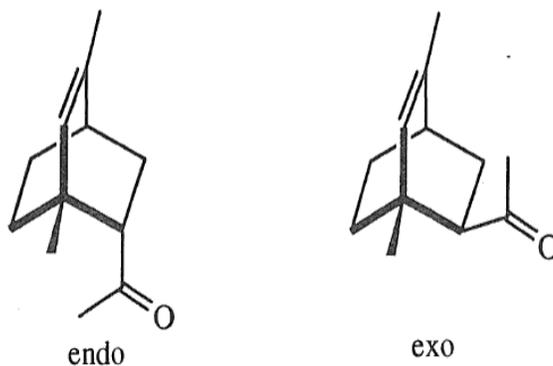


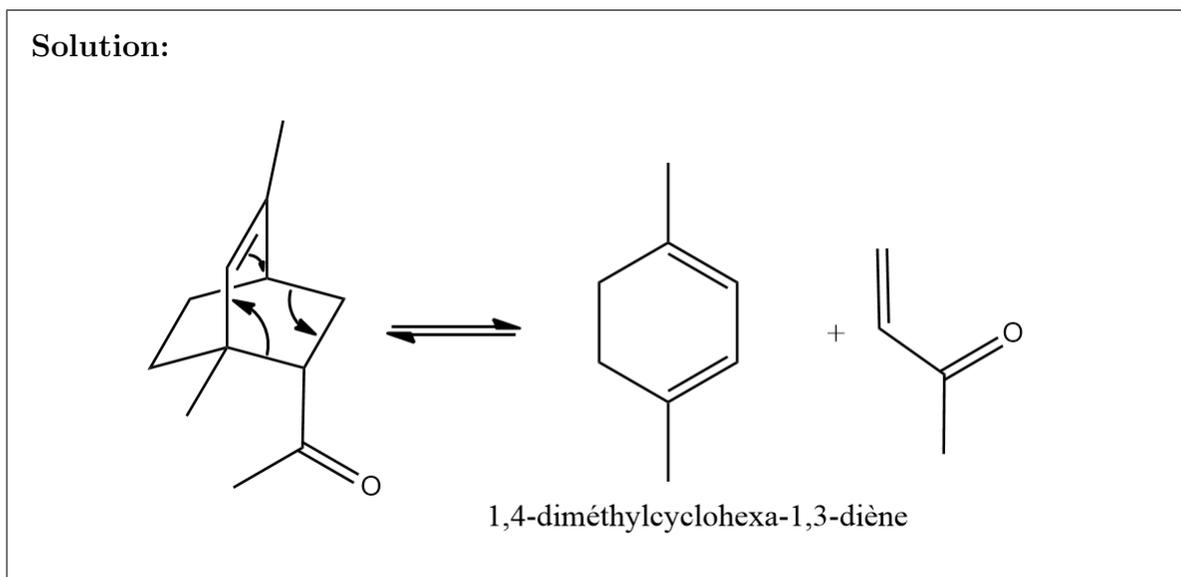
Synthèse du patchoulol

Le patchoulol est un alcool de formule brute $C_{15}H_{26}O$. Il est issu de l'huile essentielle d'une famille de plantes, les patchoulis, voisines des menthes, et utilisé en parfumerie moderne.

La réaction de Diels-Alder entre un cyclohexadiène disubstitué et la but-3-én-2-one fournit le composé **A** ($C_{12}H_{18}O$) de stéréochimie endo :

