

Aug 29.5

EPREUVE : Hétérochimie

Durée : 9-10h30

(Sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

**Exercice I (20 mn):** d'après X. Li et coll. *J. Org. Chem.* **1998**, *15*, 5031-5041.

La réaction de 2-butynedioate de méthyle **1** avec le composé **2**, préalablement préparé par réaction de tosylamide **3** avec le benzaldéhyde, au reflux de benzène pendant 4 heures et en présence de triphénylphosphine, conduit à la formation du dérivé pyrrolin-2-one **4** avec 84 % de rendement (Schéma 1).

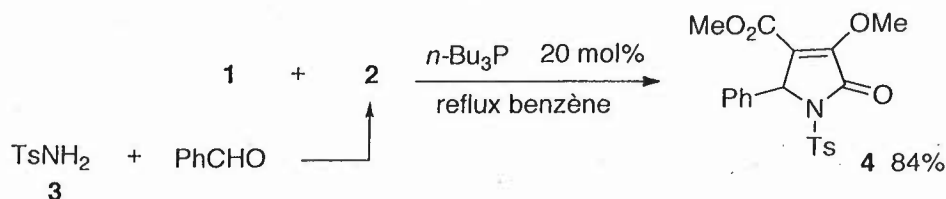


Schéma 1

- 1) Expliquer cette réactivité en proposant un mécanisme pour la formation du dérivé pyrrolin-2-one **4** et en mettant en évidence le rôle de la phosphine.
- 2) La réaction est-elle catalysée?
- 3) Ecrire la formule semi-développée de la tosylamide **3**. Proposez une préparation à partir d'APTS.

**Exercice II (20 min):** D'après S. Jugé et coll. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4504-4510.

La coupure de la double liaison C=C de l'alcène **1** par l'ozone conduit après réduction aux dérivés carbonylés correspondants **5** et **6** (ozonolyse). Cette réaction peut être obtenue sous oxygène et un éclairage puissant, en présence d'une quantité catalytique de thiophénol **2** et du complexe Mn(acac)<sub>2</sub> **3** (Schéma 2).

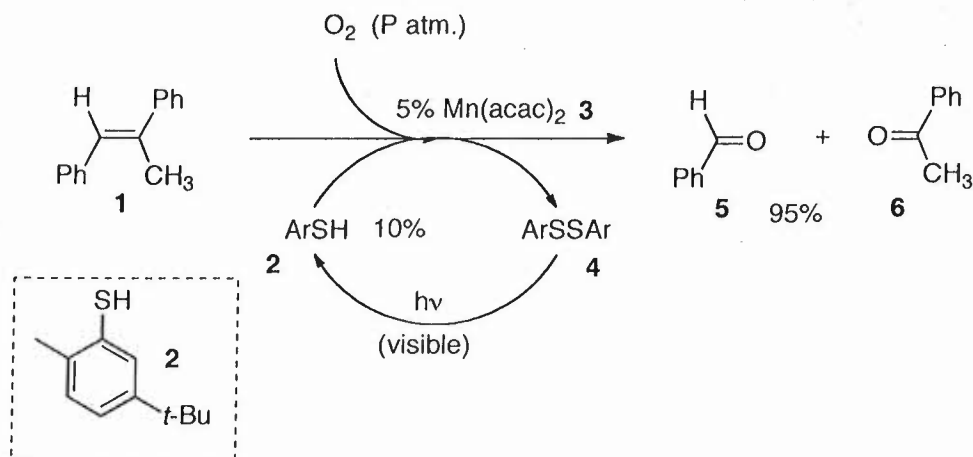
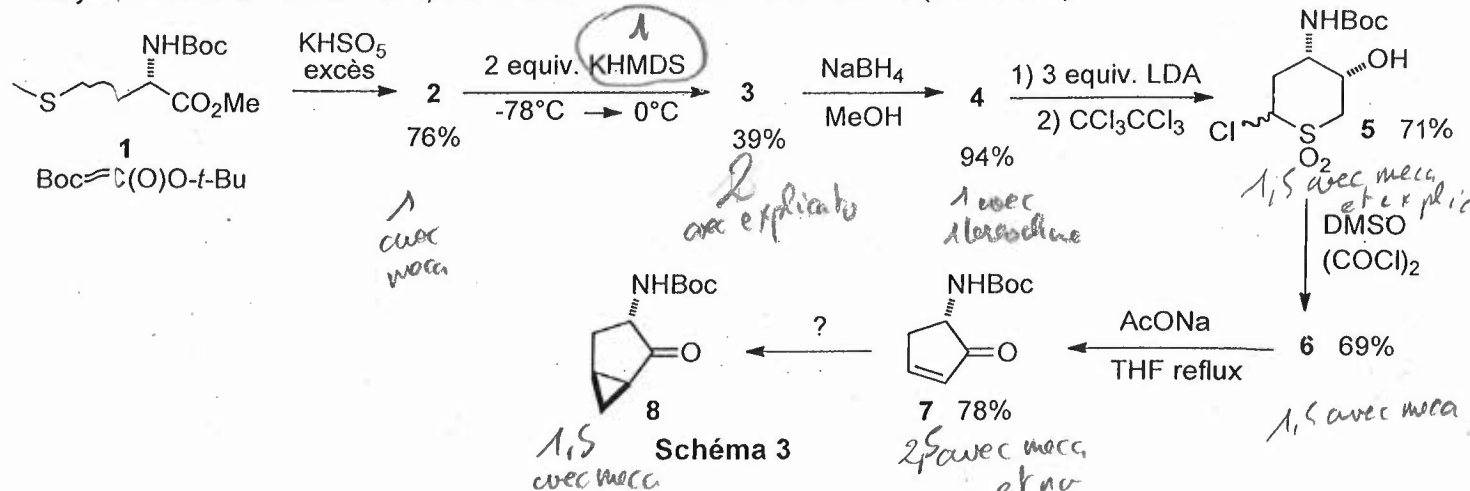


