

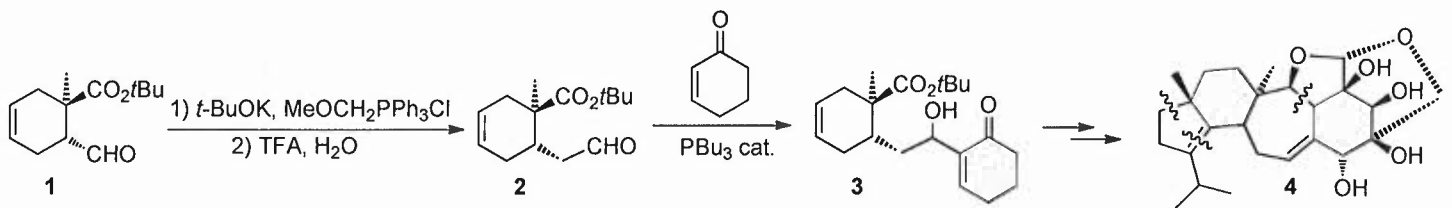
EPREUVE : Hétérochimie

Durée : 9-10h30

(Sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

**Exercice I** (20 min): (D'après *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2231)

L'Erinacine **4** est un composé terpénique qui a des propriétés fortement stimulantes pour le facteur de croissance. Au cours d'une synthèse de l'Erinacine, l'intermédiaire **3** est préparé à partir de l'aldéhyde **1**, selon le schéma ci-dessous:

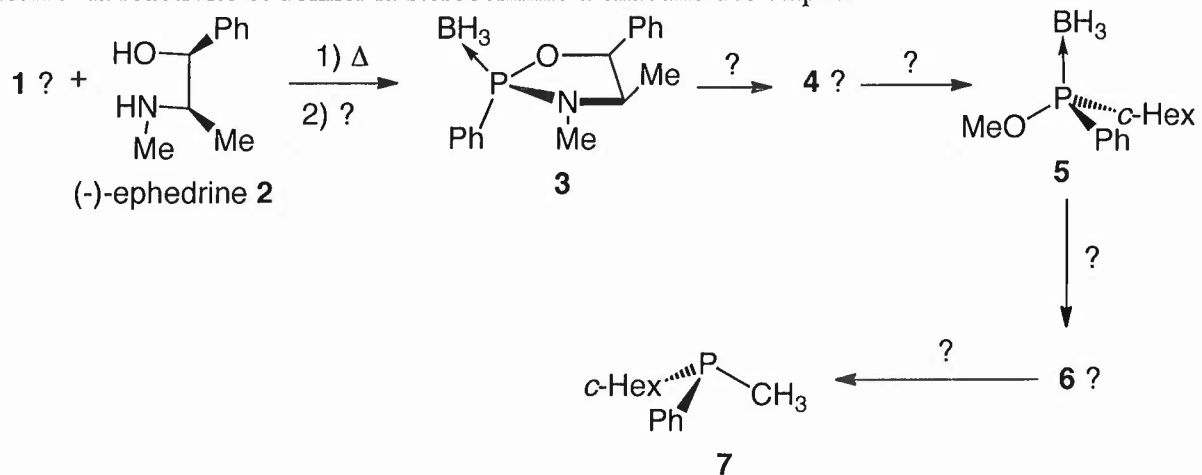


- Expliquer la synthèse du composé **3** à partir de **1** en écrivant la suite de réactions.
- Donner le mécanisme et le nom des réactions.

**Exercice II** (20 min):

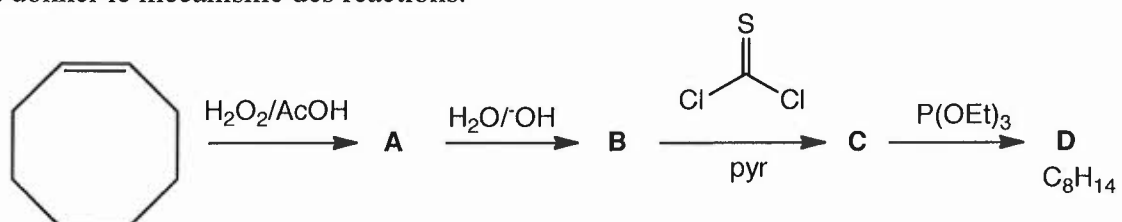
La synthèse stéréosélective de la (*S*)-*c*-hexylméthylphénylphosphine **7** est réalisée en utilisant l'éphédrine comme inducteur asymétrique.