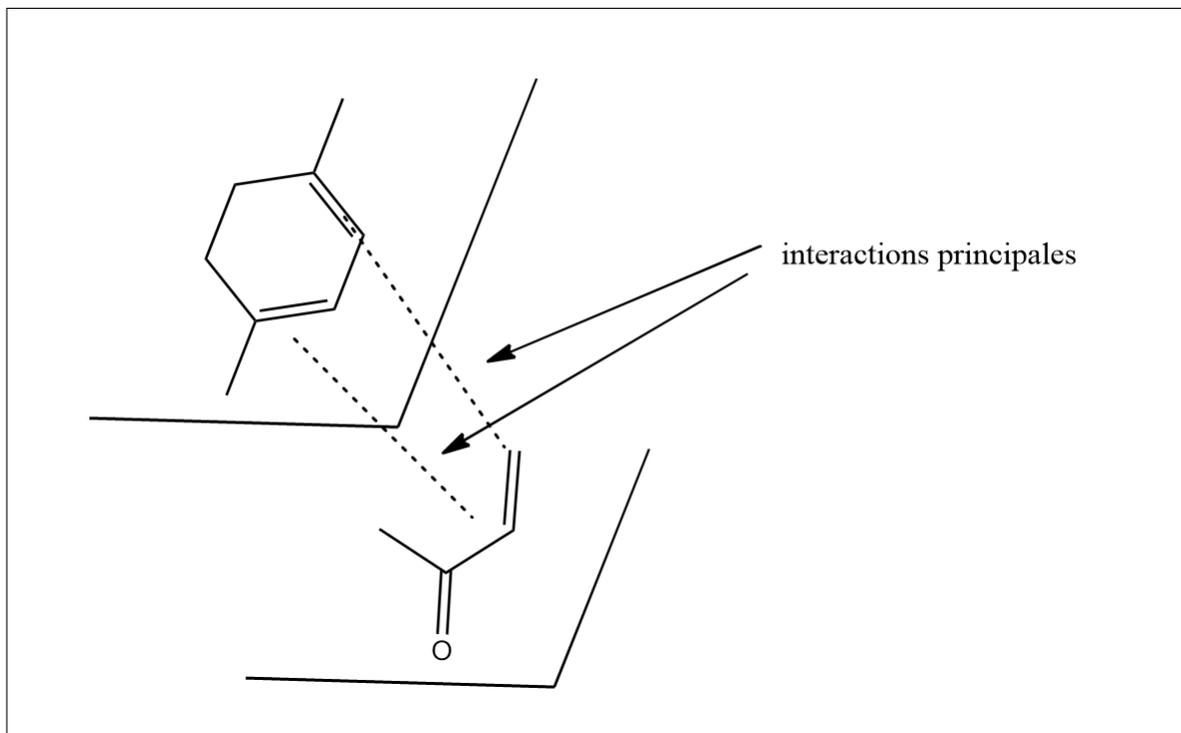


1. Préciser la formule semi-développée et la nomenclature du cyclohexadiène de départ.

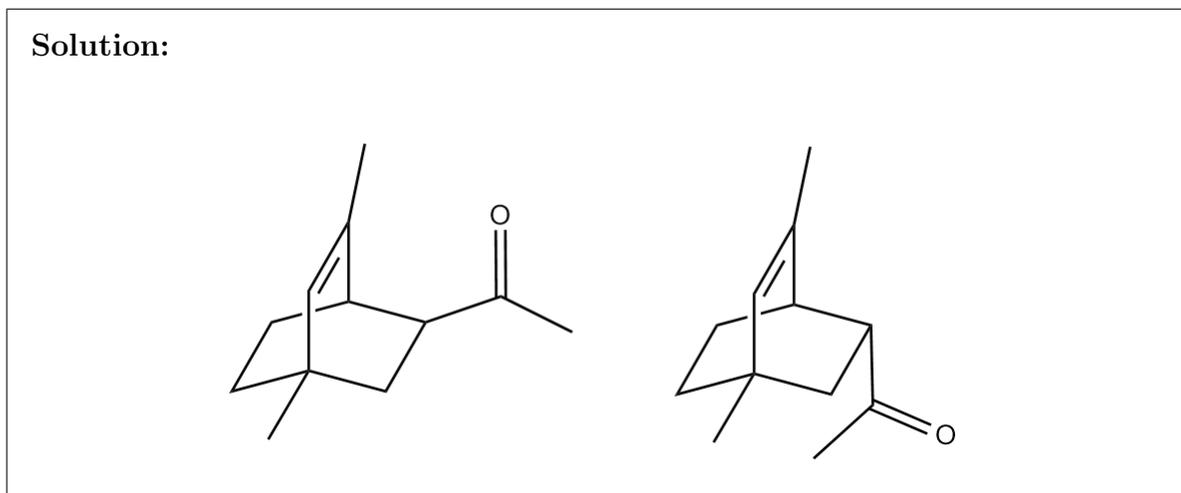


2. Quel est le mécanisme de la réaction? Préciser, sans la justifier, l'approche des deux réactifs conduisant au composé A endo.

Solution: L'approche se fait selon deux plans parallèles :



3. Quels produits secondaires obtient-on en effectuant la réaction ?



On donne les orbitales moléculaires du système π obtenues par un calcul de Hückel sur le cyclohexadiène disubstitué modélisé par le 2-méthylpenta-1,3-diène et sur la but-3-én-2-one. Les grandeurs α et β sont négatives.



Numérotation des atomes dans les calculs de Hückel

E	$\alpha+2,38\beta$	$\alpha+2,24\beta$	$\alpha+1,30\beta$	$\alpha+0,48\beta$	$\alpha-0,71\beta$	$\alpha-1,69\beta$
C1	0,163	-0,075	0,346	-0,648	0,546	0,361
C2	0,387	-0,168	0,451	-0,309	-0,309	-0,608
C3	0,263	0,046	0,560	0,400	-0,337	0,584
C4	0,239	0,272	0,279	0,501	0,632	-0,376
C5	0,439	0,803	-0,281	-0,230	-0,163	0,071
C6	0,710	-0,496	-0,454	0,142	0,101	0,116

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π du 2-méthylpenta-1,3-diène

E	$\alpha+2,41\beta$	$\alpha+1,58\beta$	$\alpha+1,00\beta$	$\alpha-0,41\beta$	$\alpha-1,58\beta$
O	0,326	0,594	-0,577	0,390	-0,234
C1	0,787	-0,584	0	0,160	-0,118
C2	0,460	0,347	0	-0,550	0,603
C3	0,231	0,364	0,577	-0,275	-0,637
C4	0,096	0,223	0,577	0,665	0,403

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π de la but-3-én-2-one

On précise que le diagramme du 2-méthylpenta-1,3-diène est rempli par 8 électrons et celui de la but-3-én-2-one par 6 électrons.

4. Identifier les orbitales frontières des deux molécules.

Solution: Les orbitales frontières sont :

	HO	BV
2-méthylpenta-1,3-diène	$\alpha + 0,48.\beta$	$\alpha - 0,71.\beta$
but-3-én-2-one	$\alpha + 1,00.\beta$	$\alpha - 0,41.\beta$

5. Quelle est l'interaction prédominante entre ces orbitales ?

Solution: L'interaction principale est entre la HO la plus haute (celle du diène) et la BV la plus basse (celle de la cétone).

6. En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fasse intervenir les atomes qui ont les plus gros coefficients dans chacune des orbitales interagissantes, justifier le fait que **A** est le produit majoritaire de la réaction. On se limitera à expliquer la régiosélectivité et non la stéréosélectivité endo de la réaction.

Solution:

