

DL n°1 : Chimie organique (révisions de sup + spé)

Recommandations valables pour tous les devoirs de l'année : les réponses aux questions posées doivent être justifiées. La rédaction doit être claire, précise et concise.

Lorsqu'elles sont demandées, les structures de molécules organiques doivent être complètes (avec une représentation spatiale de type Cram le cas échéant). En revanche, il est possible de simplifier l'écriture des mécanismes (utilisation de groupe $-R$, $-R'$ par exemple).

Remarque : lors de devoirs à la maison, il est permis voire conseillé d'utiliser les tables de données infrarouge ou de RMN.

Problème 1 : Chimie organique, alcools et étheroxydes

I. Synthèse organique

1. Le bromure de benzyle ou bromophénylméthane PhCH_2Br est souvent utilisé pour protéger des fonctions alcool sous forme d'étheroxyde grâce à la méthode de Williamson.

a) Proposer au moins deux conditions expérimentales différentes (réactifs, solvant, température,...) permettant de transformer le méthanol en étheroxyde benzylique MeOCH_2Ph .

b) Quels sont les intérêts de l'utilisation du bromure de benzyle comparé à celui du 2-bromopropane ? Identifier les éventuels produits parasites conduisant à des baisses de rendement.

2. On désire protéger la fonction alcool de la (*R*) 1-bromo-4-hydroxyheptan-6-one (composé **A**). Le traitement de **A** par le bromure de benzyle en présence d'amidure de sodium conduit à la formation du composé **B** attendu, mais également à celle d'un composé cyclique **C**, majoritaire dans ce cas.

a) Représenter les composés **A** et **B** en tenant compte de leur stéréochimie. Justifier.

c) Identifier le composé cyclique **C** réellement obtenu en proposant un mécanisme.

3. La méthode de protection précédente se soldant par un échec, on fait réagir le composé **A** avec le chlorure de triméthylsilyle $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ en présence de pyridine, molécule cyclique de formule brute $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ et faiblement basique de pK_a voisin de 5. On obtient ainsi le composé **D** dont le spectre infrarouge présente notamment des bandes d'absorption vers 2900 et 1725 cm^{-1} mais aucune vers 3400 cm^{-1} . Indiquer la structure de **D** et proposer un mécanisme pour sa formation.

4. On réalise la synthèse de l'organomagnésien **E**, en faisant réagir **D** avec le magnésium en tournures dans le tétrahydrofurane. Après réaction et hydrolyse acide, on obtient un composé cyclique intermédiaire **F**, dont la fonction alcool est ensuite déprotégée par hydrolyse acide prolongée pour conduire au 1-méthylcyclohexane-1,3-diol (composé **G**).

a) Donner la structure de **E**. Pourquoi le tétrahydrofurane est-il adapté pour la synthèse magnésienne ? Quelles sont les précautions à prendre lors d'une telle synthèse ?

b) Faire le schéma du montage de synthèse de l'organomagnésien, en indiquant le nom et le rôle de chaque partie du montage.

c) Indiquer la structure de **F** en proposant un mécanisme pour expliquer sa formation.

d) Expliquer rigoureusement pourquoi il est nécessaire de protéger la fonction alcool.

5. L'alcool secondaire de **G** est ensuite oxydé en cétone, puis le chauffage en milieu acide du composé obtenu conduit à la formation de trois isomères de formule brute $C_7H_{10}O$.

a) Proposer un réactif pour oxyder **G** en cétone. Donner les structures des trois isomères, en indiquant les éventuelles formes mésomères.

b) Préciser l'isomère obtenu majoritairement et le mécanisme de sa formation. Justifier.

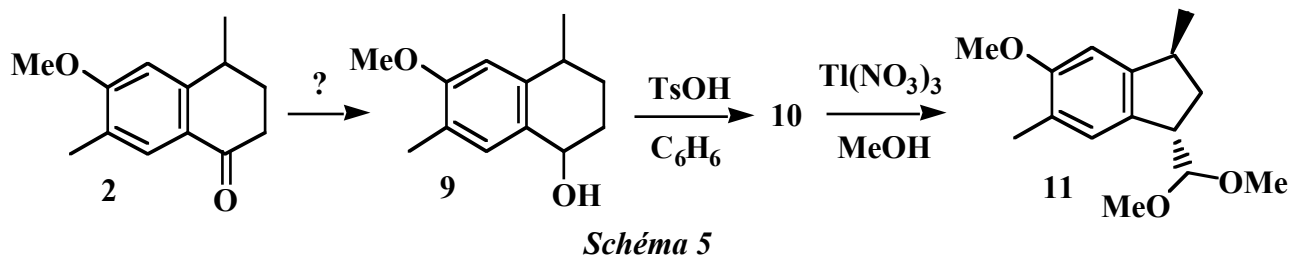
II. Rétrosynthèses (problème ouvert)

1. Proposer une méthode (en plusieurs étapes) pour préparer le but-2-ène à partir d'éthanol comme seul réactif organique, de tout solvant et de tout réactif minéral nécessaire. *Les mécanismes ne sont pas demandés. En revanche, les conditions opératoires devront être indiquées (réactifs utilisés, solvant, température basse ou élevée, milieu concentré ou dilué,...) et la régiosélectivité justifiée.*

2. De même, proposer une méthode pour préparer le diisopropylétheroxyde iPr_2O ou $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$ à partir de propanone comme seul réactif organique.

