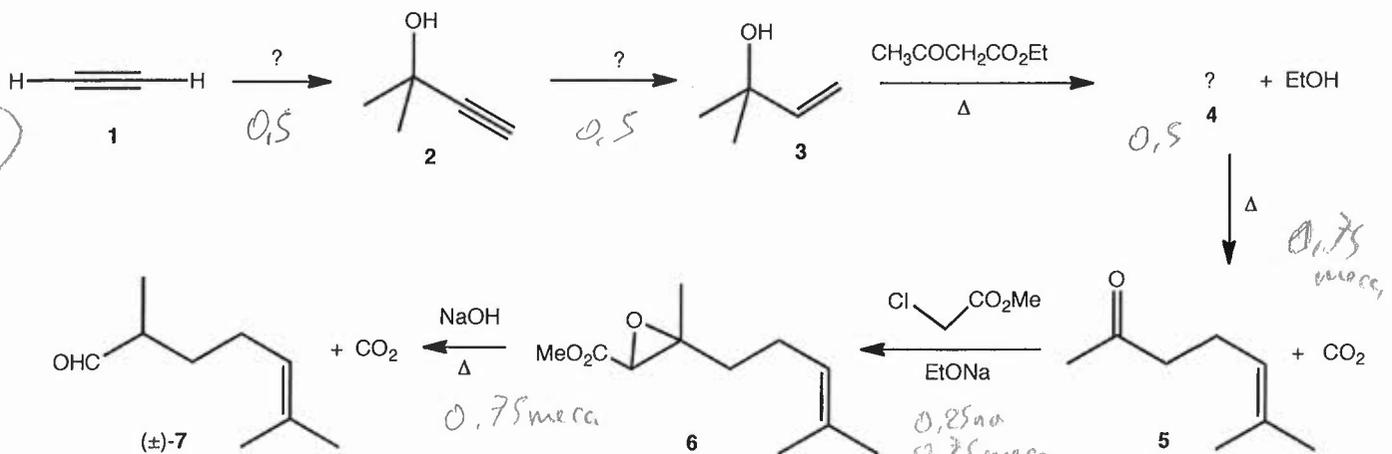


sur 26.05

Les temps sont donnés à titre indicatif

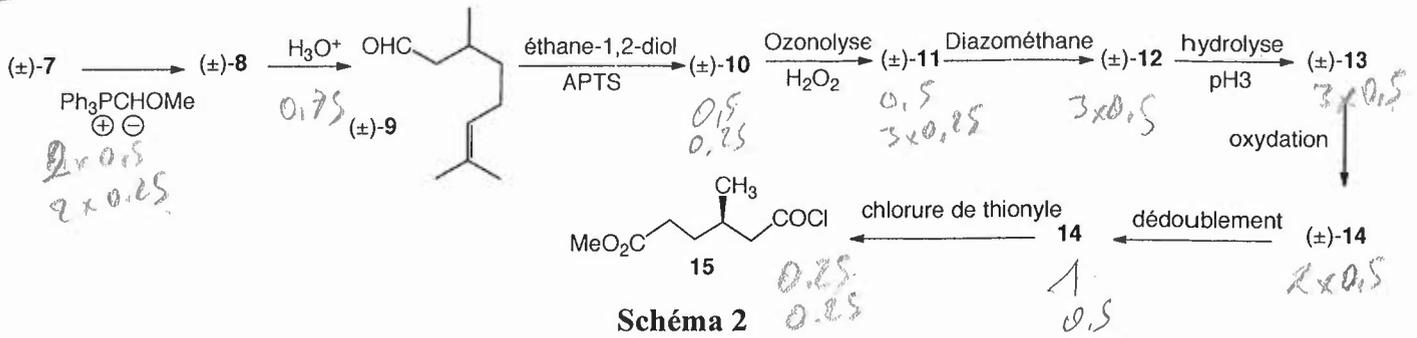
La Muscone **28** est une substance naturelle présente dans quelques plantes comme les racines d'angélique et les graines d'ambrette. Ce composé est utilisé pour obtenir une note animale, sensuelle, qui donne de l'ampleur aux parfums. Une synthèse convergente peut être réalisée selon la suite de réactions ci-dessous (d'après V.R. Mandapur, P.P. Pai, K.K. Chakravarti, U. G. Nayark, S. C. Bhattacharyya *Tetrahedron* **1964**, *20*, 2601-2604).

Dans un premier temps le composé (\pm)-**7** (Mélonal) est préparé racémique à partir d'acétylène selon le schéma 1:



- 3x0,75*
- 1) Compléter le schéma réactionnel ci-dessus en donnant les réactifs ou les produits manquants
 - 2) Justifier chacune des étapes conduisant à **2**, **3** et **4**.
 - 0,75* 3) Proposer une synthèse de l'acétoacétate d'éthyle à partir d'acétate d'éthyle.
 - 0,75* 4) Proposer un mécanisme pour le réarrangement conduisant à **5**.
 - 0,75* 5) Donner le nom de la réaction **5** → **6**, et son mécanisme
 - 0,75* 6) Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir de **6**.

