

Devoir Surveillé n° 5

le jeudi 16 mars 2017



Le mot « menthe » vient du latin *mentha*, qui dérive lui-même du grec μίνθη / Mínthê ou μίνθα / míntha, du nom de Minthé qui dans la mythologie grecque était une nymphe que Perséphone a métamorphosé en cette plante. Aimée d'Hadès, elle est délaissée par le dieu lorsque celui-ci enlève Perséphone.

Devoir Surveillé – option PC

Durée du devoir : 2 heures

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

- Les exercices sont indépendants ; ils peuvent être traités dans un ordre quelconque et des parties sont indépendantes dans chacun.
- Rendez des copies propres, lisibles, et dans lesquelles les numéros des questions seront bien reportés.
- Un résultat qui ne sera pas entouré ou souligné sera ignoré par le correcteur...
- Il n'est pas nécessaire de tout traiter pour rendre une bonne copie

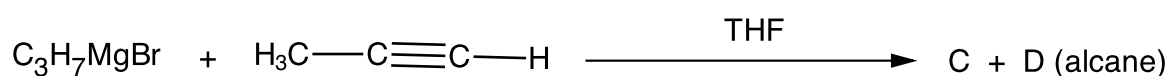
EXERCICE 1 <i>15 min</i> APPLICATIONS DES RESULTATS DU COURS

Compléter les séquences réactionnelles suivantes :

Séquence réactionnelle a)



Séquence réactionnelle b)



Séquence réactionnelle c)

A votre disposition :

Bromoéthane	CH ₃ CH ₂ -Br	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂
Iodométhane	CH ₃ -I	Magnésium en copeaux	Mg _(s)
Ethanol	CH ₃ CH ₂ -OH	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄
Carboglace	CO _{2(s)}	Eau	H ₂ O

Indiquer la séquence réactionnelle qui vous permettra de préparer le produit ci-dessous. Les réactifs, le solvant, la nature de la réaction (A_N, S_N, Acide/Base,...) sont à prendre ci-dessus, mais pas tous ! Le schéma réactionnel est attendu.

L'acide propanoïque

CH₃-CH₂-COOH

EXERCICE 2 : 15 min**R.M.N**

Données :

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
(CH ₃) ₄ Si (référence)	0	-CH-O-	3,5 – 4,5
-C-CH ₃	0,8 – 1	-O-H (alcool)	1 – 6 (large)
-C-CH ₂ -C-	1,3 – 1,5	-CH=CH-	5,0 – 6,8
-CH-C=C-	1,6 – 2,2	-CHO (aldéhyde)	9,5 – 9,9
-CH-C(O)-	2,5 – 2,7	-CO ₂ H	10,5 – 12,5

TABLEAU 1 - Table de déplacements chimiques en RMN-¹H

Au cours d'une synthèse réactionnelle, le composé **C** suivant a été isolé. Sa pureté a été déterminée par spectroscopie RMN ¹H dans le chloroforme deutéré CDCl₃ à 300 MHz. Les caractéristiques du spectre obtenu sont données dans le tableau 2. Les données utiles sont dans le tableau 1 ci-dessus.

