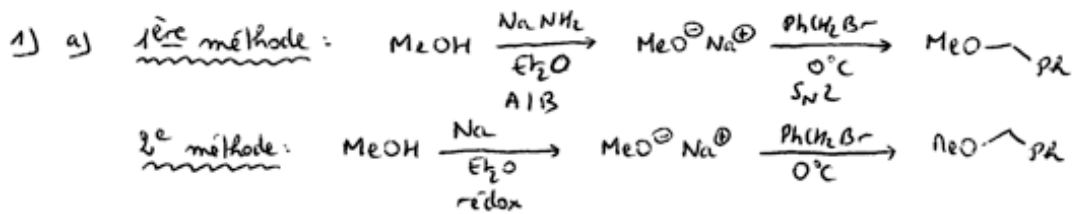
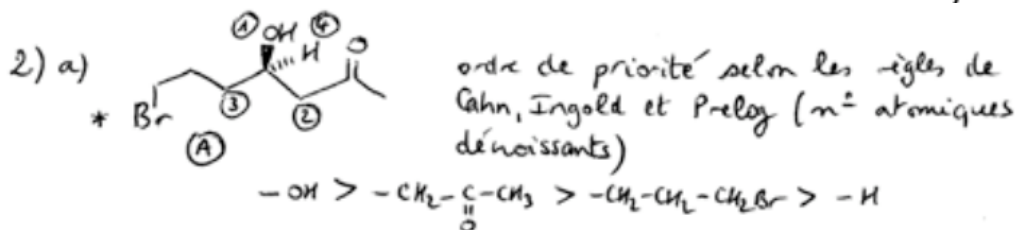
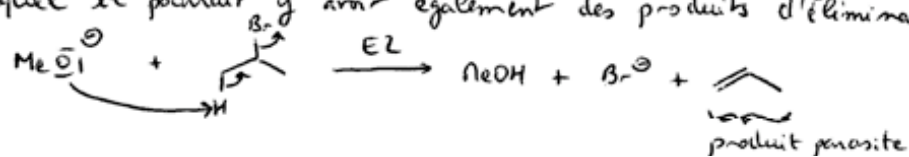
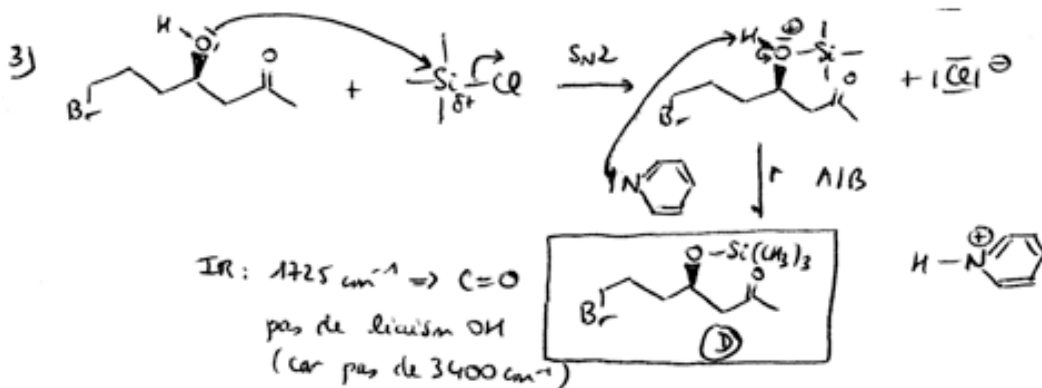
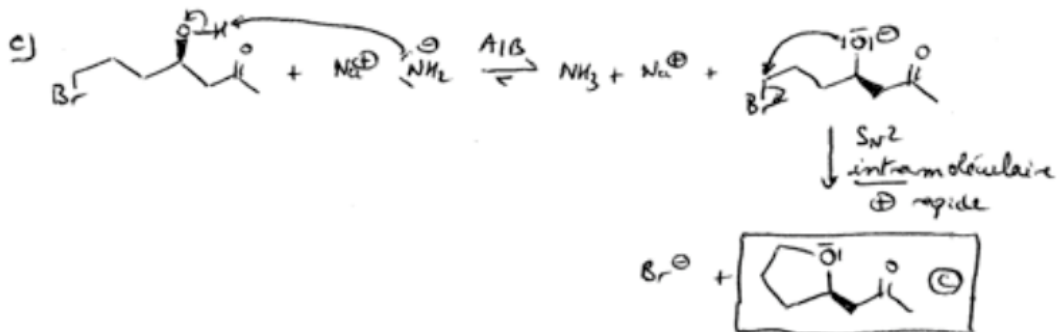
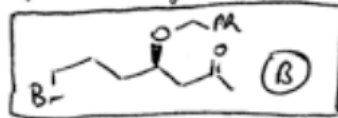