Dans un second temps, le Mélonal (\pm)-**7** est transformé en un dérivé **15**, par la suite de réaction reportée sur le Schéma 2:



7) La réaction du Melonal (±)-7 avec $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}^-\text{OMe}$ conduit à (±)-8 et à un sous produit phosphoré.

0,5 - Donner la structure de (±)-8.

0,25 - Donner le nom de cette réaction et son mécanisme.

0,5 - Proposer une méthode de préparation du réactif $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}^-\text{OMe}$ à partir d'éther chlorométhyle ClCH_2OMe .

0,25 - Quel est le sous produit phosphoré qui se forme?

8) L'hydrolyse acide de (±)-8 conduit au citronellal (±)-9

0,75 - Expliquer cette réaction en proposant un mécanisme

9) En présence d'éthane-1,2-diol en milieu anhydre et d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) en quantité catalytique, le citronellal (±) 9 conduit à (±)-10.

0,5 - Donner la structure de (±)-10.

0,25 - Donner la structure de l'APTS

10) En présence d'ozone, le composé (±)-10 conduit à (±)-11 après une hydrolyse oxydante avec H_2O_2 .

0,5 - Donner la structure de (±)-11.

0,25 - Représenter la structure de l'ozone

0,25 - Quel est le rôle de l'hydrolyse oxydante ?

0,25 - Quel sous-produit d'ozonolyse obtient-on?

11) Le composé (±)-11 réagit avec le diazométhane pour donner (±)-12.

0,5 - Donner la structure de (±)-12.

0,5 - Représenter les différentes formules mésomères du diazométhane. Indiquer celle qui représente le plus la réactivité du diazométhane.

0,5 - Sachant que la première étape est une réaction de déprotonation de l'acide carboxylique par le diazométhane, proposer un mécanisme pour la formation de (±)-12.

12) Le composé (\pm)-12 subit une hydrolyse en milieu acide (pH 3) pour donner (\pm)-13.

- 0,5 - Donner la structure de (\pm)-13.
 0,5 - Proposer un essai caractéristique pour prouver la formation de (\pm)-13 à partir de (\pm)-12.
 0,5 - Quelles sont les principales caractéristiques RMN ^1H et IR qui permettraient de mettre en évidence la formation de (\pm)-13 à partir de (\pm)-12.

13) Le composé (\pm)-13 est oxydé en (\pm)-14.

- 0,5 - Donner la structure de (\pm)-14
 0,5 - Proposer un réactif d'oxydation.

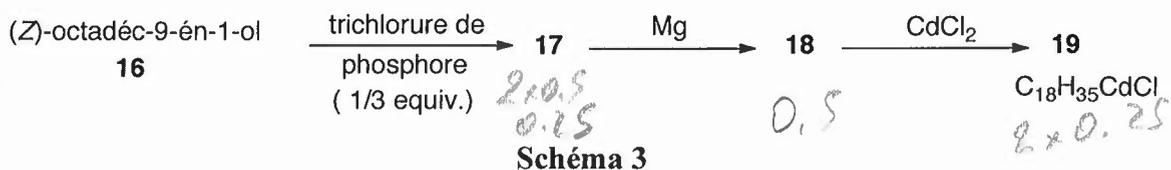
14) Le composé (\pm)-14 est dédoublé.

- 1 - Proposer une méthode de dédoublement en utilisant une amine R^*NR_2 ou un alcool chiral R^*OH , et donner le principe.
 0,5 - Seul l'énantiomère (+)-14 est utilisé par la suite de la synthèse. Quelle est sa configuration absolue?

15) Le composé 14 réagit alors avec le chlorure de thionyle pour donner 15.

- 0,25 - Ecrire la réaction complète.
 0,5 - Donner le mécanisme détaillé de réaction.

D'un autre côté, un organocadmien 19 est préparé de la façon suivante (Schéma 3):



16) L'alcool oléique 16, qui est le (Z)-octadéc-9-èn-1-ol, est traité par le trichlorure de phosphore (1/3 d'équivalent suffit) pour donner 17.

- 0,5 - Donner la structure de 17.
 0,5 - Ecrire la réaction complète.
 0,25 - Quel est le sous-produit phosphoré qui se forme.

17) Le composé 17 réagit avec le magnésium dans l'éther pour donner 18.

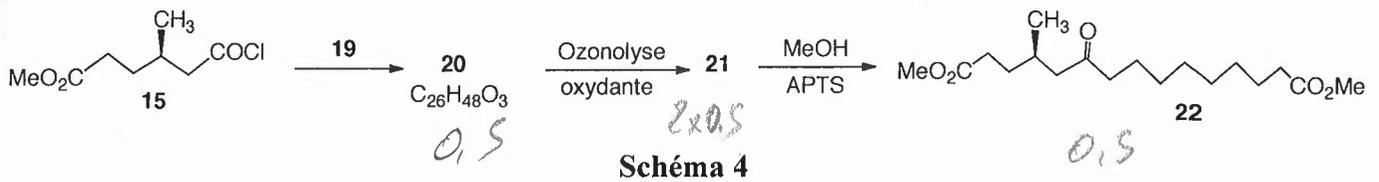
- 0,5 - Donner la structure de 18.