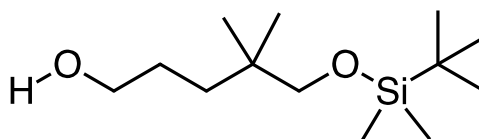


Figure 1 : le composé C

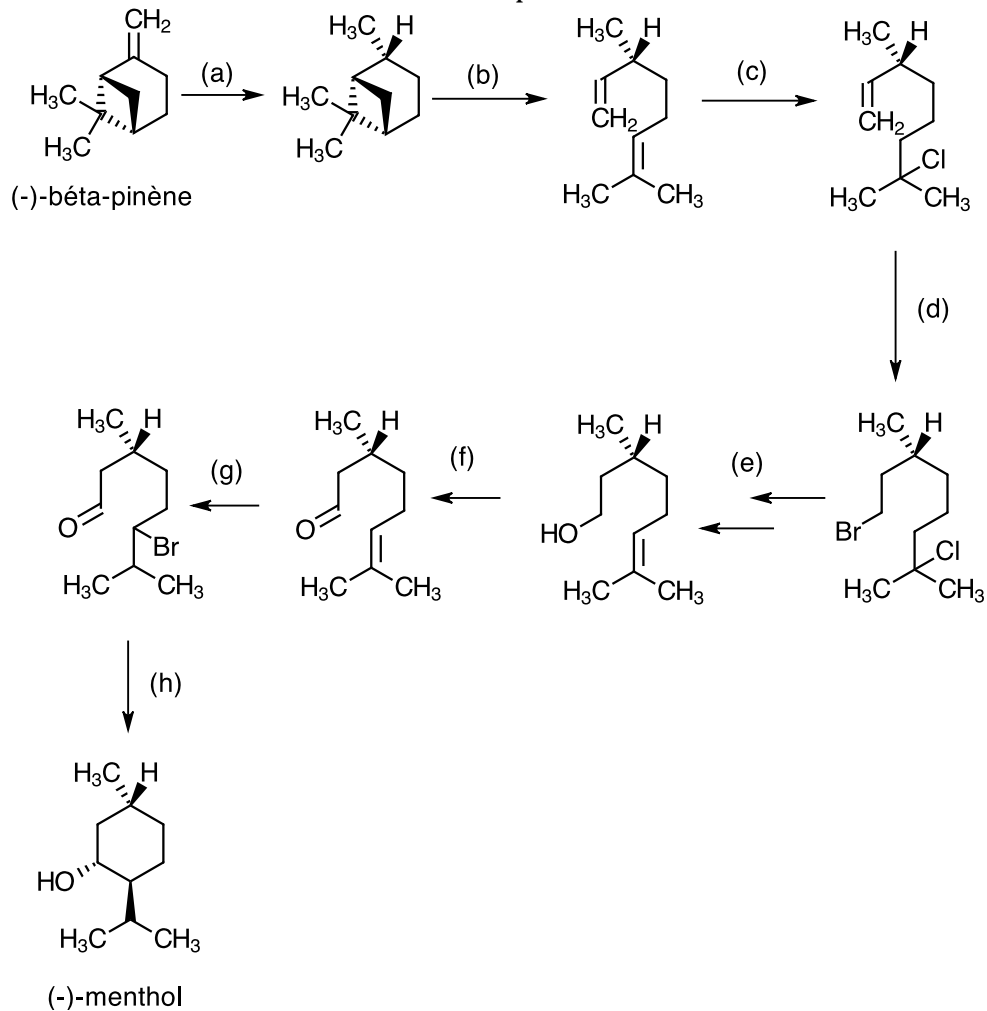
Cette molécule est dessinée dans le document à rendre. Vous pourrez repérer les protons directement sur ce document. Attribuer les signaux de RMN aux noyaux qui en sont responsables et commenter leur multiplicité.

protons	δ (ppm)	multiplicité	intégration
H ₁	0,01	singulet	6 H
H ₂	0,83	singulet	6 H
H ₃	0,88	singulet	9 H
H ₄	1,21 – 1,29	triplet	2 H
H ₅	1,41	singulet	1 H (large)
H ₆	1,46 – 1,58	multiplet	2 H
H ₇	3,24	singulet	2 H
H ₈	3,61	triplet	2 H

TABLEAU 2

EXERCICE 3 30 min
UNE SYNTHÈSE DU (-)-MENTHOL

Voici une synthèse du (-)-menthol, dont nous nous proposons d'étudier quelques unes des étapes.

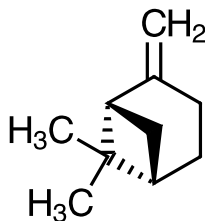


(-)-Menthol Synthesis from (-)-beta-Pinene

J.P Bain, R.L. Webb & B.J. Kane

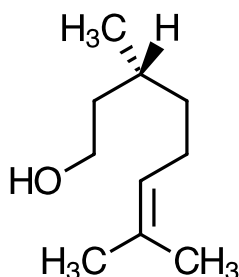
Le réactif de départ est le (-)-béta-pinène.