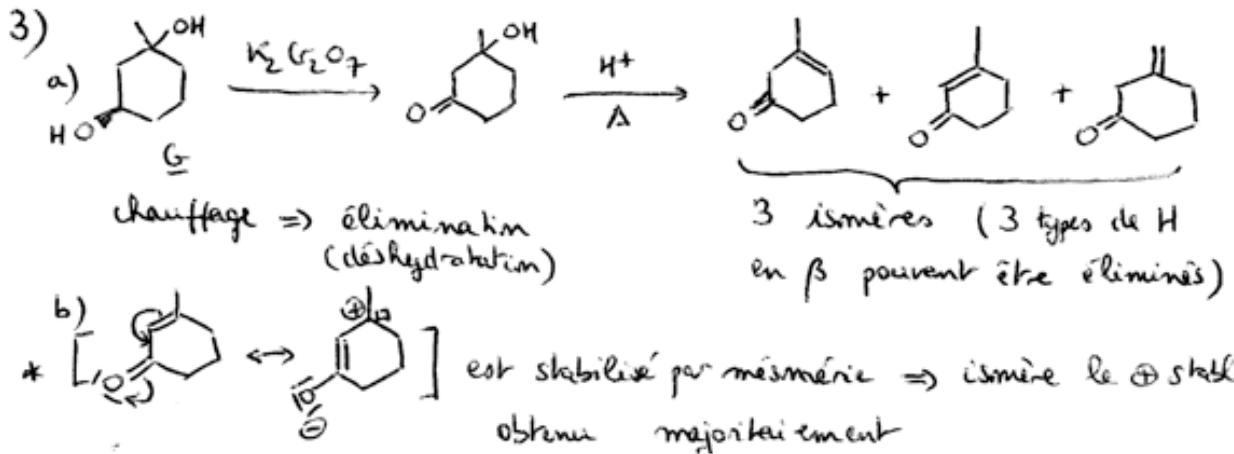
DL n°1 : CORRIGÉ**Problème 1 : Chimie organique (inédit)****I. Synthèse organique**

- b). Le bromure de benzyle est 1 dérivé bromé primaire $\Rightarrow$ la $\text{S}_\text{N}2$ est $\oplus$ rapide que dans le cas du 2-bromopropène (liaire donc encombré)
- PhCH_2Br ne possède pas de H en β , contrairement au 2-bromopropène pour lequel il pourrait y avoir également des produits d'élimination

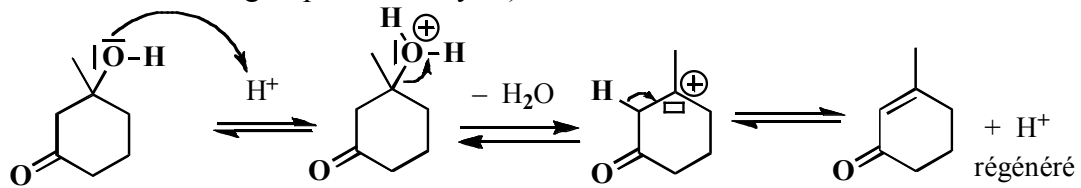


- * Après protection (sans changer la stéréochimie du C^* qui ne subit pas la $\text{S}_\text{N}2$) :