18) Le magnésien **18** réagit avec du chlorure de cadmium (CdCl_2), pour donner l'organocadmien correspondant **19** de formule $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{CdCl}$.

0,25 - Ecrire la réaction

0,25 - Donner la structure de **19**.

La synthèse se poursuit de la façon suivante (Schéma 4):



19) L'organocadmien **19** réagit alors avec le composé **15** pour donner **20** de formule brute $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_3$.

(NB: les organocadmiens sont moins réactifs que les magnésiens et ne réagissent pas avec les esters et les cétones)

0,5 - Donner la structure de **20** avec sa stéréochimie.

20) Le composé **20** est soumis à une ozonolyse oxydante pour donner **21**

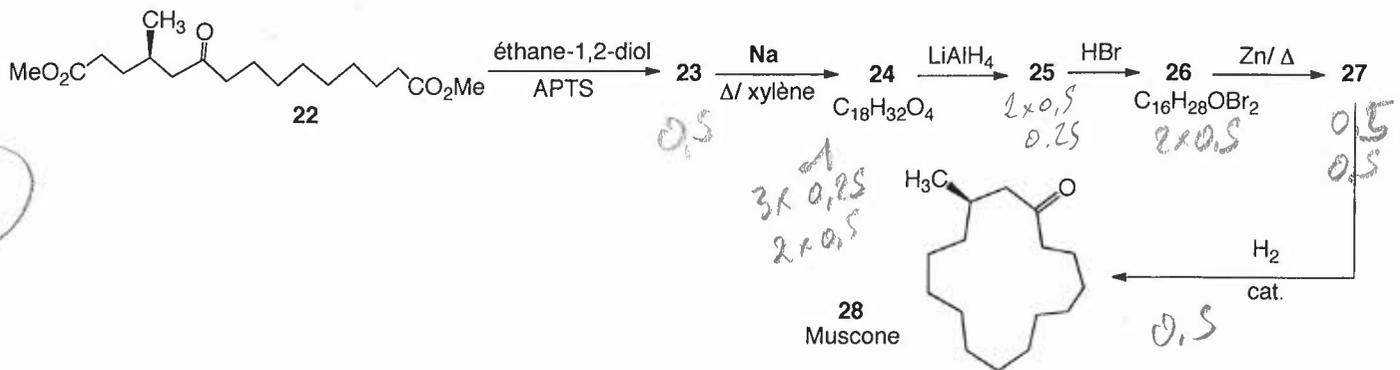
0,5 - Donner la structure de **21**.

0,5 - Quel est le sous produit d'ozonolyse.

21) Le composé **21** est estérifié en milieu acide par le méthanol en son dérivé **22** dont la structure est sur le Schéma 4.

0,5 - Dans le cas où l'estérification est réalisée avec du diazométhane, quelle réaction secondaire peut-on attendre ?

Enfinement, la Muscone **28** est obtenue par la suite de réactions suivantes (Schéma 5):



22) Le composé **22** est chauffé en présence d'éthane-1,2-diol et en milieu acide pour donner **23**.

0,5 - Donner la structure de **23**.

23) Le composé **23** est chauffé dans le xylène en présence de sodium pour donner après hydrolyse avec l'acide acétique, un composé **24** de formule brute $C_{18}H_{32}O_4$.

- 1 - Donner le mécanisme détaillé de cette réaction.
 0,25 - Donner le nom de la réaction.
 0,15 - Obtient-on une espèce unique ou un mélange d'espèces ?
 0,5 - Le rendement de la réaction est meilleur si la réaction se produit en milieu dilué. Expliquer?
 0,25 - La réaction serait-elle possible avec le composé **22** ?
 - Le composé **24** réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine pour donner un précité jaune-orange.
 0,5 - Donner la structure du dérivé formé et justifier sa formation.

24) Dans le tétrahydrofurane anhydre, 4 moles du composé **24** réagissent avec une mole de $LiAlH_4$. Après hydrolyse le produit **25** est obtenu.

- 0,5 - Donner la structure de **25**.
 0,5 - Détailler le mécanisme de réaction.
 0,25 - Aurait-on pu utiliser l'éthanol comme solvant? Justifier votre réponse.

25) L'action d'une solution de HBr dans l'acide acétique sur **25** conduit au produit **26** de formule brute $C_{16}H_{28}OBr_2$.

- 0,5 - Donner la structure de **26**.
 0,5 - Proposer un mécanisme de formation de **26** à partir de **25**.

26) Le traitement de **26** par le zinc dans le méthanol, conduit à **27** de formule $C_{16}H_{28}O$.

- 0,5 - Donner la structure de **27**
 0,5 - Proposer un mécanisme de réaction.

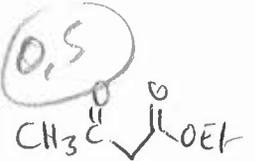
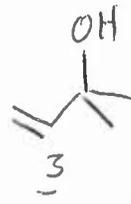
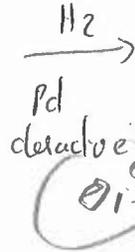
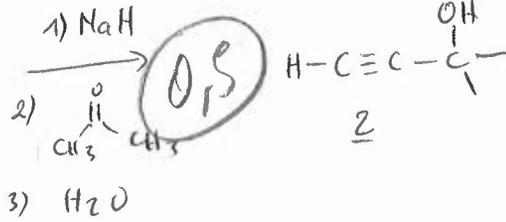
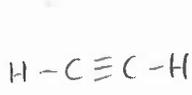
27) La Muscone **28** est obtenue après hydrogénation du précurseur **27**.

- 0,5 - Proposer un catalyseur d'hydrogénation.

Masters M1 - Chemo Organique.

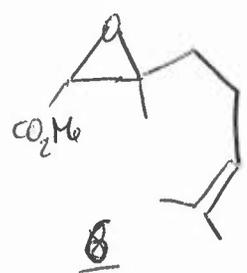
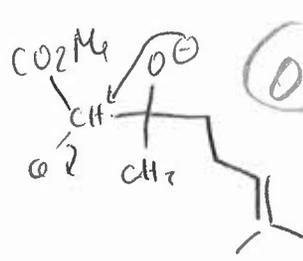
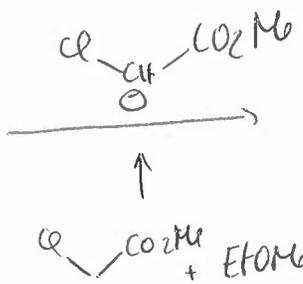
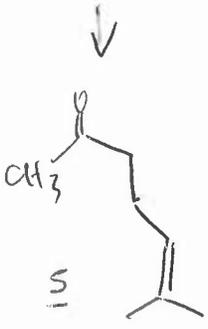
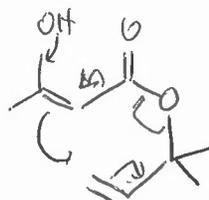
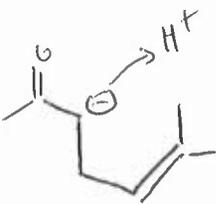
examen du 8 janvier 2013 - collage

I) 1) à 6)



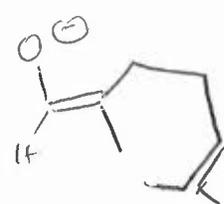
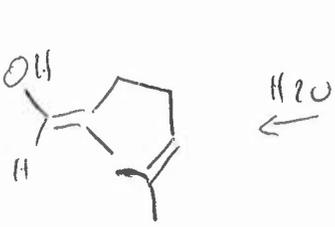
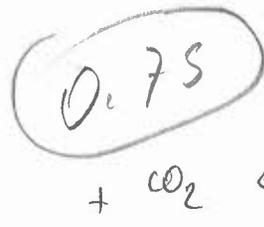
trans-esterification

Rearrangement de Carroll



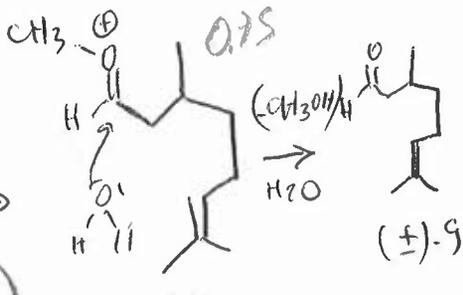
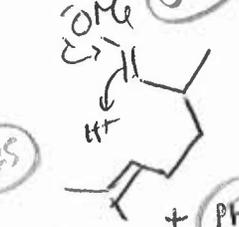
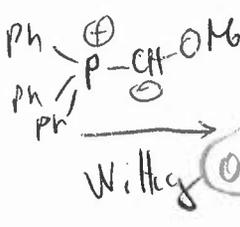
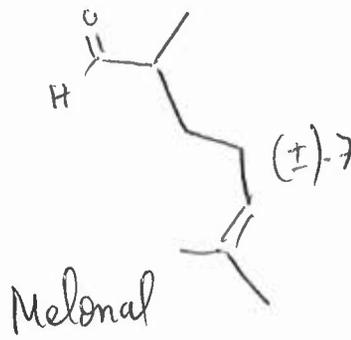
reaction de Darzens 0,25

NaOH saponification

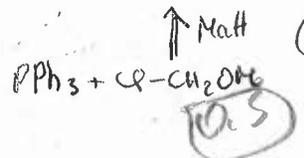


7)

8)

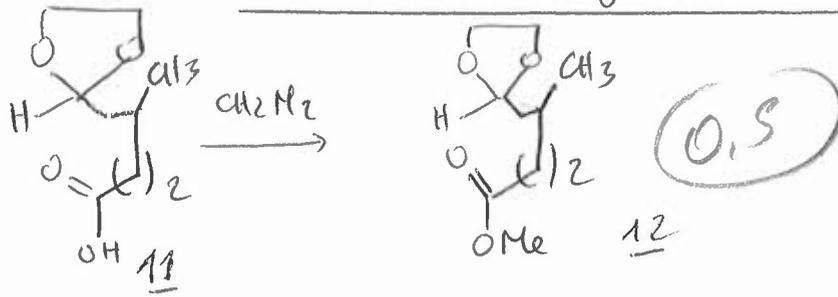


citronellal



voir annales 2012!