- 1) Repérer les atomes de carbone asymétriques du (-)-béta-pinène.

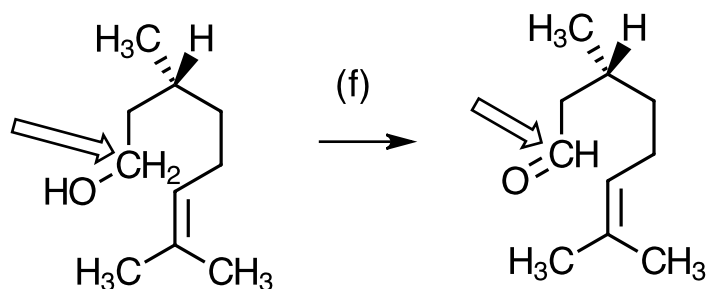


L'étape (f) résume le passage de l'alcool à l'aldéhyde. C'est une réaction d'oxydation de l'alcool primaire. On peut utiliser différents oxydants du laboratoire, comme le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ ou bien l'hypochlorite de sodium $NaClO$.

- 2) Nommer l'alcool de départ (représenté ci-dessous) selon les règles de l'IUPAC. *On ne s'intéressera pas au stéréodescripteur.*



- 3) Indiquer le nombre d'oxydation des atomes de chrome et de chlore dans ces deux oxydants, $Cr_2O_7^{2-}$ et ClO^- .
- 4) Indiquer le nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) du carbone fonctionnel de l'alcool et de l'aldéhyde (repéré par une flèche ci-dessous) :



- 5) Indiquer une séquence réactionnelle (qui comporte donc plusieurs étapes) qui vous permette d'effectuer la transformation (h). Vous préciserez clairement les réactifs qu'il vous faut pour chacune des étapes qui composent cette séquence, et le solvant. **N'inventez pas de réaction!** *Tout est dans le chapitre abordant les organomagnésiens.*
- 6) Discuter l'aspect stéréochimique de votre proposition de séquence.
- 7) Représenter le (-)-menthol dans sa conformation la plus stable.

EXERCICE 4

60 min

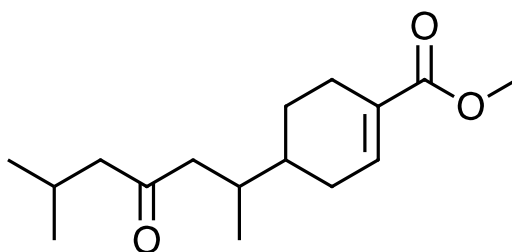
SYNTHÈSE DE LA JUVABIONE*Données*

Numéros atomiques :

H : 1 ; Li : 3 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; Mg : 12 ; Al : 13 ; P : 15 ; Cl : 17 ; Zn : 30

Lors de l'écriture de mécanismes, une représentation simplifiée des espèces réagissantes est admise.

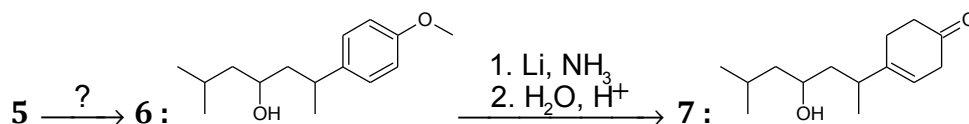
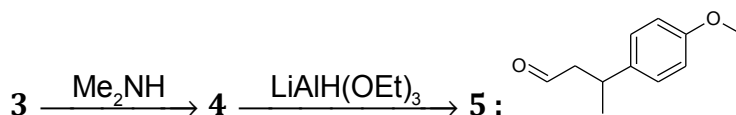
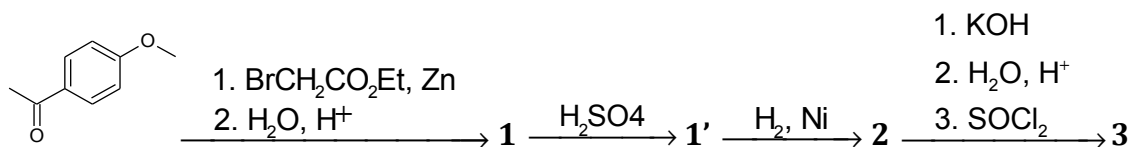
La juvabione est un dérivé de terpène que l'on peut extraire de certaines plantes. Elle agit sur les processus de métamorphose des insectes. Depuis la fin des années 60, plusieurs synthèses totales plus ou moins stéréosélectives en ont été publiées. On va s'intéresser en particulier à l'une des premières, proposée par MORI et MATSUI (*Tetrahedron* **24**, 3127, 1968).

