



Année scolaire  
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7  
option PC

# Devoir surveillé de chimie n°8

partie Chimie Organique

Durée de cette partie : 1 heure 30

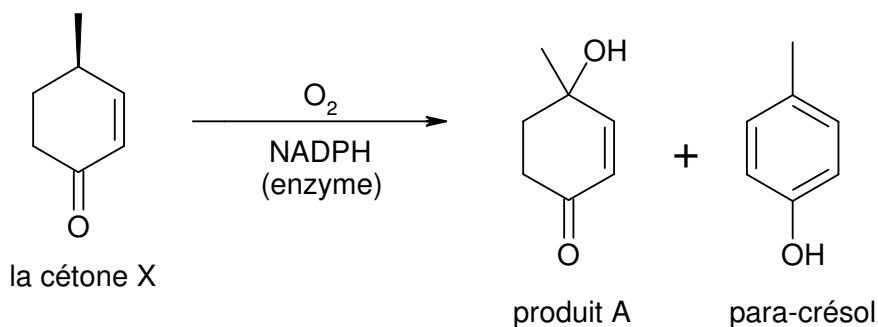
La (+)-pulégone est une molécule que l'on rencontre dans les huiles essentielles de certaines plantes, notamment la menthe pouliot. Son odeur agréable de menthe et de camphre la font entrer dans la composition d'arômes et de parfums.

Cependant, l'utilisation de cette molécule doit être limitée car, en grande quantité, elle s'est avérée toxique chez le rat. Elle est en effet fortement suspectée d'être une hépatotoxine (toxine pour le foie), notamment car elle est métabolisée dans l'organisme en paracrésol, une molécule connue pour sa

nocivité (et qui est par ailleurs une des substances responsables de l'odeur nauséabonde que l'on sent à proximité des élevages porcins... que de qualités pour une si petite molécule !).

De nombreuses études ont été menées par les biochimistes afin de mieux comprendre l'hépatotoxicité de la (+)-pulégone, et notamment son mode de transformation en para-crésol dans l'organisme.

Dans l'une de ces études (Biochemical and Biophysical Research Communications, vol.297, 09/2002), les auteurs s'intéressent à l'une des étapes de cette transformation : l'oxydation enzymatique d'une cétone formée intermédiairement, la 4-méthylcyclohex-2-énone, notée X dans ce problème, réaction qui conduit à la formation d'un alcool A, ainsi que de para-crésol.



L'objectif de ce problème est de s'intéresser à une méthode de synthèse de la cétone X au laboratoire, afin de fournir au biochimiste la molécule nécessaire à son étude (partie II).

Auparavant, la partie I a pour but de poser quelques questions indépendantes sur les molécules envisagées ci-dessus.

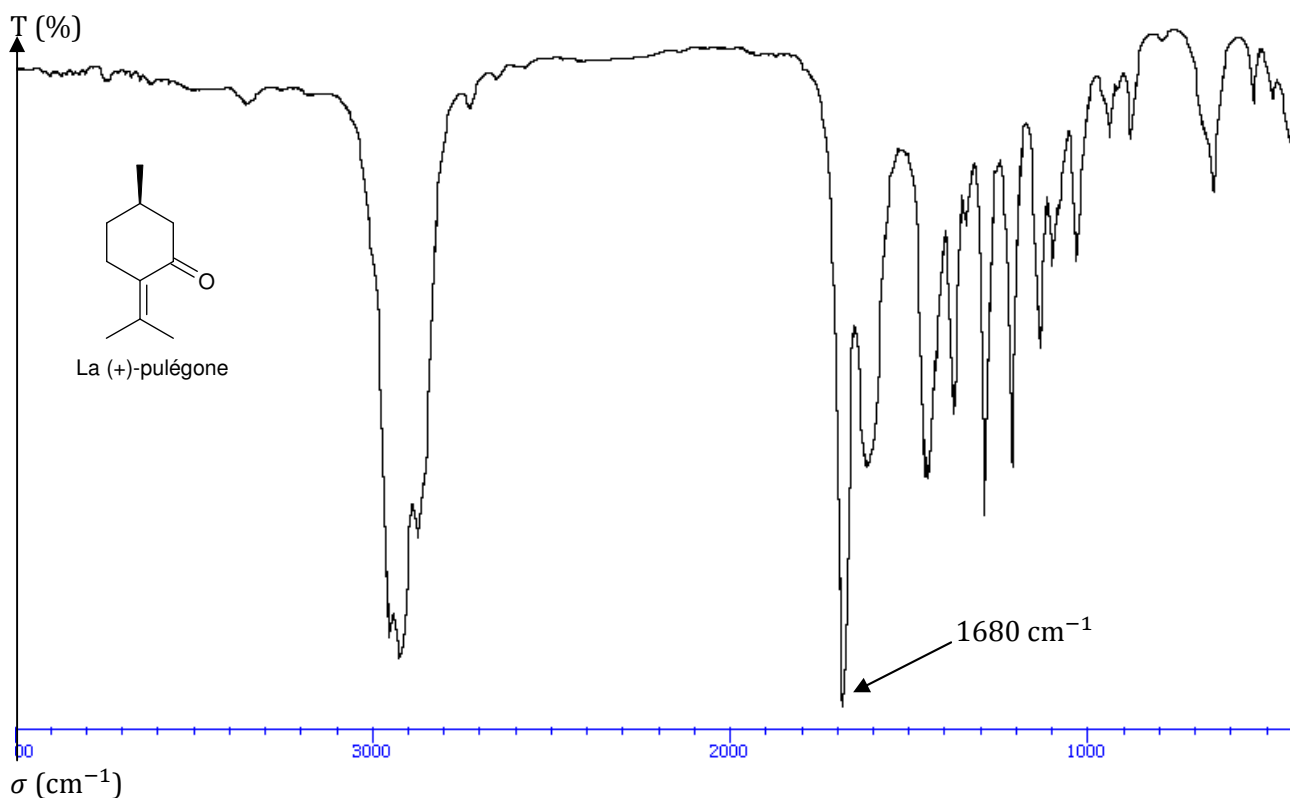
## Partie I : Quelques questions sur les molécules intervenant dans l'étude