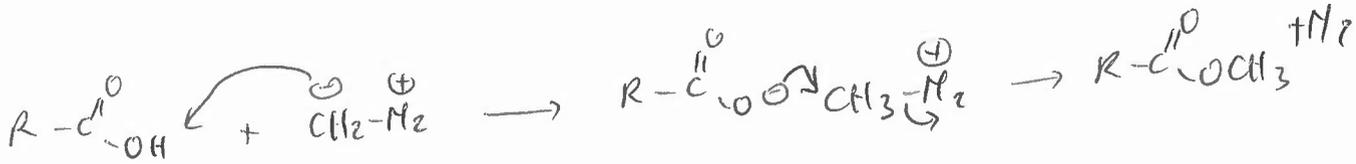
11)



0,5



0,5

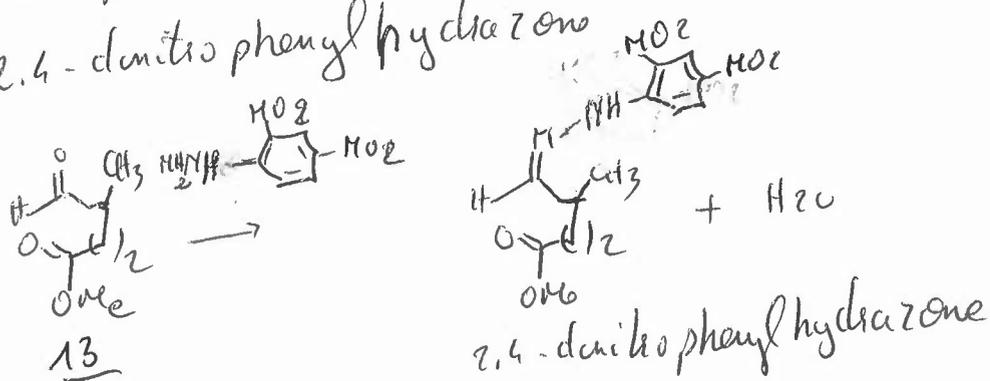


12)



0,5

13 peut être mis en évidence par réaction avec P_6
 2,4-dinitrophenylhydrazone

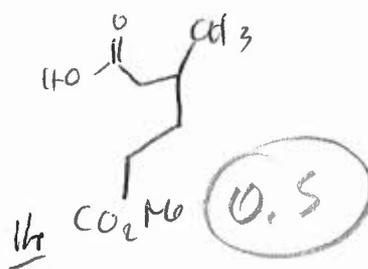
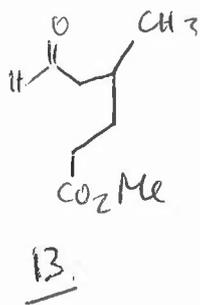


0,5

La formation de 13 peut se voir par RMN¹H avec l'apparition d'un signal à 9 ppm aldehydique

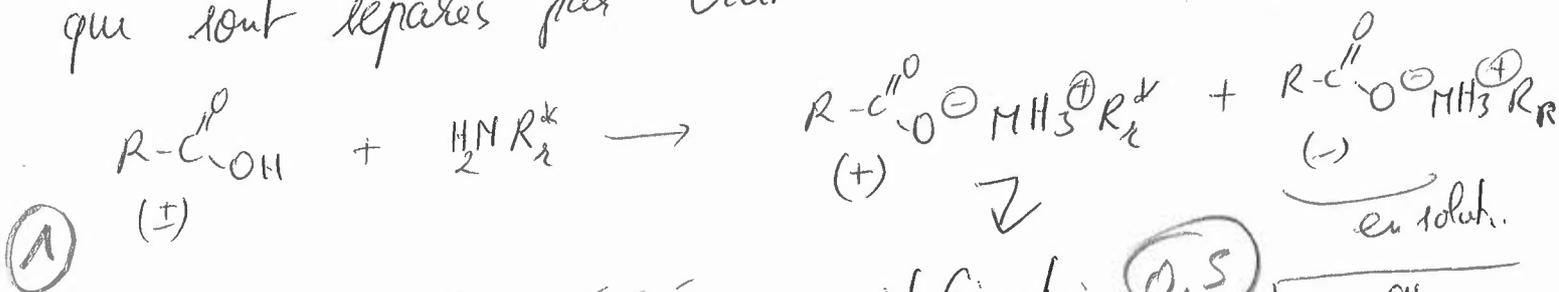
En IR, 2825 cm⁻¹ bande vibrato de valence caractéristique d'un aldehyde $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ et 1730 cm⁻¹ $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$