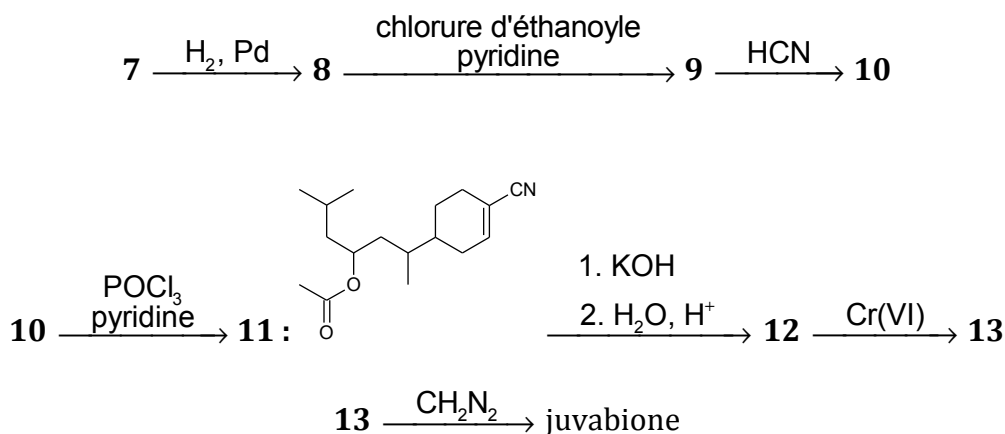


juvabione

Schéma de la synthèse :

Dans la suite, *Et* désigne le groupe éthyle (C₂H₅) et *Me* représente le groupe méthyle (CH₃). BrCH₂CO₂Et est le 2-bromoéthanoate d'éthyle.





Le zinc réagit avec les halogénoalcanes (dérivés R-Br ici) de façon analogue au magnésium et forme des composés dits organozinciques dont la réactivité est analogue, mais plus faible, à celle des organomagnésiens.

- 1) Ecrire la configuration électronique fondamentale du magnésium (Z=12) et celle du zinc (Z=30). Justifier cette analogie de réactivité de Mg et Zn.
- 2) Donner le bilan de la réaction entre le magnésium et le 2-bromoéthanoate d'éthyle. En déduire la formule de l'organozincique obtenu par réaction entre le zinc et le 2-bromoéthanoate d'éthyle.
- 3) Quel solvant peut-on envisager ? Quelles doivent être ses deux propriétés requises ? Préciser son rôle.
- 4) Donner la structure du composé **1** et proposer un schéma mécanistique pour sa formation par analogie avec les réactions impliquant les organomagnésiens mixtes.

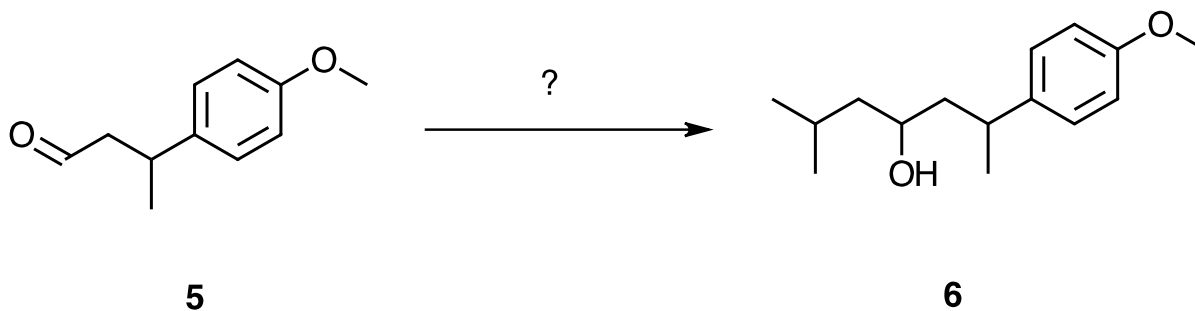
Après son obtention, **1** subit une déshydratation et **1'** obtenu est transformé en **2**. On ne cherche pas à élucider **2**.

