

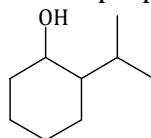


Devoir surveillé de chimie n°9

Chimie organique

Premier exercice : Formation d'un alcène pour la parfumerie

On donne ci-dessous la formule topologique du 2-isopropylcyclohexanol :



1) Combien le 2-isopropylcyclohexanol possède-t-il de stéréo-isomères ? Justifier la réponse.

Le (1*R*,2*R*)-2-isopropylcyclohexanol est traité par une solution d'acide chlorhydrique concentré. En analysant les produits par chromatographie en phase vapeur, on constate qu'on obtient un mélange de deux diastéréo-isomères du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane.

Par ailleurs, la même réaction menée sur le (1*S*,2*R*)-2-isopropylcyclohexanol conduit au même mélange de produits (dans des proportions identiques).

2) Écrire le mécanisme de la réaction menée sur le (1*R*,2*R*)-2-isopropylcyclohexanol. Distinguer les deux produits obtenus par la nomenclature *cis/trans*.

3) Les deux produits sont-ils a priori obtenus en même quantité ? Justifier la réponse.

4) Interpréter le fait que l'on obtienne le même mélange de produits à partir du (1*S*,2*R*)-2-isopropylcyclohexanol.

5) La réaction peut-elle être qualifiée de stéréosélective ? stéréospécifique ? Justifier.

Les deux diastéréo-isomères précédents du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane sont séparés, puis traités par le tertibutanolate de sodium (*rappel* : l'ion tertibutanolate est aussi appelé 2-méthylpropan-2-olate).

Dans ces conditions, l'un des diastéréo-isomères (noté **X**) conduit à la formation d'un unique alcène, que l'on appellera **A**.

L'autre réaction (sur le diastéréo-isomère noté **Y**) conduit à un mélange de deux produits : l'alcène **A**, ainsi qu'un autre alcène que l'on notera **B**.

6) Donner un ordre de grandeur du pK_a du couple tertibutanol/tertibutanolate.

7) Quel type de réaction a lieu dans cette étape ? Selon quel mécanisme ? Justifier le choix de l'ion tertibutanolate.

8) Écrire les deux conformations chaise en équilibre de l'isomère *trans* du 1-chloro-2-isopropylcyclohexane. Sur quelle conformation doit se faire le mécanisme identifié précédemment ? Écrire soigneusement ce mécanisme, et en déduire si l'isomère *trans* est **X** ou bien **Y**.

9) Écrire la structure de **A** et **B** et expliquer pourquoi **X** ne conduit qu'à **A** alors que **Y** donne un mélange de **A** et de **B**. Dans ce dernier cas, quel est le produit majoritaire ?

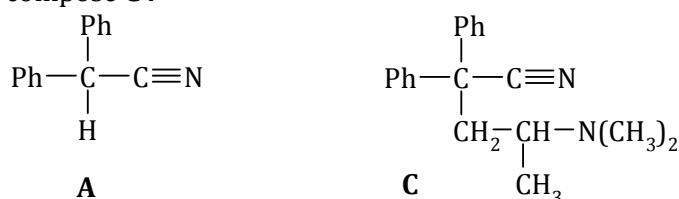
Le produit **B** est isolé et introduit avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique dans un ballon. Un cristallisateur d'eau froide est placé sous le ballon et le mélange est longuement agité. On obtient un produit **C**, dont le spectre infrarouge révèle une bande large à 3300 cm^{-1} , caractéristique de la présence d'une liaison O – H.

C est alors placé en présence d'acide sulfurique concentré dans un montage de distillation. On chauffe fortement et on obtient en définitive un distillat constitué de deux phases : de l'eau et une phase organique supérieure, qui est un produit **D** qui a la propriété de décolorer rapidement une solution de dibrome dans CCl_4 , et qui ne présente plus de bande d'absorption à 3300 cm^{-1} dans son spectre infrarouge.

- 10)** Écrire le mécanisme de la réaction qui se produit lors de l'agitation à froid conduisant à **C**. Justifier soigneusement la régiosélectivité de la réaction.
- 11)** Déterminer, en justifiant, la nature de **D** ; écrire le mécanisme de sa formation.
- 12)** Écrire le produit **E** de la réaction entre **D** et le dibrome (mécanisme non demandé). **E** est-il chiral ? Justifier.

Deuxième exercice : Synthèse d'un analgésique, la méthadone

Le composé **A** ci-dessous réagit en présence d'une base forte avec la 1-chloro-N,N-diméthylpropan-2-amine **B** pour donner le composé **C** :



- 1)** Quel est le nom de la fonction azotée que possède la molécule **A** ?
- 2)** Quel est le nom du groupe noté « Ph » ? Écrire sa (ses) structure(s) de Lewis et décrire sa géométrie.
- 3)** Montrer que la base forte peut arracher un proton au composé **A**, en justifiant la stabilité particulière de l'anion **A'** qui en résulte.
- 4)** Écrire la formule semi-développée de la 1-chloro-N,N-diméthylpropan-2-amine **B**.
- 5)** Écrire le mécanisme de formation de **C** à partir de **A'** et de **B**.

Le composé **C** réagit avec l'iodure d'éthylmagnésium **D** pour donner un sel **E**, qui, après hydrolyse acide prolongée, donne la méthadone.

- 6)** Rappeler l'équation chimique de la synthèse de l'iodure d'éthylmagnésium, en inscrivant sur la flèche un solvant approprié.
- 7)** Pourquoi doit-on travailler en absence de toute trace d'eau pour synthétiser l'iodure d'éthylmagnésium ? Citer plusieurs moyens expérimentaux utilisés pour se trouver dans des conditions anhydres.
- 8)** Écrire le mécanisme de la réaction de passage de **D** à **E**. De quel type de réaction s'agit-il ?
- 9)** Donner la structure de la méthadone.
- 10)** Proposer un mécanisme réactionnel plausible pour l'hydrolyse de **E** en milieu acide conduisant à la méthadone.

Indication : il apparaît, entre autres, un hémiaminal, comme intermédiaire réactionnel lors de cette hydrolyse.

Un hémiaminal est un composé où un atome de carbone porte simultanément un groupe hydroxyle et un groupe amino :