Schéma 2

- 1) Expliquer la réactivité en proposant un mécanisme de coupure C=C et en mettant en évidence le rôle du thiophénol, du manganèse et de la lumière.
- 2) La réaction se produit avec du thiophénol PhSH, mais quelle est la raison de l'utilisation du dérivé **2**?

Exercice III (35 min): D'après R.J.K. Taylor et coll. *Tet. Lett.* 1996, 41, 7457-7460.

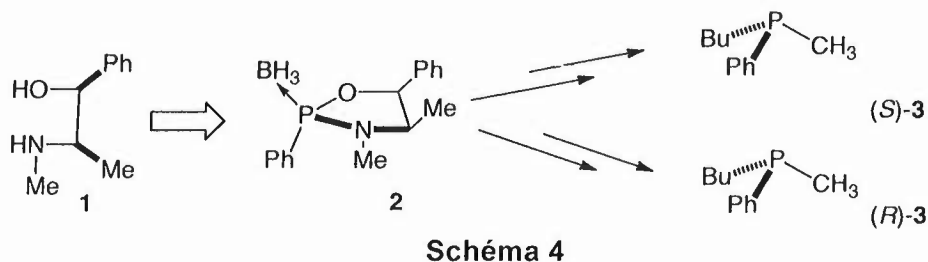
La synthèse stéréosélective de dérivés 2-amino-cyclopentanone tels que **8** est réalisée à partir de l'ester méthylique de la L-méthionine **1**, selon la suite de réactions suivantes (Schéma 3):



- 1) Retrouver la structure des intermédiaires **2**, **3**, **4** et **6** en justifiant votre réponse par l'écriture des réactions.
- 2) Proposer un mécanisme de formation pour le composé **2**.
- 3) Proposer une préparation de KHMDS. Proposer un mécanisme pour la formation de **3** et expliquer pourquoi 2 équivalents de KHMDS sont nécessaires.
- 4) La réaction de **3** avec le borohydrure de sodium conduit à **4**. Justifier la stéréochimie.
- 5) L'action de LDA sur **4** puis le piégeage de l'anion formé par l'hexachloroéthane conduit au produit **5** sous forme d'un mélange d'épimères. Ecrire la réaction complète. Proposer un mécanisme de formation pour **5** et expliquer pourquoi 3 équivalents de LDA sont nécessaires.
- 6) Le composé **5** réagit avec chlorure d'oxalyle en présence de DMSO pour donner **6**. Ecrire la réaction complète et donner le nom de la réaction. Proposer un mécanisme.
- 7) Le chauffage à reflux du THF du composé **6** en présence d'acétate de sodium, utilisé comme base, conduit au dérivé amido-cyclopenténone **7**. Ecrire la réaction complète et donner son mécanisme. Quel est le nom de cette réaction?
- 8) Proposer une réaction utilisant un réactif organosoufré pour former le composé **8**. Justifier la réaction par l'écriture d'un mécanisme et expliquer la stéréochimie.
- 9) Expliquer pourquoi le composé **3** n'a pas été utilisé directement (sans former **4**), pour donner le produit **6**.