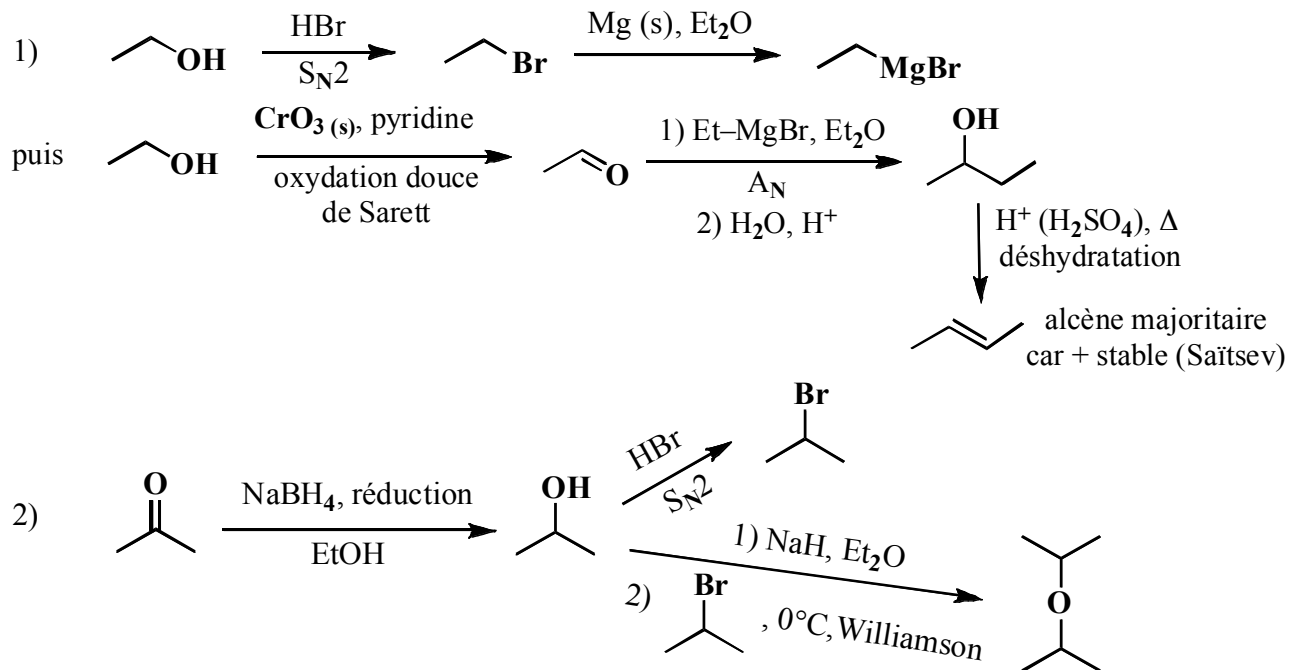




* mécanisme : de type E1, car le carbocation intermédiaire est tertiaire (stabilisé par 3 effets inductifs donneurs + I de 3 groupements alkyles)



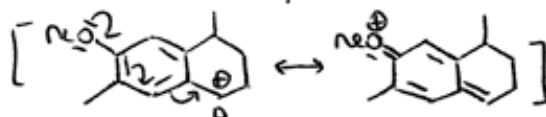
II. Rétrosynthèses (oral CCP, classique)