La réaction impliquant **2** et KOH est une réaction de saponification. Après passage en milieu acide, on obtient le chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle SOCl₂.

Arrêtons-nous un instant sur le passage **4** à **5**

- 5) L'anion AlH(OEt)₃⁻ est intéressant en synthèse car il fournit des ions hydruure H⁻. Cet ion hydruure a-t-il des propriétés acides ou basiques ? Nucléophiles ou électrophiles ?

Une étape importante sur laquelle nous allons nous attarder un peu plus est celle permettant le passage de **5** à **6** :



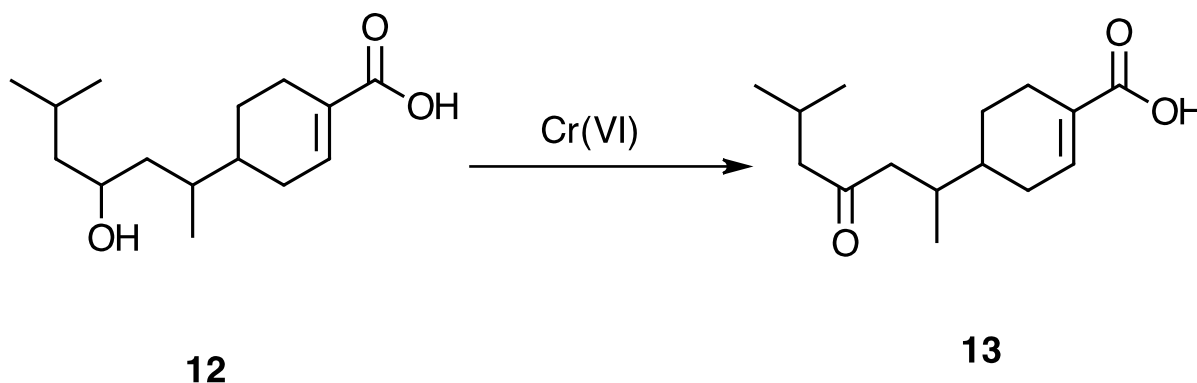
6) Proposer un réactif, et la séquence réactionnelle adéquate, pour obtenir le composé **6** à partir de **5**.

7) Discuter de la stéréochimie de la méthode proposée : la séquence que vous proposez est-elle stéréosélective ?

L'association de POCl_3 à la pyridine permet une réaction de déshydratation.

8) Proposer une représentation de LEWIS pour POCl_3 . Quelle est la géométrie autour de l'atome de phosphore ?

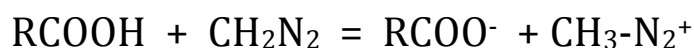
Les structures de **12** et de **13** sont les suivantes.



9) Quel est le rôle du Cr(VI) dans l'étape **12** \rightarrow **13**. Donner la structure de **13**.

10) Proposer deux formes mésomères pour CH_2N_2 . Montrer que l'une d'elle justifie que le carbone possède des propriétés basiques.

La réaction entre la base CH_2N_2 et l'acide carboxylique **13** que l'on pourra noter RCOOH est :



A la fin de cette première réaction acide/base, une dernière réaction transforme **13** en juvabone.

11) Sachant que la réaction **13** → juvabione s'accompagne un dégagement gazeux, quelle est la nature de la réaction observée ? Quelle est la nature du dégagement gazeux ?

12) Indiquer les atomes de carbone asymétrique de la juvabione. Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration de la juvabione ?

FIN DU DEVOIR