13)



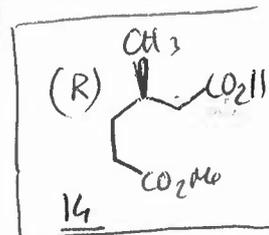
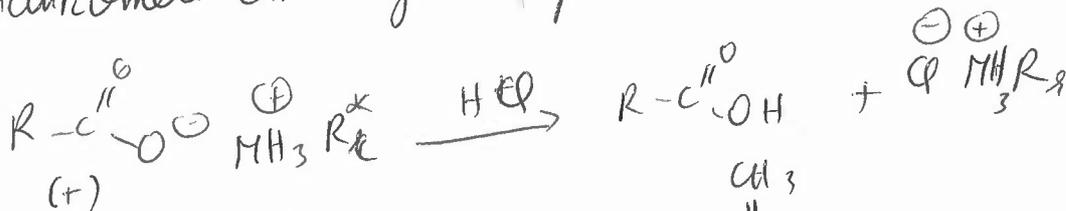
oxydant possible
 - AgNO₃
 - H₂O₂
 - HNO₃

14) le clivage de l'acide 14 peut se faire avec une amine chirale ex: quinine, cinchonidine... le principe consiste à réaliser des sels diastéromères qui sont séparés par cristallisation

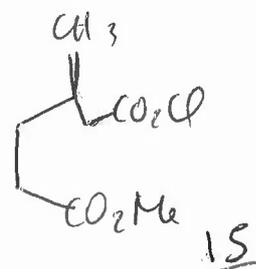
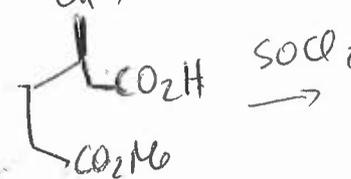


L'énantiomère est régénéré par acidification

0,5

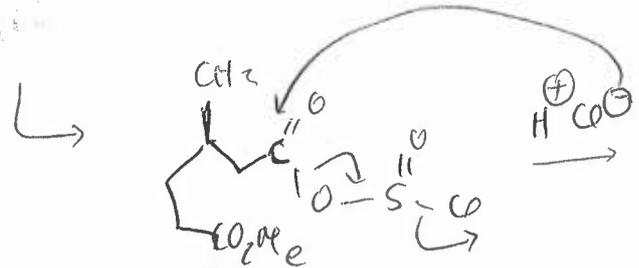


15)