### A) Stéréochimie de la (+)-pulégone

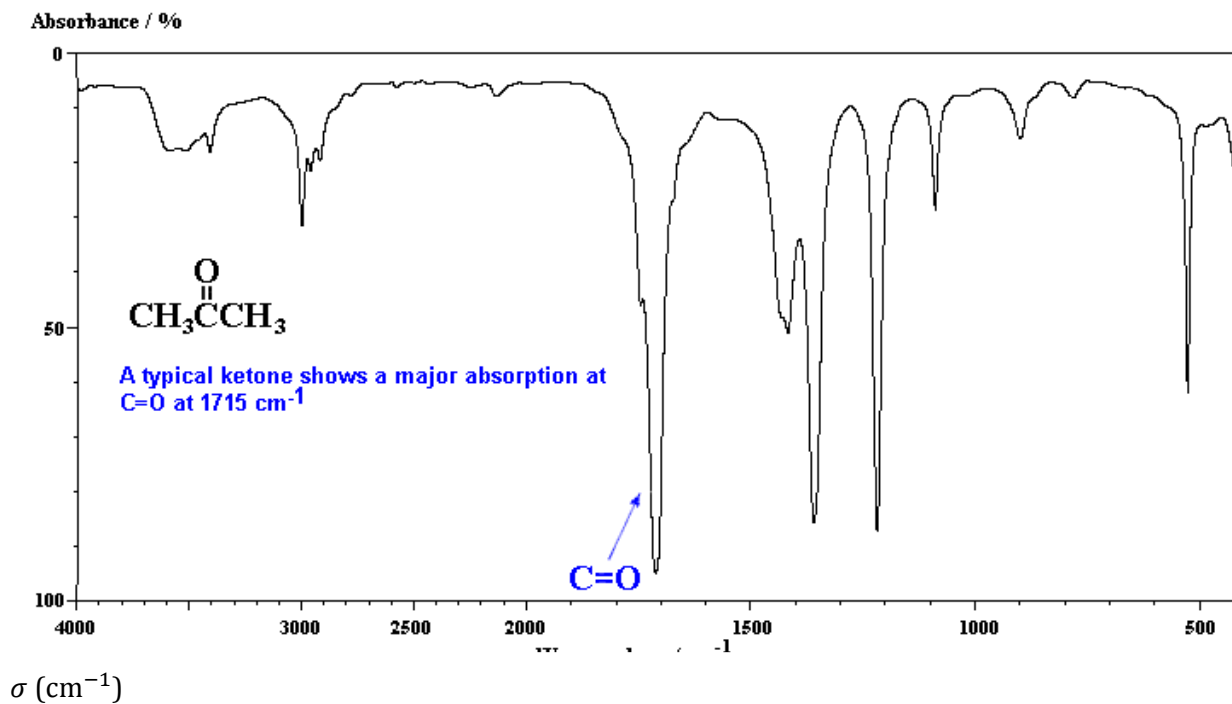
- 1) Que signifie le (+) dans le nom (+)-pulégone ? Quel appareil permet de mesurer cette propriété ?
- 2) Déterminer le descripteur stéréochimique de l'atome asymétrique de la (+)-pulégone. Quel lien peut-on faire entre ce descripteur et la propriété désignée par (+) ?

