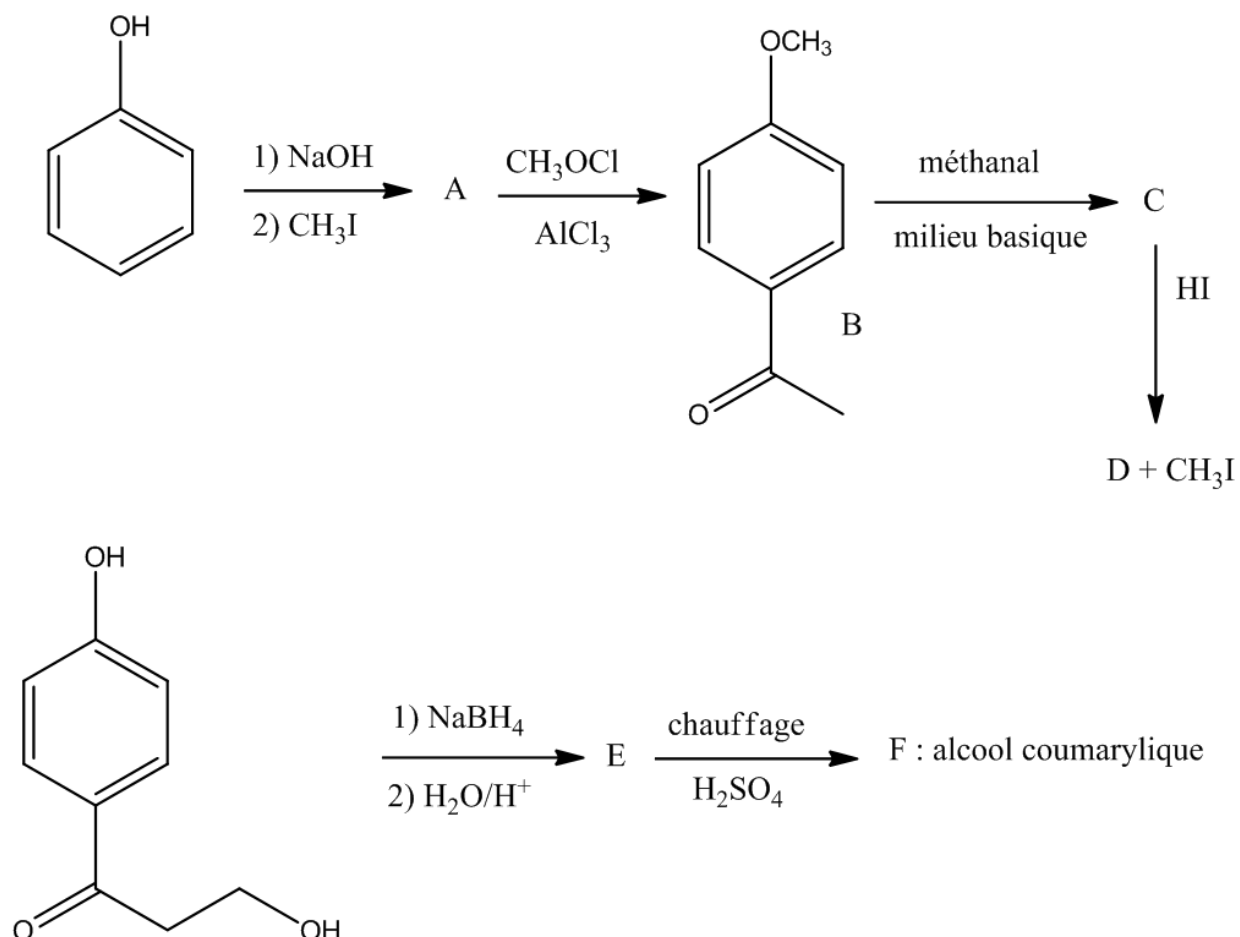


DM 09 : Chimie organique

A rendre le mardi 28/03/2017

I) Synthèse de l'alcool coumarylique

Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique. On se propose de réaliser la synthèse de l'alcool coumarylique à travers les étapes suivantes :



- 1) Donner la formule semi-développée et le nom de A.
- 2) Ecrire le produit de la réaction entre le produit B et une base forte.
- 3) Ecrire le mécanisme de la réaction au cours de laquelle le composé C est formé.
- 4) Ecrire les formules des composés D, E et F.
- 5) Comment justifier la régiosélectivité de la réaction E \rightarrow F ?

II) Synthèse de l'oestrone

1) Le 4-oxohexanal traité mole à mole par le LDA à 10°C dans le THF fournit un composé majoritaire **12** de formule brute $C_6H_9O_2Li$ dont le chauffage en milieu basique donne par cyclisation **13** de formule brute C_6H_8O présentant en IR une bande d'absorption vers 1685 cm^{-1} .

a) Quels sont les différents produits de formule semi-développée $C_6H_9O_2Li$ que l'on peut obtenir lors de la première réaction ? On précisera le mécanisme de leur formation. En fait, **12** est celui qui se cyclise le plus facilement.

b) Préciser la formule du composé **13** ainsi que le mécanisme de sa formation en milieu basique. Commenter l'absorption en IR de composé à 1685 cm^{-1} par rapport à la bande d'absorption de la cyclopentanone à 1750 cm^{-1} .