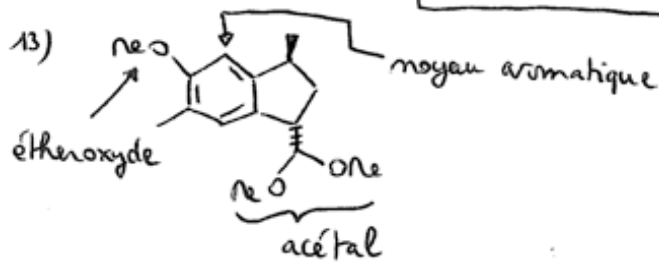
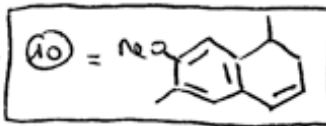
Problème 2 : Synthèse du ($\pm$)-mutisianthol (CCP 2006)

11) Réduction de la cétone par LiAlH_4 dans Et_2O , suivie d'une hydrolyse acide.

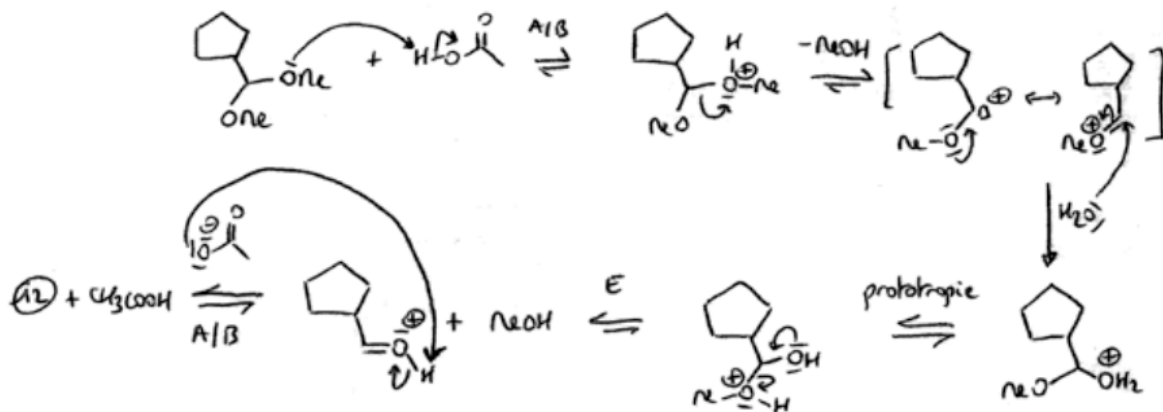
12) $\text{9} \rightarrow \text{10}$ est 1 déshydratation, selon un mécanisme E1 car le carbocation est stabilisé par mésomérie :



on obtient l'alcène



14) mécanisme d'hydrolyse acide (AcOH) de l'acétal (simplifié):



Problème 3 : Détermination structurale (d'après E3A)

2)
$$NI_{(A)} = \frac{12 \times 2 + 2 - 14}{2} = 6 \geq 4 \Rightarrow \text{cycle aromatique possible, confirmé par les spectres :}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{RMN : H aromatique vers 7-8 ppm} \\ \text{IR : } \nu_{C=C} \text{ Aromatique } \approx 1500 \text{ et } 1600 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

3)
$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{C=O} \approx 1710 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \text{liaison particulière : C=O} \\ \nu_{C=C} \approx 1620 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \text{C=C d'alcène a priori} \end{array} \right.$$

* $\delta = 0 \text{ ppm}$ correspond au signal du proton du tétraméthylsilane TMS, utilisé comme référence.