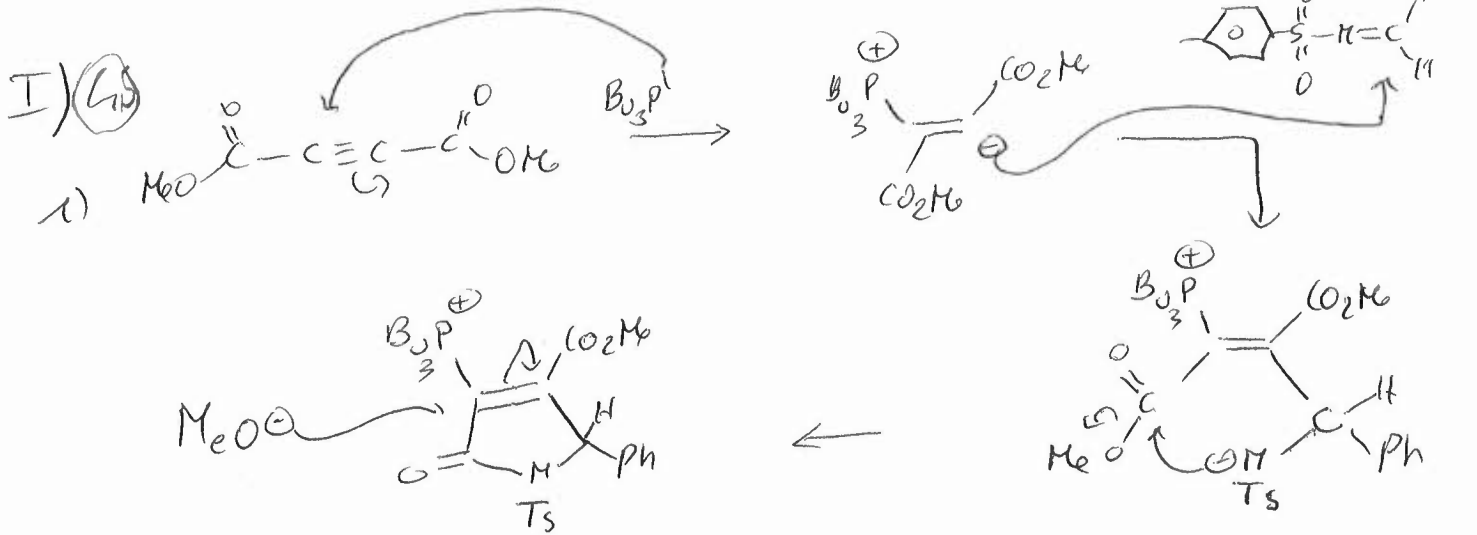
Exercice IV (15 min): d'après S. Jugé et coll. *Tet. Lett.* 1990, 41, 6357.

Proposer une synthèse stéréosélective de (S)- et (R)-*n*-butylméthylphénylphosphine **3** à partir du même complexe d'oxazaphospholidiine-borane **2** (méthode éphédrine 1). Ecrire les intermédiaires et la stéréochimie à chaque étape.