- a) Retrouver la structure des réactifs et intermédiaires **1**, **4** et **6**.
- b) Justifier la réactivité et donner la stéréochimie à chacune des étapes.



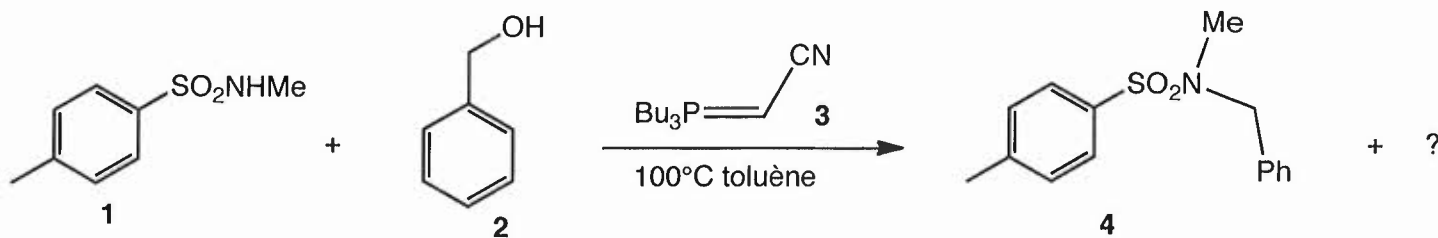
**Exercice III** (20 min):

Compléter la suite de réactions suivantes en donnant la structure des composés **A**, **B**, **C** et **D**. Justifier la réactivité et donner le mécanisme des réactions.



**Exercice IV** (15 min): d'après *Chem. Pharm. Bull.* 2005, 53, 1508.

La réaction de la tosylamine **1** avec l'alcool benzylique **2**, en présence de cyanométhylène)tributylphosphorane (CMBP) **3**, conduit à la tosylamine correspondante **4**.



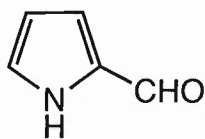
Écrire la réaction complète en jeu en donnant le mécanisme.

Donner le nom de cette réaction de substitution.

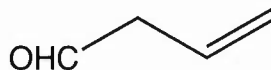
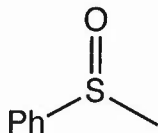
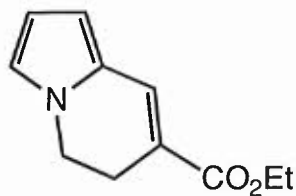
Proposer une synthèse de cyanométhylène)tributylphosphorane (**3**) à partir de tributyl phosphine.