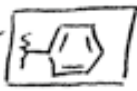
* Il y a 7 familles de protons. En utilisant la courbe d'intégration et sachant qu'il y a 14 H dans (A), on détermine le nombre de H dans chaque famille:

aromatiques $\left\{ \begin{array}{l} H_A \approx 8 \text{ ppm} = 2H \\ H_B \approx 7,2 \text{ ppm} = 3H \end{array} \right.$

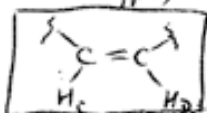
$\left\{ \begin{array}{l} H_C \approx 6,2 \text{ ppm} = 1H \\ H_D \approx 5,8 \text{ ppm} = 1H \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{vinyliques} \\ \text{a priori} \end{array} \right.$

puis $2H_E \approx 4,2 \text{ ppm}$; $2H_F \approx 1,4 \text{ ppm}$ et $3H_G \approx 0,8 \text{ ppm}$. ($\delta \sim 5 \text{ à } 6 \text{ ppm}$)

* Détermination de fragments de (A) :

• 5 H aromatiques ($2H_A + 3H_B$) $\Rightarrow$ cycle phényle monosubstitué 

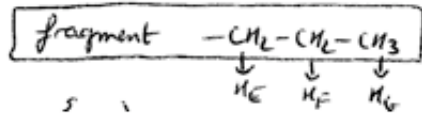
- H_C est 1 doublet, donc couplé à 1 seul H (H_D a priori car seule famille comptant pour 1H). Réciproquement pour H_D qui est 1 doublet, donc seulement couplé à H_C . De plus, H_C et H_D sont des protons vinyliques ($\delta \sim 5 \text{ à } 6 \text{ ppm}$) :

$\Rightarrow$ fragment  H_C et H_D n'étant pas couplés à d'autres protons.

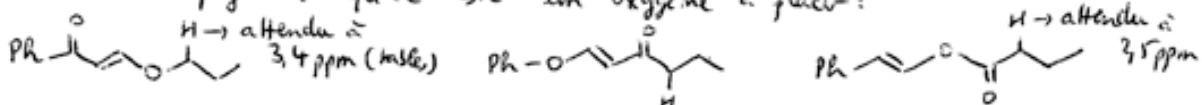
- H_E à 4,2 ppm est 1 triplet $\Rightarrow$ couplé à 2H ($2H_F$ seule possibilité car les $2H_A$ aromatiques ne peuvent pas être couplés en 3J et 4J trop faibles).

H_G : couplé à 2H car triplet ($2H_F$ ou $2H_E$ a priori, mais H_E n'est couplé qu'à $H_F \Rightarrow H_G$ est couplé à $2H_F$)

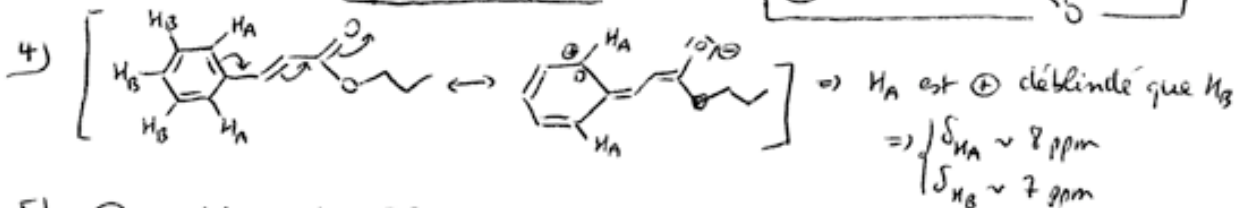
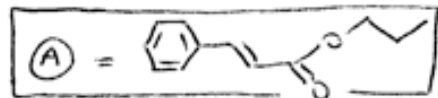
H_F : multiplet car couplé à $2H_E + 3H_G$

$\Rightarrow$ fragment 

* Structures possibles, sachant que $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ne peuvent être liés à cause du couplage et qu'il reste un oxygène à placer :



$\Rightarrow$ confirme à l'expérience!



5) (A) possède 2 diastéréoisomères Z et E.

- Calcul de la constante de couplage J_{CD} entre les 2H vinyliques :

$$J_{CD} = \Delta\delta = \frac{\delta_1 - \delta_2}{10^6} \cdot \nu_0 = 11,4 \text{ Hz} \Rightarrow \text{(A) de configuration (Z)}$$