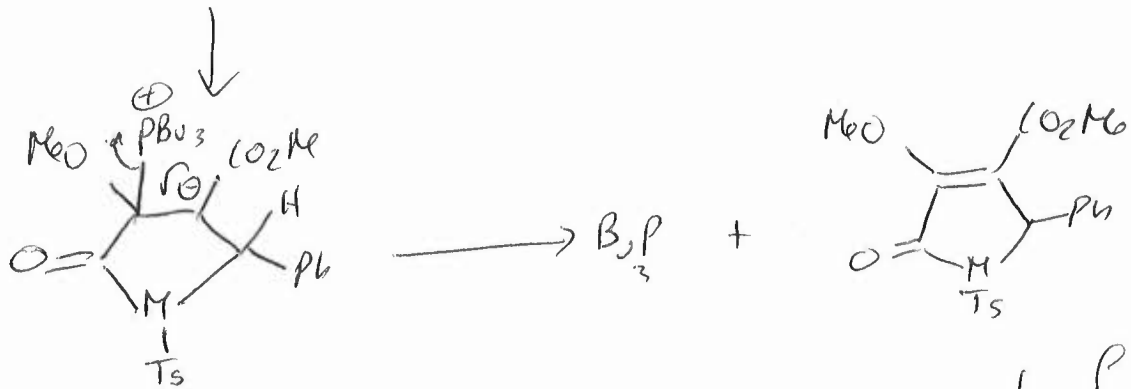


28 Janvier 16 - Examen de Master 2 - Hétérochimie - collég

1

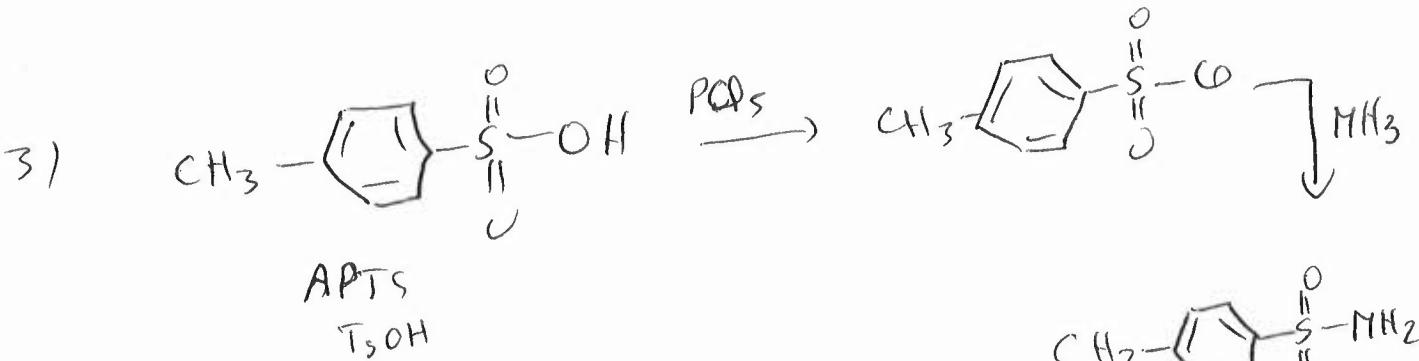


2,5

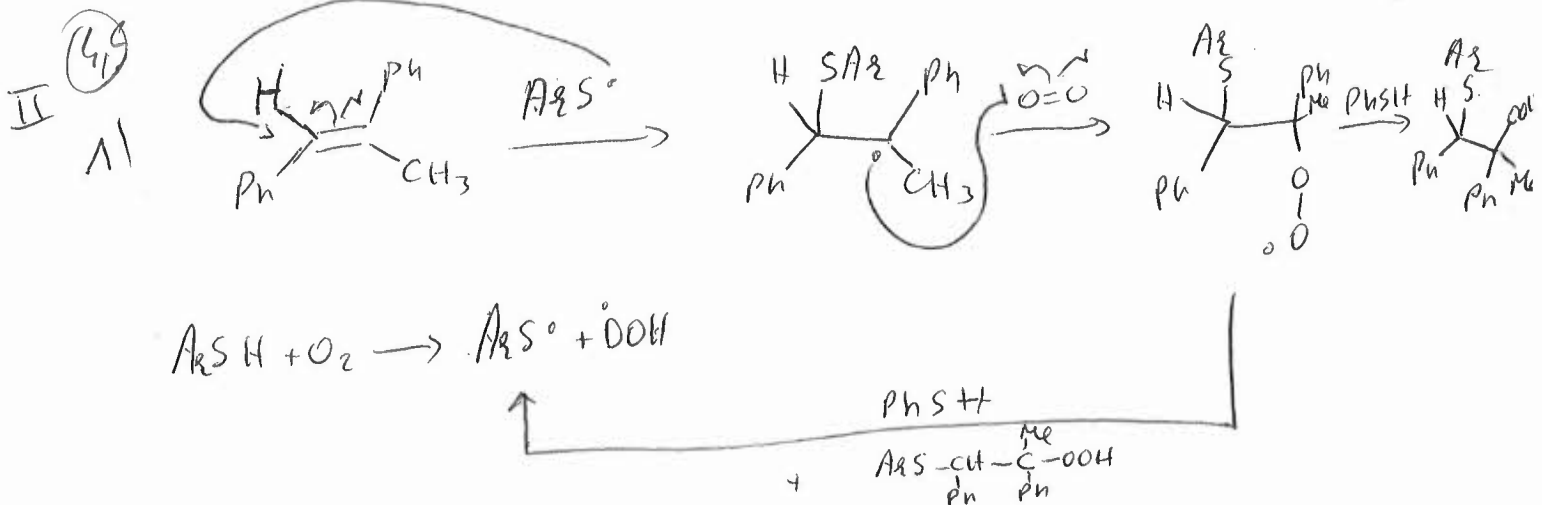


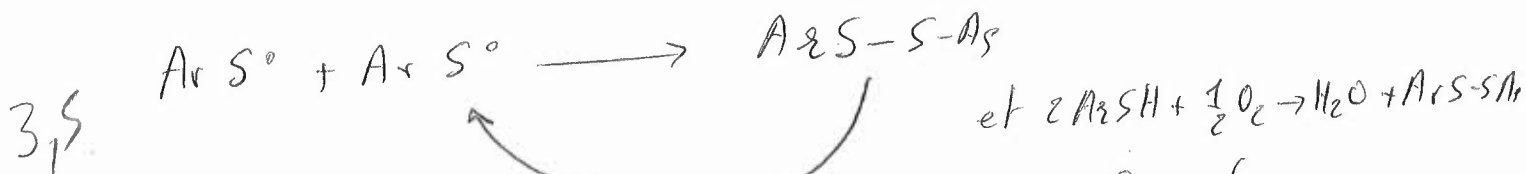
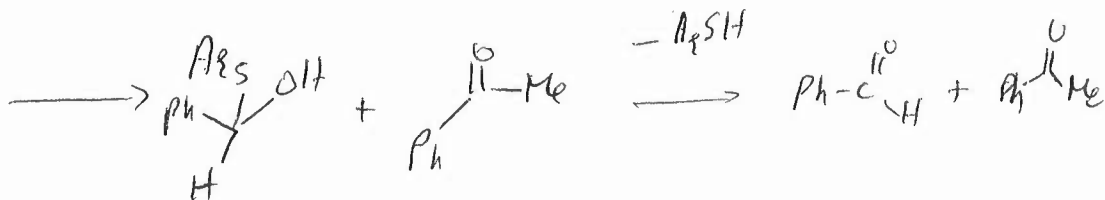
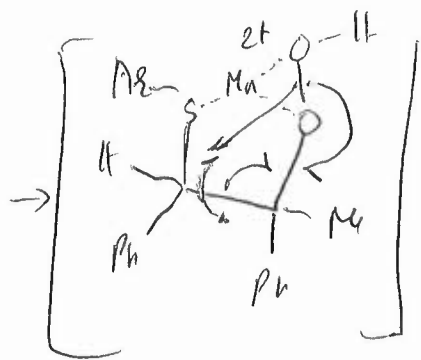