**Exercice V** (15 min): On dispose de tous réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**

**A**



**B**

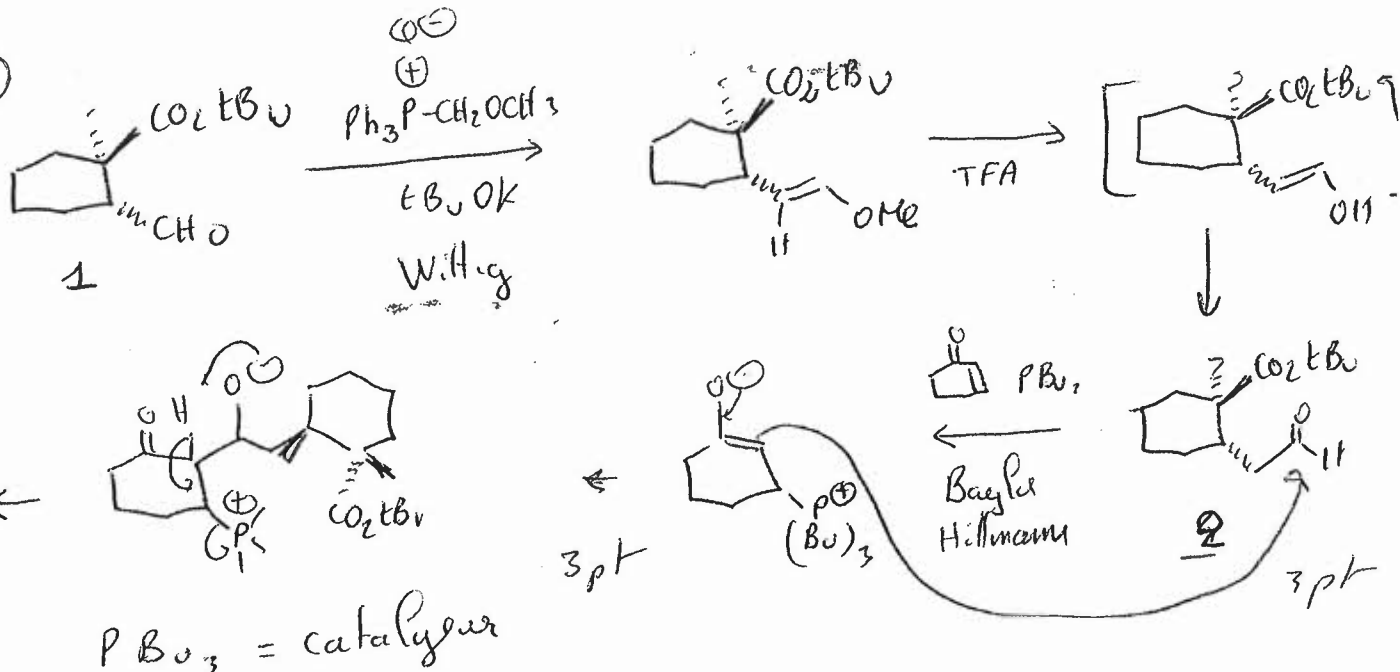


2<sup>e</sup> session - 6 sept 2013

Aug 27

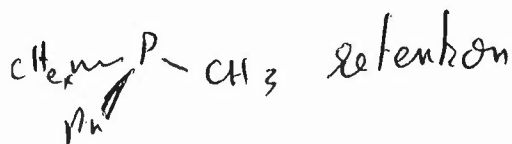
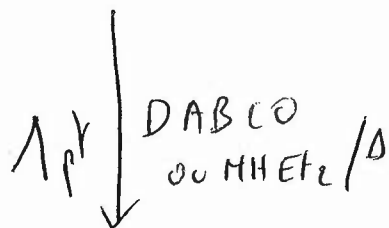
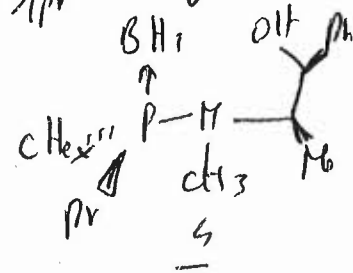
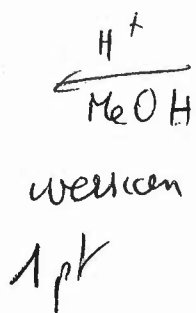
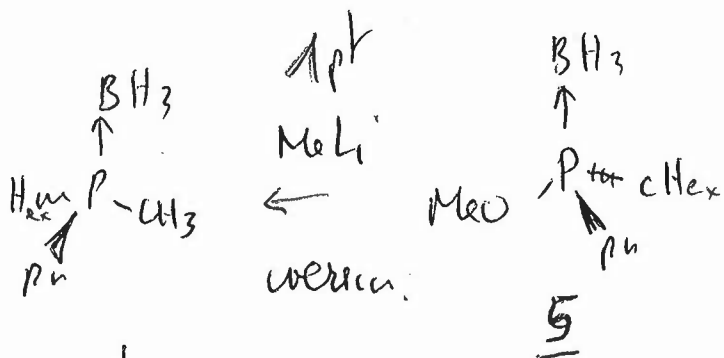
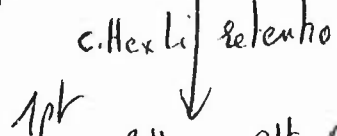
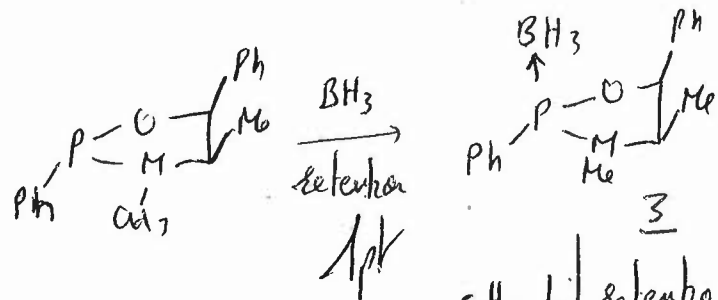
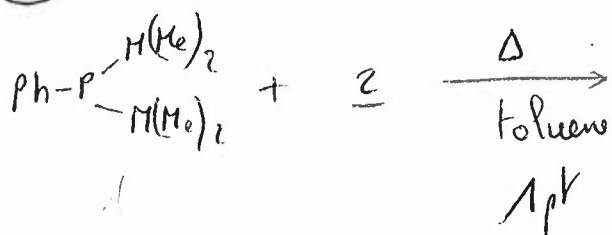
I)

