

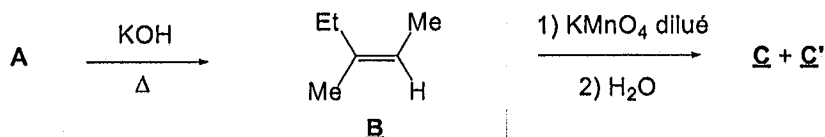
Examen UE51 Mécanismes réactionnels en chimie organique

3 janvier 2022

Durée 2h. Aucun document autorisé. La note tiendra compte du soin et de la rédaction.

Problème 1 Réactivité (environ 3 points)

Lorsque l'on traite le composé A par de la potasse à chaud, on obtient un seul alcène B.

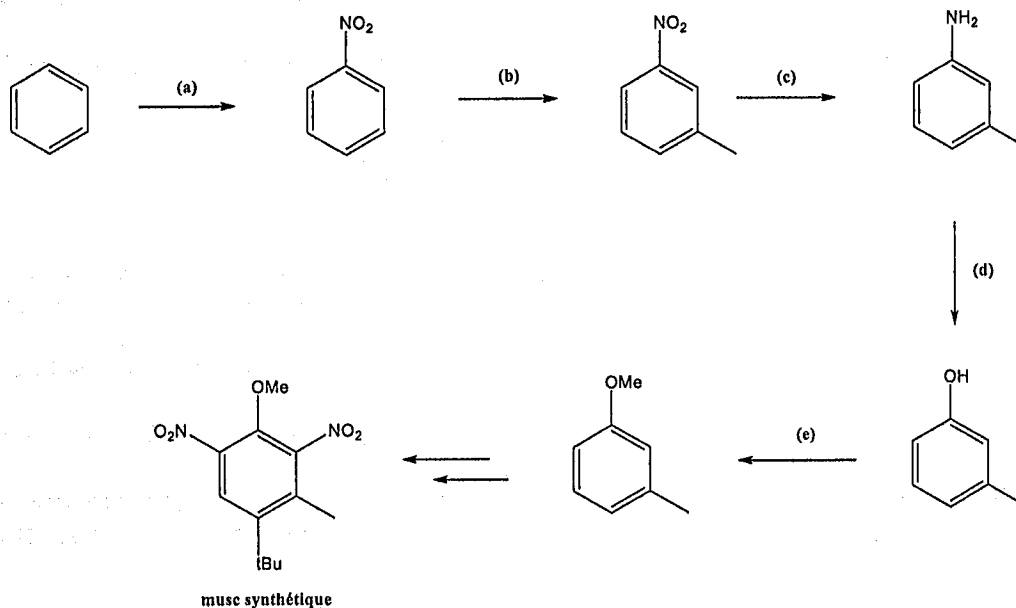


Identifier les composés A, C et C' en décrivant brièvement les réactions observées et en précisant la stéréochimie des composés obtenus.

Problème 2 Les dérivés aromatiques (environ 6 points)

Toutes les questions du problème sont indépendantes

Les muscs sont des substances odorantes qui proviennent à l'origine d'animaux. D'autres sont des produits de synthèse comme le musc obtenu ci-dessous. Voici le schéma de synthèse proposé :



2.1) étape (a) : Donner le nom de cette réaction et la famille de réactions à laquelle elle appartient. Donner les réactifs utilisés et décrire le mécanisme de cette réaction.

2.2) étape (b) : Donner les réactifs utilisés et justifier la régiosélectivité de la réaction.

2.3) étape (c) : Donner les réactifs utilisés.

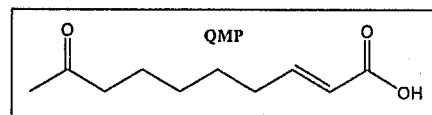
2.4) étape (d) : Proposer une suite réactionnelle pour former le *m*-méthylphénol à partir de la *m*-méthylaniline (sans détailler les mécanismes).

2.5) étape (e) : Donner la zone de pKa du *m*-méthylphénol. Donner les réactifs utilisés pour cette étape en justifiant la réponse.