2) La phosphoryne étant libérée en fin de réaction la réaction est organocatalysée

0,1



1

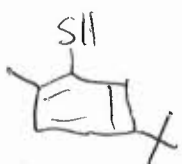




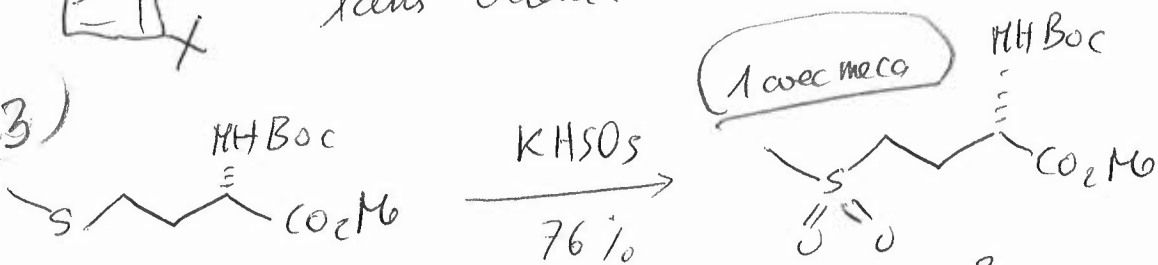
la lumière permet un recyclage du disulfure qui se forme par couplage du thiophenol ou des radicaux thiyles