6pts



II)

6pts

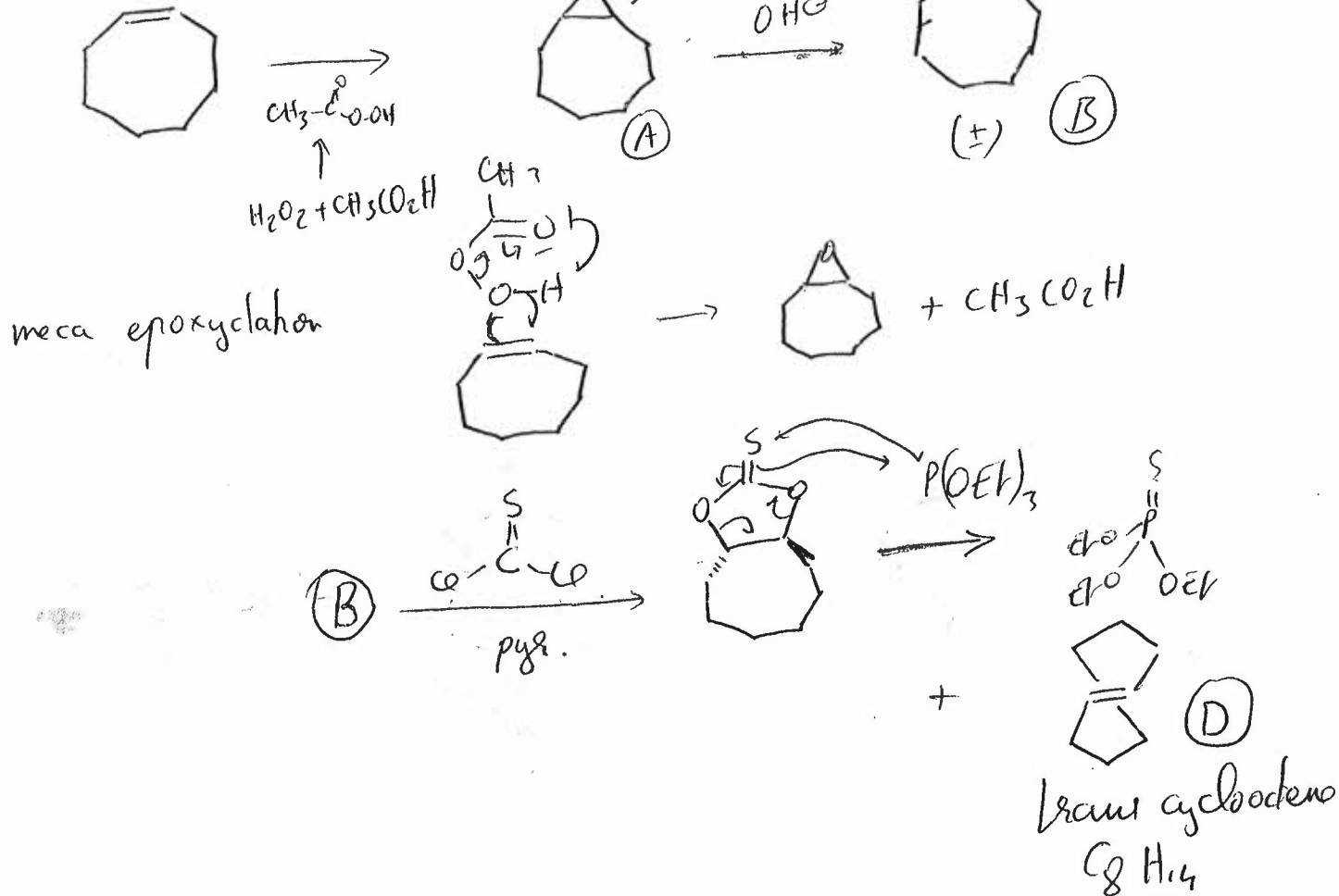


2012/13

Examen do Maester M2  
2<sup>o</sup> sessão - 6 sept 2013

(2)

III) 6pts



IV) 5pts

"Mitsunobu"