Problème 2 : Synthèse du (±)-mutisianthol

Le mutisianthol **1** est un sesquiterpène phénolique extrait de substances naturelles. Il peut être synthétisé à partir de la tétralone **2** en 6 étapes selon les Schéma 5 et 6. La première étape est la réduction de la tétralone **2** en tétralol **9** qui, traité par l'acide p-toluènesulfonique (TsOH) en quantité catalytique, conduit au composé **10**. Cet intermédiaire, soumis au traitement par le trinitrate de thallium dans le méthanol, fournit le composé **11** dans lequel on observe une contraction de cycle.

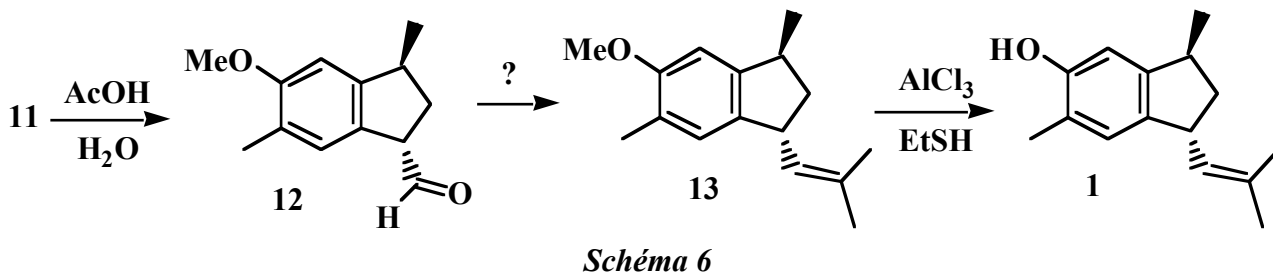


11- Proposer des conditions opératoires permettant de transformer **2** en **9**.

12- Sachant que l'acide p-toluènesulfonique joue le même rôle qu'un acide tel que H_2SO_4 , représenter la formule du composé **10**. À quel type de mécanisme appartient la réaction $9 \rightarrow 10$?

13- Nommer les fonctions présentes dans le composé **11**.

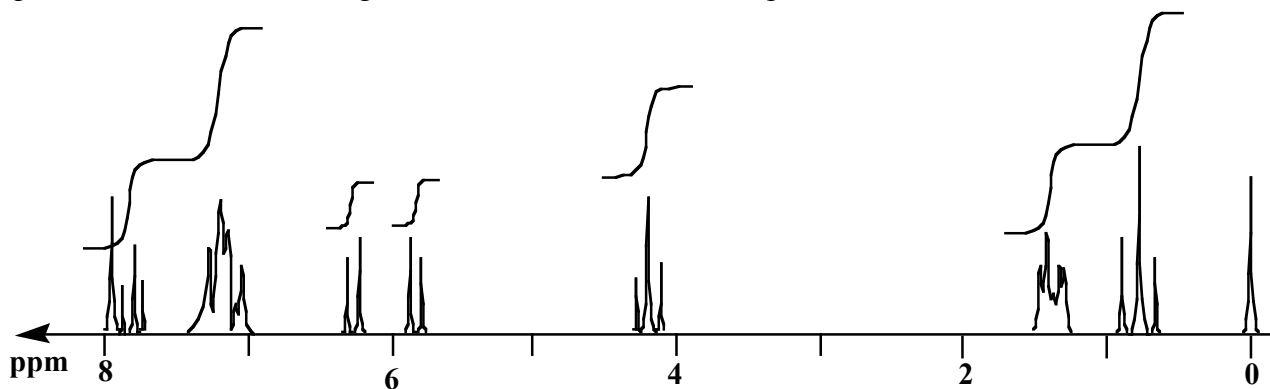
Après traitement à l'acide acétique (AcOH) aqueux, l'aldéhyde **12** est transformé en deux étapes en (±)-mutisianthol. Il est obtenu à partir de **13** par traitement avec du chlorure d'aluminium et de l'éthanethiol (EtSH), selon le Schéma 6.



14- Écrire le mécanisme de formation de l'aldéhyde **12**.

Problème 3 : Détermination structurale

On veut déterminer la structure d'un composé **A** de formule brute $C_{12}H_{14}O_2$. Le spectre infrarouge de ce composé montre différentes bandes à 3100, 3000, 2970, 1710, 1620, 1600 et 1500 cm^{-1} . Le spectre RMN- 1H de **A** enregistré à 200 MHz est donné ci-après.



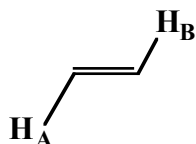
2) Quel est le nombre d'insaturations de **A** ? **A** peut-il contenir un noyau aromatique ? Est-ce confirmé par les spectres fournis ?

3) À l'aide du spectre IR, déterminer la liaison particulière que possède **A**. À quoi correspond le signal à 0 ppm ? Déterminer la structure du composé **A** par interprétation complète des signaux de RMN (multiplicité, intégration, déplacement chimique).

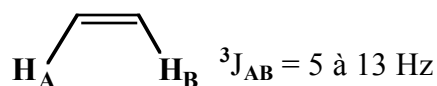
4) Expliquer la présence de deux massifs non résolus entre 7 et 8 ppm en attribuant notamment le signal le plus déblindé. Justifier.

5) Combien de stéréoisomères possède **A** ? Les deux pics du signal situé à 5,8 ppm sont séparés de 0,057 ppm. En déduire la valeur de la constante de couplage correspondante et la stéréochimie de **A**.

Données :



$$^3J_{AB} = 13 \text{ à } 18 \text{ Hz}$$



$$^3J_{AB} = 5 \text{ à } 13 \text{ Hz}$$