2) PhSH forte odeur déplaisante

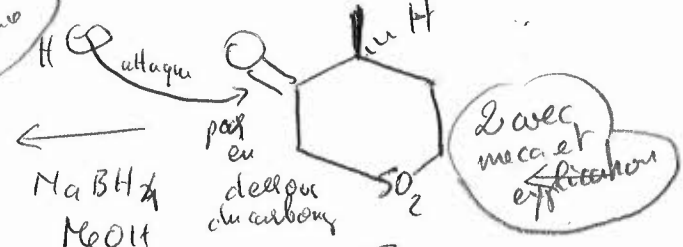
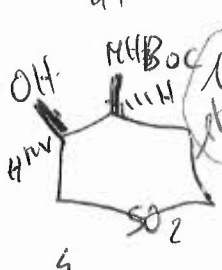
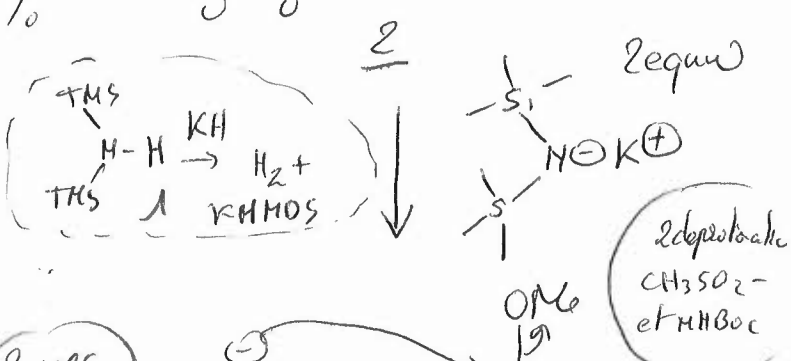
sans odeur.



III) (13)

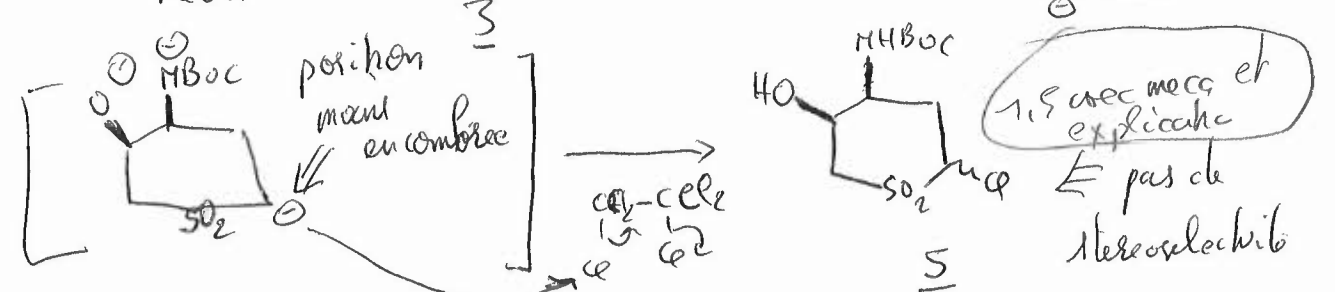


- 1)
- 2)
- 3)
- 4)

