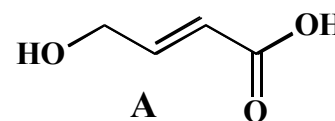


DL n°2 : Spectroscopies + Chimie organique (sup et spé)

Problème 1 : Synthèse et utilisation d'un hydroxyacide

Partie I : synthèse de l'hydroxyacide A

Cette partie étudie une synthèse possible de l'hydroxyacide **A** (représenté ci-contre) à partir d'acide glyoxylique.



1) L'acide glyoxylique a pour formule brute $C_2H_2O_3$. Son spectre RMN (simulé) présente deux singulets à 9,5 et 12 ppm. En donner la formule semi-développée.

2) On fait agir un excès de bromoacétylilmagnésium $H-C\equiv C-MgBr$ sur l'acide glyoxylique. Après réaction et hydrolyse acide on isole **B**.

a) Proposer une méthode de formation du bromoacétylilmagnésium, sachant que l'addition de $H-C\equiv C-Br$ sur le magnésium ne conduit pas au produit voulu.

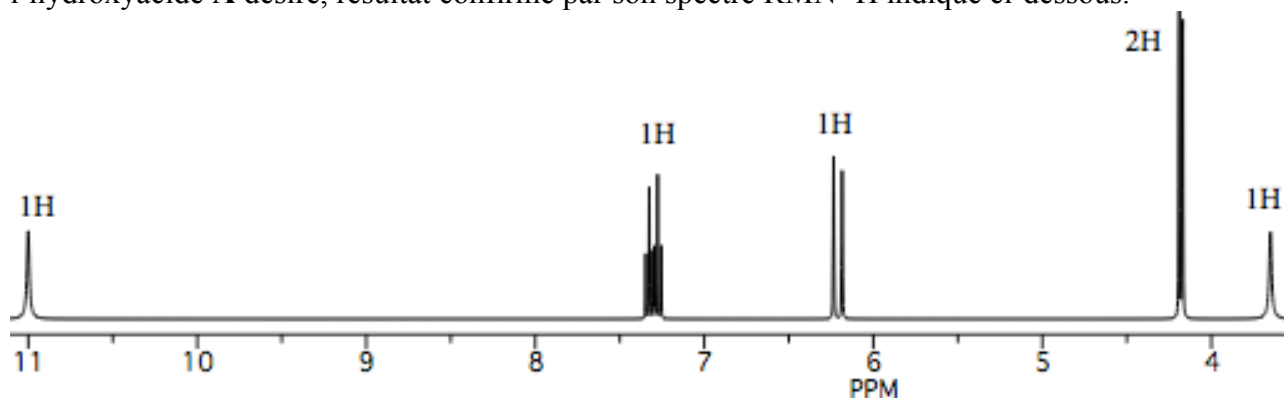
Données : $pK_A(RC\equiv C-H / RC\equiv C^-) = 25$; $pK_A(R-H / RMgX) = 40$ à 50.

b) Donner la structure de **B** et le mécanisme de sa formation. Pourquoi utilise-t-on un excès d'organomagnésien ? Justifier en écrivant l'équation bilan de la réaction parasite.

c) L'acétynyllithium $HC\equiv CLi$, analogue au bromoacétylilmagnésium, s'obtient par réaction entre l'éthyne C_2H_2 et le butyllithium. Préciser le type de réaction impliquée et l'équation bilan.

3) Par hydrogénation partielle de l'alcyne **B**, on obtient l'acide 2-hydroxybut-3-énoïque **C**. Sous l'action du chlorure de mésyle $Ms-Cl$ (chlorure de méthanesulfonyle CH_3SO_2Cl), le composé **C** est transformé en **D**. Donner les représentations de Lewis détaillées des composés **C** et **D**.

4) L'action de la soude diluée à froid sur **D** conduit majoritairement, après réacidification, à l'hydroxyacide **A** désiré, résultat confirmé par son spectre RMN 1H indiqué ci-dessous.



a) Montrer que **D** possède un bon groupe nucléofuge (mésylate MsO^-) et préciser les sites électrophiles de **D** en supposant une réaction de type S_N1 avec la soude. Interpréter le spectre RMN de **A** permettant de confirmer sa structure.

b) La vitesse de réaction conduisant à **A** dépend en réalité à la fois de la concentration de **D** et de celle de soude. Proposer un mécanisme pour la formation de **A** à partir de **D**.