## B) Spectre infrarouge de la pulégone

Le spectre infrarouge de la pulégone est donné ci-après :



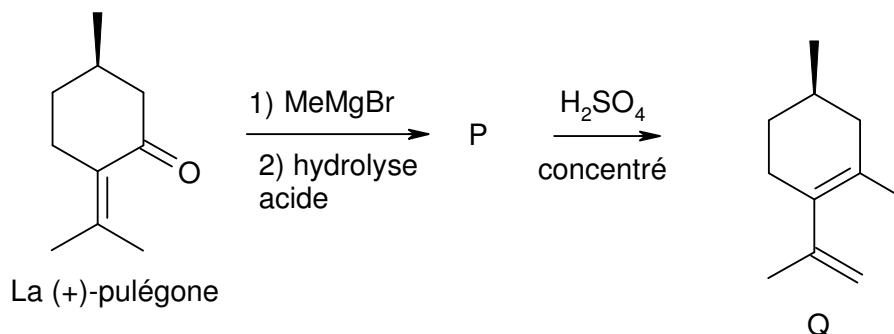
En général, la vibration d'élongation caractéristique de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  d'une cétone se traduit par une bande d'absorption située vers  $1720 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ , comme le montre le spectre IR de la propanone (acétone) ci-dessous :



- 3) Interpréter la différence de nombre d'onde observée pour la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  entre les spectres de l'acétone et de la pulégone.

### C) Utilisation de la (+)-pulégone pour synthétiser une polycétone

La (+)-pulégone est soumise à l'action du bromure de méthylmagnésium, puis le produit obtenu est traité à chaud par l'acide sulfurique concentré, ce qui conduit à la formation quasi exclusive du diène Q ci-dessous :

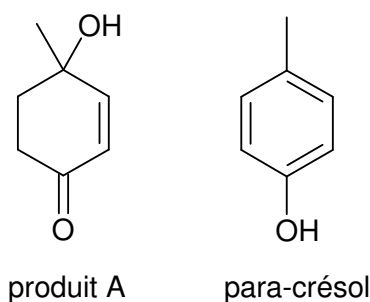


- 4) Proposer un solvant à utiliser lors d'une synthèse magnésienne. Expliquer les raisons de ce choix ; indiquer pourquoi l'utilisation d'un alcool est exclue.
- 5) Donner la structure du produit P ainsi que le mécanisme de sa formation.
- 6) Proposer un mécanisme réactionnel qui rende compte de la formation du diène Q lors de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le produit P.

Le diène Q est soumis à un courant d'air ozonisé dans un solvant organique, à la température de  $-78^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à apparition d'une couleur bleue. Le milieu réactionnel est alors hydrolysé en présence de sulfure de diméthyle  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ .

- 7) Pourquoi attend-on l'apparition d'une couleur bleue pour arrêter le courant d'air ozonisé ?
- 8) Donner la structure des deux produits organiques issus de Q obtenus à l'issue de cette réaction.

### D) Propriétés acido-basiques du produit A et du para-crésol

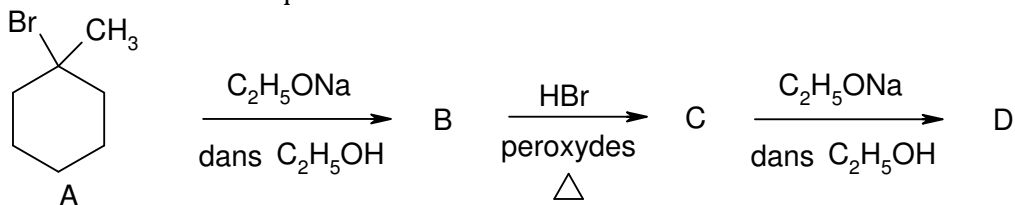


- 9) Traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, seul l'un des deux composés ci-dessus est déprotonné quantitativement. Lequel ? Donner un ordre de grandeur des  $\text{p}K_a$  des couples acido-basiques concernés. Proposer une interprétation pour la différence d'acidité entre ces deux molécules.

## Partie II : Synthèse de la cétone X

Pour synthétiser la cétone X, on dispose au laboratoire de 1-bromo-1-méthylcyclohexane, molécule que l'on notera A.