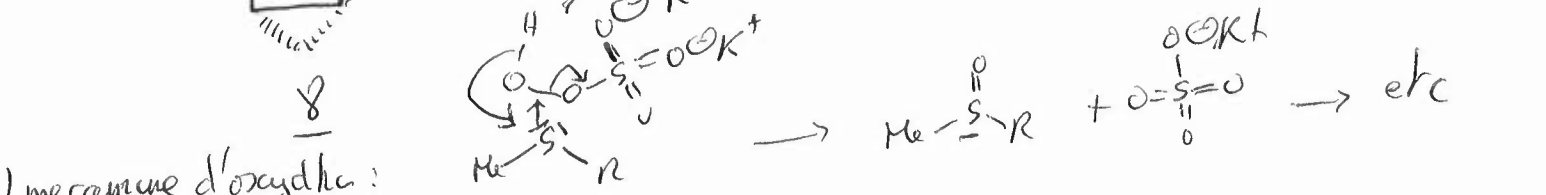
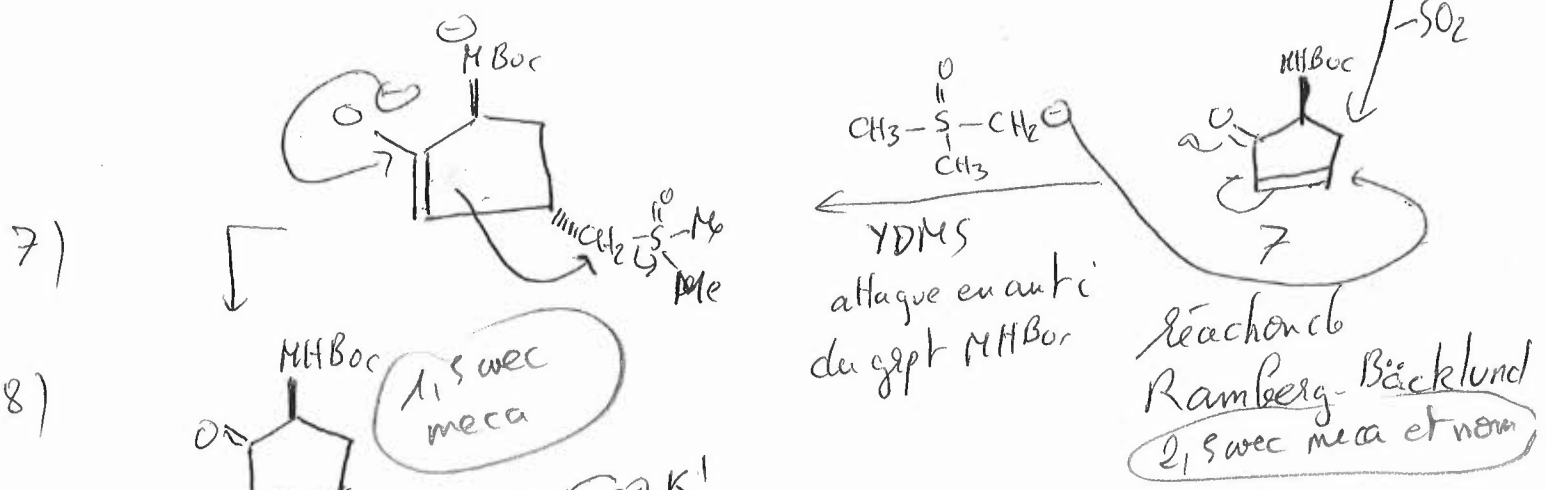
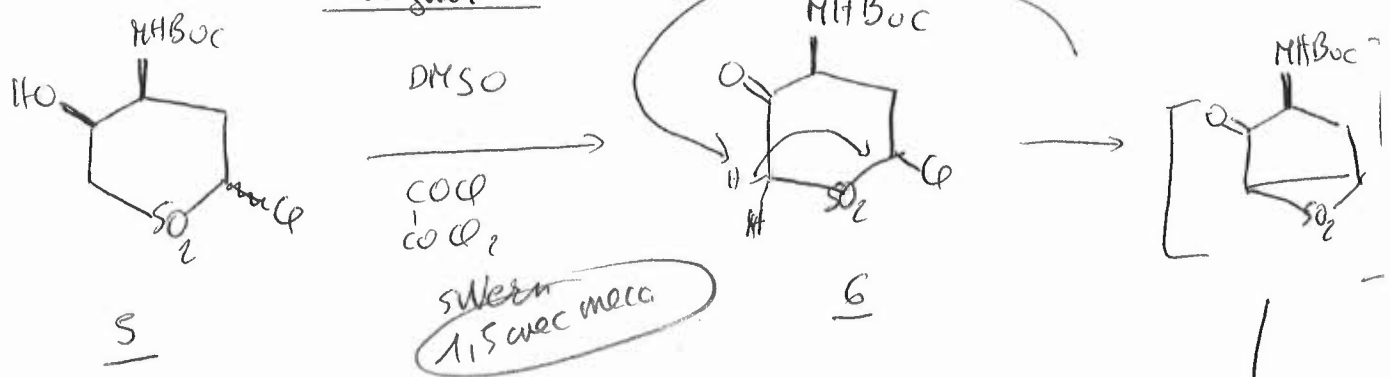