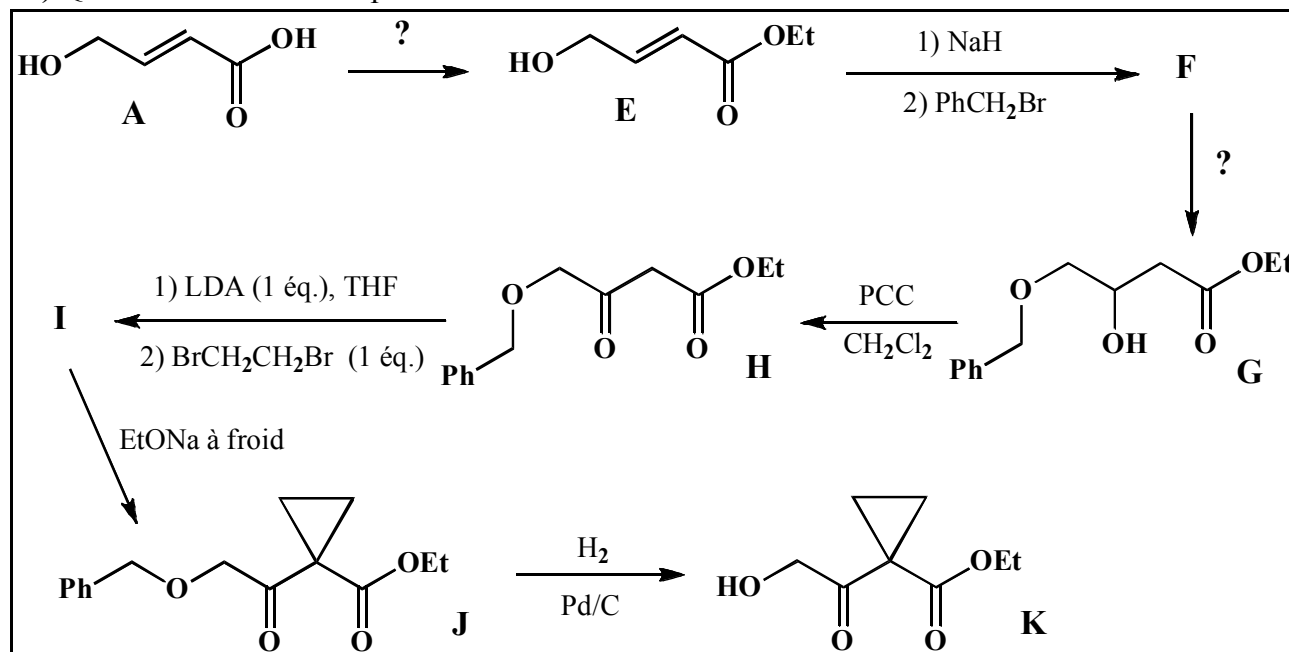
c) Le spectre IR de **C** montre une bande vers 1720 cm^{-1} , alors que celui de **A** présente une bande vers 1700 cm^{-1} . Justifier la différence.

Partie II : utilisation de l'hydroxyacide A

Dans la séquence réactionnelle représentée ci-après, $Ph-$ désigne le substituant phényle (C_6H_5-), PCC le chlorochromate de pyridinium et LDA le diisopropylamidure de lithium.

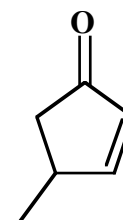
5) pour les 5/2 : Proposer des conditions pour obtenir **E** à partir de **A**.

- 6) Identifier **F** en précisant le mécanisme de sa formation.
- 7) **pour les 5/2** : Proposer une méthode pour obtenir **G** à partir de **F**, sans prendre en compte les éventuels problèmes de régiosélectivité.
- 8) Quel est le type de réaction lors de l'étape conduisant à **H** ?
- 9) Identifier **I** en précisant le mécanisme de sa formation. Justifier soigneusement la régiosélectivité.
- 10) Proposer un mécanisme pour la formation de **J**. Pourquoi est-il nécessaire de réaliser la transformation de **I** en **J** à froid ?
- 11) Quel est l'intérêt des étapes $E \rightarrow F$ et $J \rightarrow K$? Justifier leur nécessité.



Problème 2 : Cétones conjuguées

1) L'action de la soude sur le 4-oxopentanal conduit après chauffage à la cyclopent-2-ènone **A** qui, traitée par l'iodométhane en milieu basique, permet d'obtenir le composé **B** (ci-contre).



composé **B**

- Proposer un mécanisme pour la formation de **A**. Justifier.
- Montrer que **A** possède deux types de proton acide. Lequel est le plus acide ? Justifier.
- Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **B**.

2) On additionne **B** sur une solution de CH₃-CH=CH-MgBr dans le tétrahydrofurane. Après traitement et purification, on isole deux isomères **C** et **D**, tous les deux sous forme de liquide incolore. Le spectre IR de **C** présente notamment des bandes d'absorption vers 1720 et 1650 cm⁻¹, alors que celui de **D** présente une bande large située à 3350 cm⁻¹ ainsi qu'une double absorption à 1645 et 1660 cm⁻¹.

- Identifier **C** et **D**. Proposer un mécanisme pour la formation de **C**.
- Lequel de **C** ou **D** possède la température d'ébullition la plus faible ? Justifier la réponse.
- Rappeler succinctement les différents traitements à réaliser pour isoler **C** et **D** du milieu réactionnel puis les séparer et les purifier.
- La transformation de **B** en **C** et **D** peut être suivie par CCM (chromatographie sur couche mince) sur silice en utilisant un mélange acétate d'éthyle-cyclohexane. Dans ces conditions le réactif **B** migre plus vite que **C**, qui migre plus vite que **D**. On rappelle que la surface de silice comporte des groupes silanol (Si-OH). Interpréter ces différences de vitesse de migration et représenter l'allure des CCM observées en début, au cours et en fin de réaction.