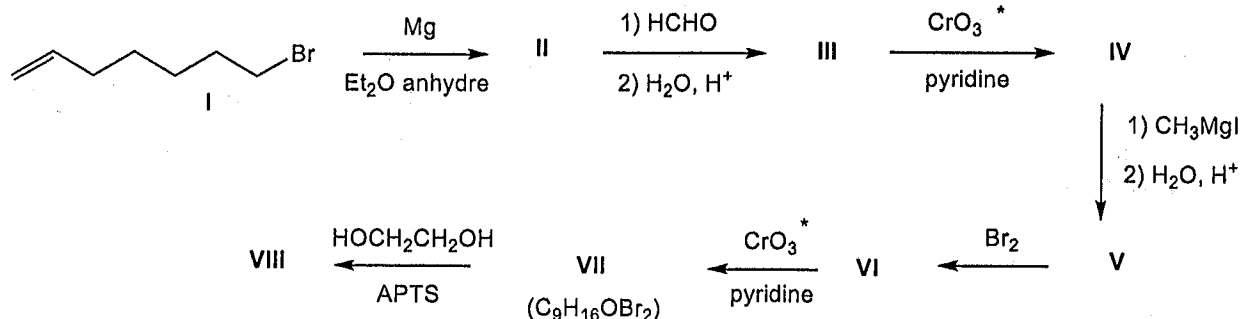
Problème 3 Synthèse d'une phéromone (environ 8 points)

Toutes les questions du problème sont indépendantes

L'acide 9-oxodéc-2-énoïque (noté QMP) est une phéromone de reine d'abeilles. Une synthèse en 2 séquences réactionnelles est proposée:



1^{ère} séquence



3.1) Donner les structures des composés **II** à **VIII** en décrivant les réactions observées (sans détailler les mécanismes).

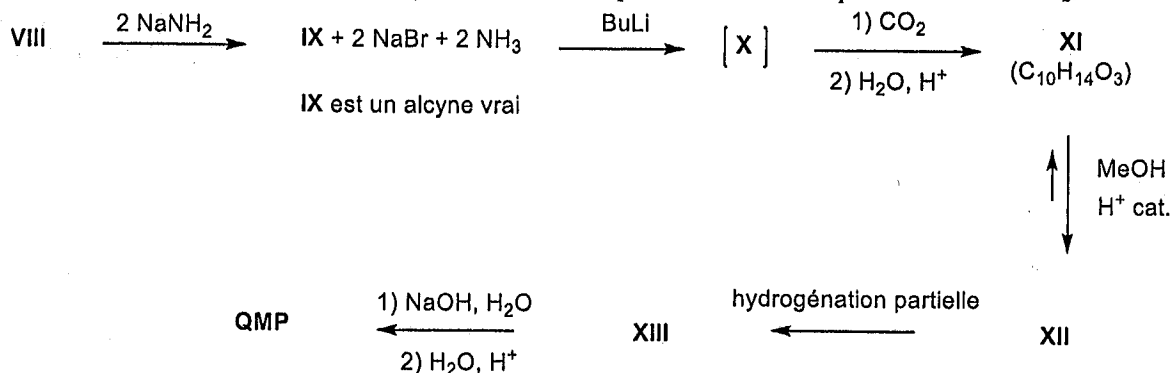
3.2) Proposer un mécanisme pour la réaction **V** → **VI**.

3.3) A quoi sert l'étape **VII** → **VIII** ? Pourquoi est-il préférable d'utiliser de l'éthane-1,2-diol plutôt que de l'éthanol dans cette étape ?

* **NB** : CrO₃/pyridine permet l'oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes et des alcools secondaires en cétones.

2^{ème} séquence

On continue la synthèse en faisant réagir à chaud le composé **VIII** avec 2 équivalents de NaNH₂.



3.4) Donner les structures des composés **IX** à **XIII** (sans détailler les mécanismes).

3.5) Quelle est la nature de la réaction **IX** → **X** ? Justifier.

3.6) Donner le nom de la réaction de formation du composé **XII**. Proposer un mécanisme.

3.7) Proposer une autre voie de synthèse pour préparer **XII** à partir de **XI**.

3.8) L'étape d'hydrogénation de la partie alcyne du composé **XII** est réalisée dans des conditions spécifiques permettant une *trans*-addition. Quels sont les réactifs utilisés ?

3.9) Quels réactifs peuvent être utilisés pour former le diastéréoisomère du QMP ?

Problème 4 Les dérivés carbonylés (environ 4 points)

Les 2 questions sont indépendantes.

4.1) Quel sera le produit obtenu lorsque l'on fait réagir du méthanal sur du 2-méthylpropanal en milieu basique ? Détailler le mécanisme de cette réaction et donner son nom.

4.2) Lors de la condensation intramoléculaire présentée ci-dessous, 4 produits cycliques **B1-B4** peuvent se former, **B4** est issu de la déshydratation de **B3**. Ecrire le mécanisme de formation des 4 produits et identifier **B1** à **B4**.