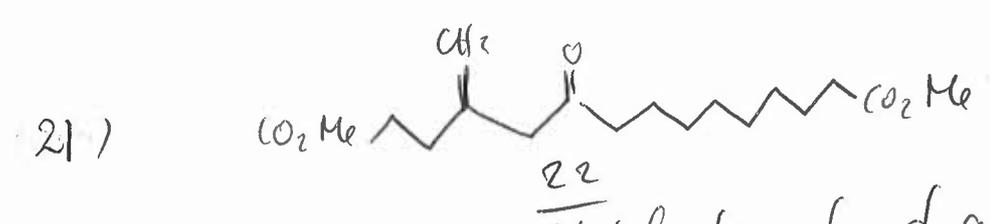
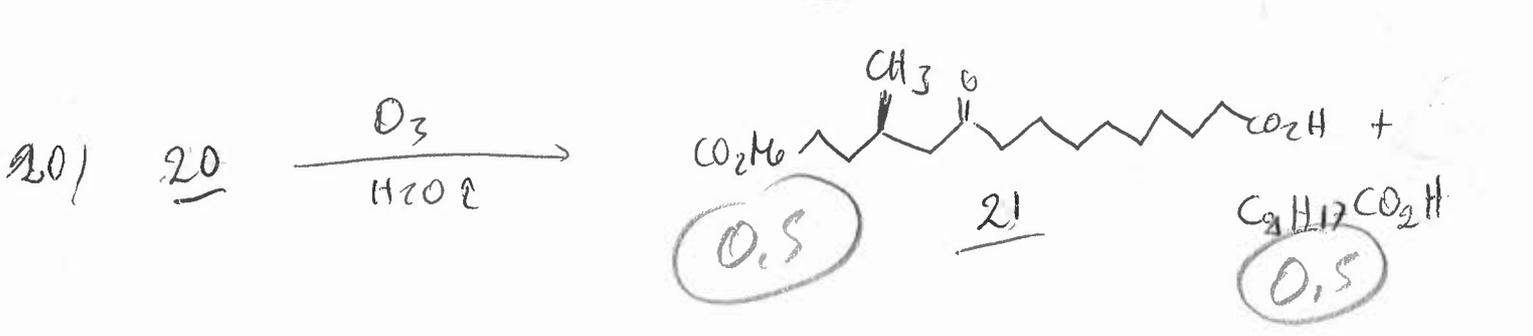
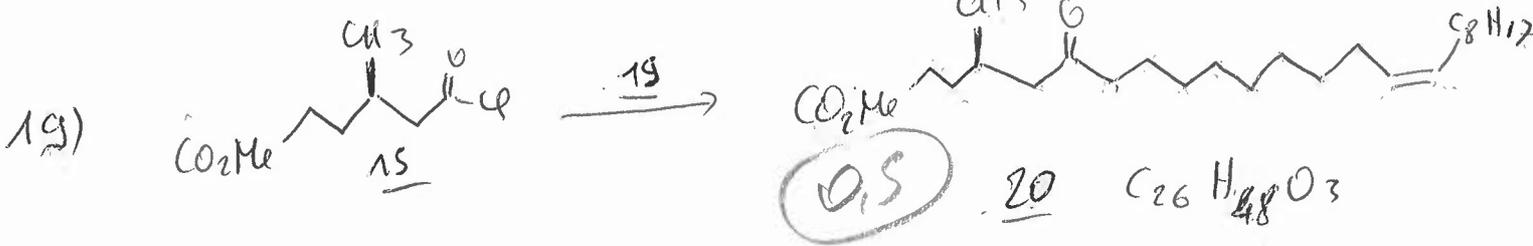
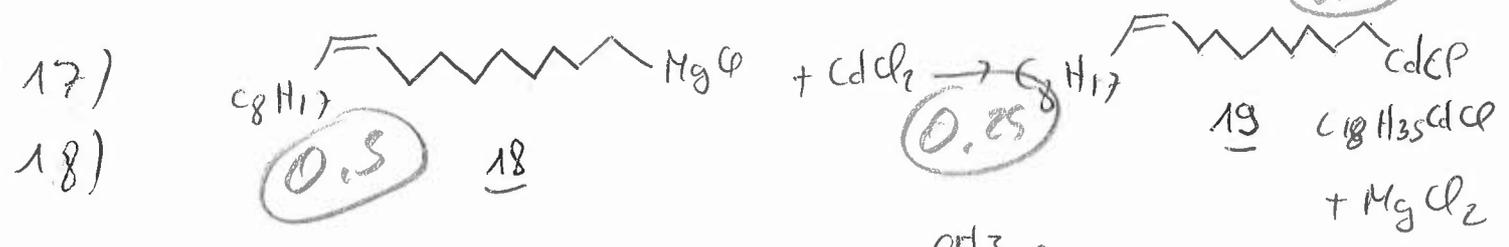
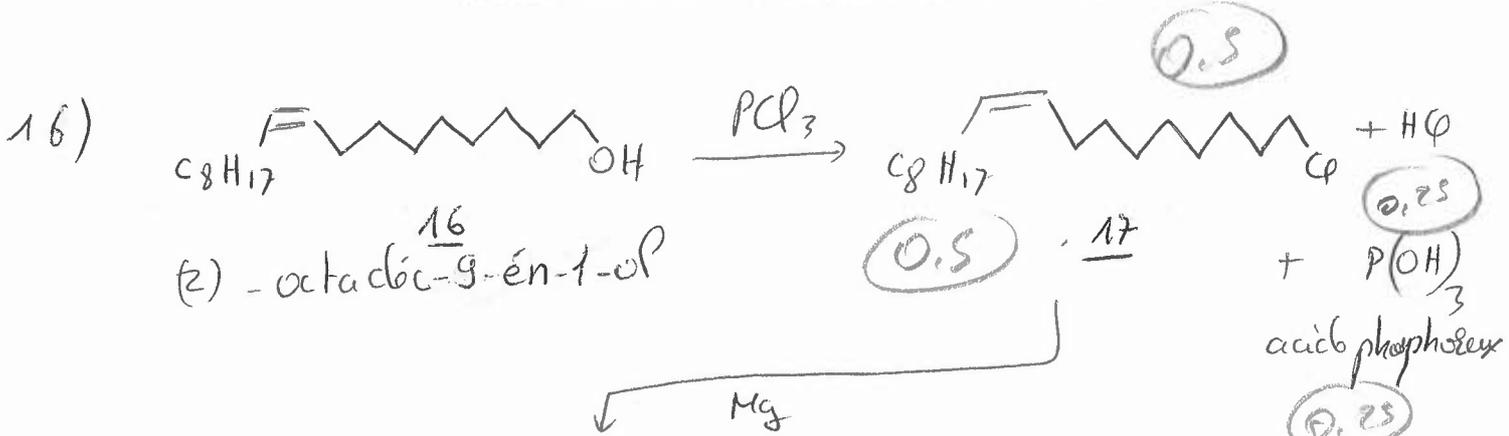


+ SO₂ + HCl

0,25



Matière M1 - chimie organique
 examen du 8 janvier 2013 - corrigé

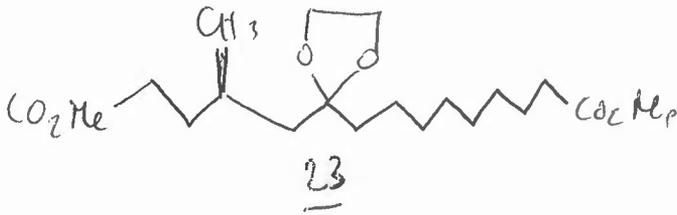


(0.5) Dans le cas de l'utilisation du diazométhane, une réaction d'homologation peut se produire avec le cétone

Examen du 8 juin 2013 - collège

22)

0,5



23)

23

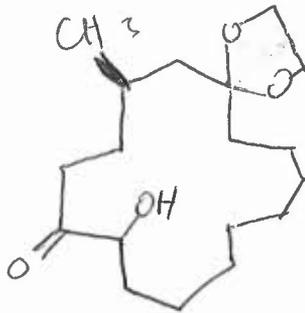
Ma

24

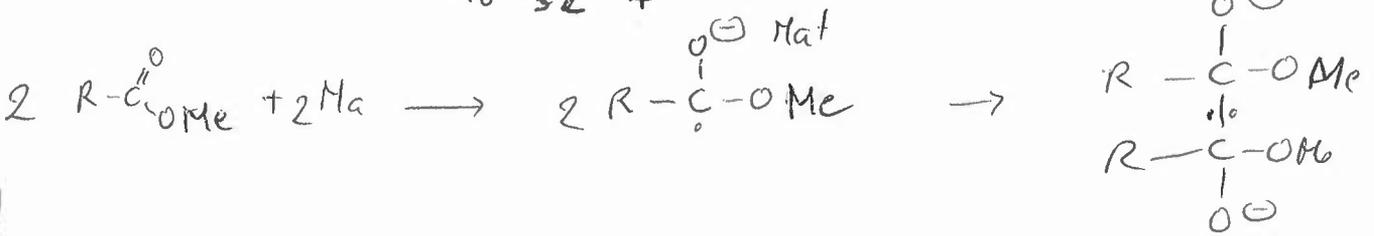
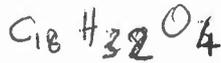
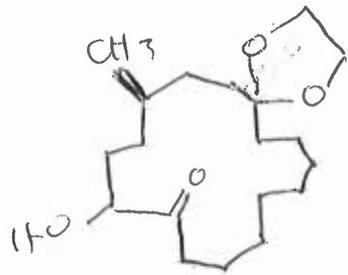
réaction acyloïne (0,25)

mélange
de régioisomères

(0,25)



ou



(1)



(0,5)

- En milieu dilué, la réaction de cyclisation intramoléculaire est favorisée.

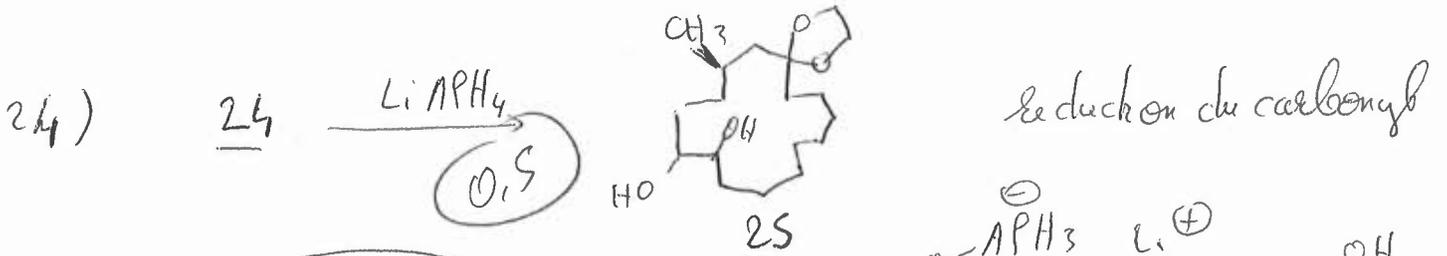
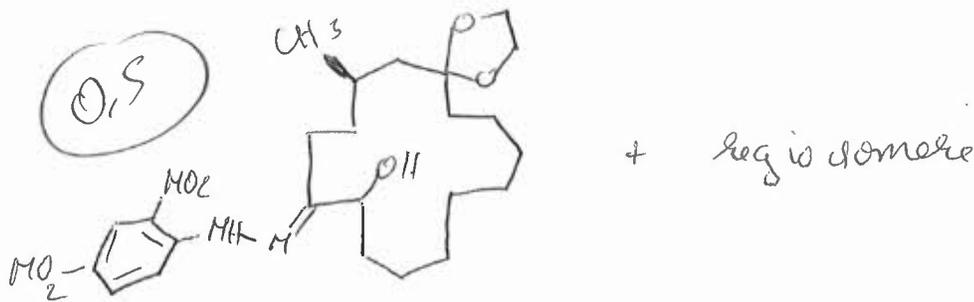
- Dans le cas de la réaction du composé 22, la

(0,25)

présence de la fonction cétone pourrait conduire à des réactions non désirées (formation d'un acétal...). D'où la nécessité de réaliser la protection par le cétal.

- La présence d'un groupement carbonyle est l'acyloïne permet de donner les hydrazones correspondants

Examen du 8 janvier 2013 - corrigé



dans l'Éthanol, LiAlH₄ se décompose