3 LDA

3 déprotonation  $\text{OH}^-$ ,  $\text{MeBoc}$ ,  $-\text{CH}_2\text{SO}_2-$

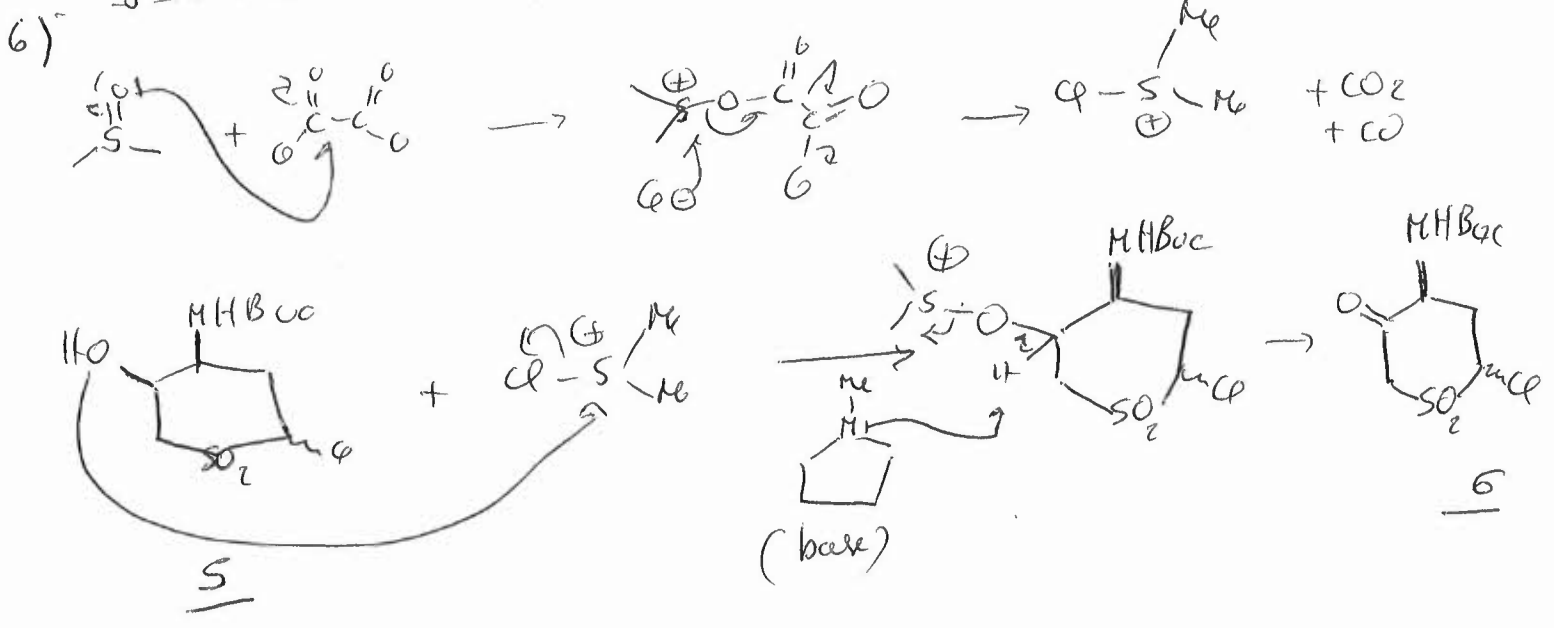


examen M2 - heterochimie collige  
22 sept 16



2) mécanisme d'oxydation:

oxydation de Swern mécanisme

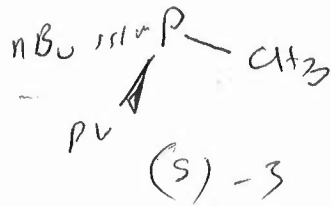
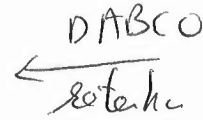
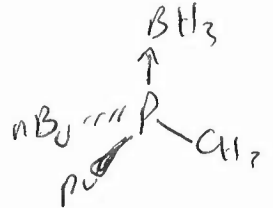
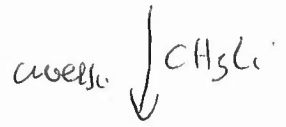
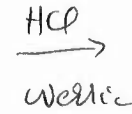
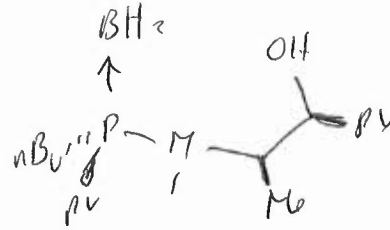
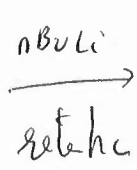
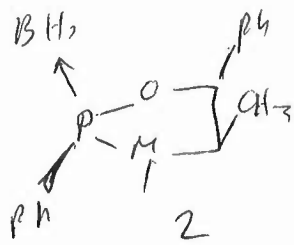


3) le composé 3 n'est pas obtenu pour être choisi parce que la réaction donnerait une chloroforme au pied de la colonne et un enduit en milieu basique.

Diagram showing a cyclohexane ring with a ketone group (C=O), a methyl group (Me), a sulfone group (SO<sub>2</sub>), and a tert-butyl ester group (tHBoc). A note indicates "mécanisme favorable à la réaction de Ramberg-Bäcklund".

examen M2 - heterochimie - collage  
27 janvier 2016

TV  
4.5



3 avec les intermediaires  
et la stereochimie

pour R(3) changer l'ordre d'introduction des substituants

1,5 MeLi en premier puis nBuLi