2) La molécule **13** est modélisée par la 3-méthylpent-3-èn-2-one dont les coefficients des OM sont obtenus par la méthode de Hückel. La dernière colonne représente la charge nette q_i/e des atomes considérés.

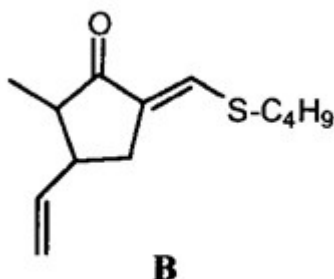
| Energies | HO | BV |
|----------|--------|--------|
| C_2 | 0,109 | 0,560 |
| O | -0,421 | -0,397 |
| C_3 | 0,583 | 0,233 |
| C_4 | 0,531 | -0,645 |

a) Sur quel atome va se porter l'attaque d'un réactif nucléophile dans le cas d'une réaction sous contrôle orbitalaire ?

b) L'addition de $(CH_2=CH)_2CuLi$ sur le composé **13** donne uniquement le composé **14** dont on précisera la formule semi-développée. Quel est le nombre de stéréoisomères de ce dernier composé ? Quel est le nombre d'atomes d'hydrogène « acides » du produit **14** ?

3) La suite de la préparation de l'oestrone nécessite de bloquer deux des atomes d'hydrogène du carbone secondaire en α du $C=O$. Le produit **14** est traité par du méthanoate d'éthyle en excès en présence d'hydrure de sodium dans le benzène à température ambiante. On obtient ainsi le produit **15** de formule brute $C_9H_{12}O_2$. La forme tautomère de cette molécule réagit avec le buthanethiol C_4H_9SH en donnant le synthon **B**.

Proposer une suite de réactions explicitant le passage de **14** à **15**.



III) Synthèse d'une phéromone

1. Réduction de la cyclohexanone par voie magnésienne.

On verse une solution dans l'éther anhydre de bromométhane sur du magnésium puis on verse de la cyclohexanone sur le composé A obtenu. L'hydrolyse acide conduit à B que l'on déshydrate pour obtenir un mélange de deux isomères C et C' (C est majoritaire).

Donner la formule semi-développée des composés A, B, C et C' en justifiant la régiosélectivité observée.

2. Utilisation de la réaction de Wittig.

L'action du bromométhane sur la triphénylphosphine (composé de formule $P(Ph)_3$ où Ph représente le cycle benzénique) conduit au bromure de phosphonium D. L'action d'une base forte sur D conduit à un ylure Y pour lequel on peut admettre les deux formules suivantes :



a. Écrire la structure électronique de l'atome de phosphore ($Z = 15$) et citer un élément situé dans la même colonne de la classification périodique.

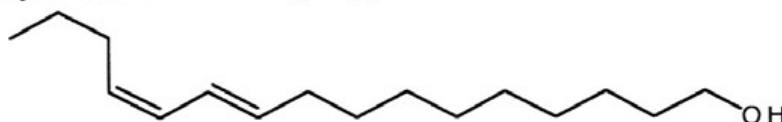
b. Justifier - à partir de sa structure de Lewis - les propriétés nucléophiles de la triphénylphosphine.

c. À quel type de réaction appartient le passage de la triphénylphosphine au composé D ?

d. Quel est le composé organique formé par action de Y sur la cyclohexanone ?

3. Application de la réaction de Wittig à la synthèse d'une phéromone sexuelle.

On étudie la synthèse d'une bombykol, phéromone sexuelle de formule :

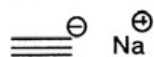


a. L'action de l'acétylure de monosodium sur le 1-bromopropane conduit à l'alcyne E de formule brute C_5H_8 .

- Justifier le caractère nucléophile de l'acétylure de monosodium.

- Donner la formule semi-développée et le mécanisme de formation de E.

Formule de l'acétylure de monosodium :



b. Le produit E est dissous dans l'éther anhydre et refroidi. À cette solution étherée, on ajoute goutte à goutte une solution de bromure d'éthylmagnésium. On observe un dégagement gazeux, et il se forme le composé F. Dans la solution étherée de F on fait barboter du méthanal gazeux anhydre. Après hydrolyse acide et extraction, on isole le composé G.

- Écrire l'équation-bilan de formation de F, donner la structure de ce composé et préciser la nature du gaz dégagé.

- Écrire le mécanisme de réaction de F sur le méthanal, ainsi que la structure de G obtenu après l'hydrolyse acide.

c. L'action du tribromure de phosphore sur G conduit à H.
Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

d. L'action de la triphénylphosphine sur H donne I ; ce dernier composé opposé à l'éthanolate de sodium donne l'ylure J. L'action de J sur le 10-oxodécanoate d'éthyle conduit à l'ester K.
Donner la formule semi-développée des composés I, J et K.

e. On soumet K à une monohydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar, ce qui permet d'obtenir le diène L.
Préciser la stéréochimie de l'hydrogénation catalytique et donner la structure de L.

f. Le composé L est dissous dans l'éthoxyéthane anhydre ; la solution obtenue est additionnée à une suspension de tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) dans l'éthoxyéthane anhydre. Après hydrolyse prudente, on isole le bombykol.
Proposer un mécanisme simplifié pour la réduction de la fonction ester de L par l'hydrure H^- .