On le soumet tout d'abord à la séquence de réactions suivante :



B et D ont la propriété de décolorer rapidement une solution de dibrome dans  $\text{CCl}_4$ .

### A) Passage A $\rightarrow$ B

- 10) Proposer une méthode pour préparer efficacement au laboratoire une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol.
- 11) Donner la structure de B.
- 12) Quels mécanismes réactionnels limites peut-on a priori envisager pour le passage A  $\rightarrow$  B ? Écrire chacun de ces mécanismes, et discuter de la vitesse prévisible de chacun dans le cas présent.
- 13) Lors de cette réaction, on détecte également la formation, en petite quantité, d'un isomère de structure de B. Quel est cet isomère ? Justifier l'obtention très minoritaire de ce composé en citant une règle caractérisant la sélectivité des réactions de ce type.
- 14) Que révèle le test de décoloration du dibrome par B ? Écrire l'équation chimique de cette réaction, en précisant bien la stéréochimie du ou des produits formés.

Justifier cette stéréochimie en écrivant soigneusement le mécanisme réactionnel.

Quel terme de sélectivité est-il approprié d'employer pour qualifier cette réaction ?

### B) Passage B $\rightarrow$ C

- 15) Donner la structure du produit C, sans tenir compte de la stéréochimie.
- 16) Justifier la régiosélectivité de la réaction B  $\rightarrow$  C en écrivant le mécanisme réactionnel. On rappelle qu'un peroxyde est un composé de formule générale  $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{R}$ .
- 17) En l'absence de peroxydes et à l'abri de la lumière, qu'aurait-on obtenu en traitant B par le bromure d'hydrogène ? Justifier par un mécanisme réactionnel.
- 18) Combien existe-t-il de stéréo-isomères de la molécule C ? Justifier la réponse.
- 19) Représenter le stéréo-isomère (1*R*,2*R*) de C. Le qualifier par une nomenclature de type *cis-trans*. Dessiner les deux conformères chaise en équilibre et déterminer quel est le plus stable des deux.

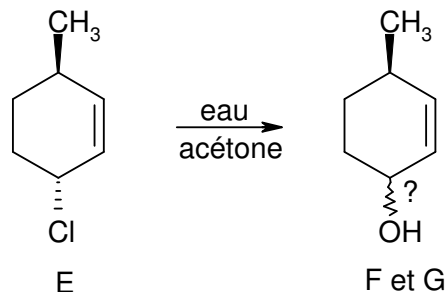
### C) Passage C $\rightarrow$ D

Le stéréo-isomère (1*R*,2*R*) de C est isolé, puis soumis de nouveau à une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol.

- 20) Le composé B n'est pas du tout obtenu lors de cette réaction. En quoi cela semble-t-il contradictoire avec la règle énoncée à la question 14 ?
- 21) Quel mécanisme a eu lieu lors de cette réaction ? L'écrire soigneusement, en veillant à l'aspect stéréochimique. Expliquer pourquoi B ne peut pas être obtenu par ce mécanisme.

### D) Fin de la séquence

Le composé D est traité par du dichlore sous irradiation UV et en présence d'un catalyseur approprié. On isole le produit E ci-après. E est alors dissous dans un mélange d'eau et d'acétone et on obtient un mélange de deux isomères F et G, qui ne diffèrent que par la configuration absolue de l'atome de carbone qui porte le groupe hydroxyle :



22) Quel type de réaction a lieu lors du passage de E à F ou G ? Selon quel mécanisme réactionnel ? Justifier.

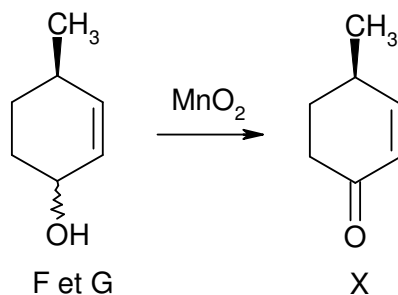
Écrire ce mécanisme réactionnel et expliquer pourquoi deux produits F et G sont possibles.

Selon vous, obtient-on F et G en quantités rigoureusement identiques ou bien différentes ? Justifier.

23) Pourquoi n'a-t-on pas utilisé de l'eau pure comme solvant lors de cette étape ? Quel est le rôle de l'acétone ?

Pour accélérer cette réaction, a-t-on intérêt à augmenter la proportion d'acétone dans le solvant ou bien à la diminuer ? Justifier la réponse.

Le mélange de F et G est enfin soumis à l'action du dioxyde de manganèse, ce qui provoque la transformation de la fonction alcool en cétone. On obtient alors la cétone X.



24) Montrer que le passage de F ou G à X est une oxydation.