée de la fonction alcool, il faut travailler avec un acide faible, par exemple CH₃COOH, qui permet de repasser à la fonction phénol quantitativement

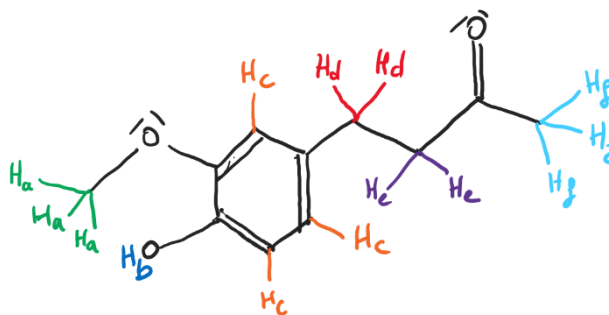
Voie de synthèse possible du [6]-shogaol :

Crotonisation :



Remarque (question possible) : Une déshydratation acido-catalysée de la fonction alcool en chauffant mène aussi majoritairement au composé désiré

2. Attribution des signaux RMN :



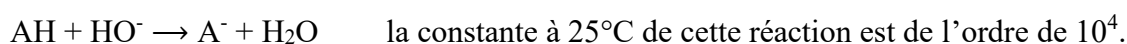
$\delta(\text{ppm})$	Intégration	Multiplicité	Attribution
$\approx 2,1$	3H	s	3 protons H _f Couplés à aucun autre proton
$\approx 3,7$	3H	s	3 protons H _a (plus déblindés que les protons H _a , car proche de O) Couplés à aucun autre proton
$\approx 2,7$	4H	m	2 protons H _d Couplés aux deux protons H _e 2 protons H _e Couplés aux deux protons H _d Donc 2 signaux : intégration 2H, d
$\approx 6,5$	3H		3 protons H _c non équivalents

Remarque : le proton H_b n'est pas visible sur ce spectre RMN

3. Dosage de la zingérone

Rappel : $\text{pK}_a(\text{PhOH/PhO}^-) \approx 10$. Question possible sur la raison de la valeur basse de ce pKa par rapport à celui du couple ROH/RO⁻, où R est un groupement alkyl.

La zingérone (AH) possède donc un proton acide, le proton H_b. On peut donc proposer un titrage acido-basique par une solution d'hydroxyde de sodium :



A partir d'un titrage pH-métrique ou colorimétrique, on en déduira la quantité de AH dans un échantillon. Question possible sur ces titrages.

Remarques (questions possibles) :

- il faudra probablement effectuer ce titrage dans un mélange eau/éthanol pour pouvoir solubiliser la zingérone.
- on pourra aussi proposer un dosage par étalonnage UV-visible, la zingérone absorbant sûrement fortement dans le proche UV dû à la présence de son noyau aromatique.