

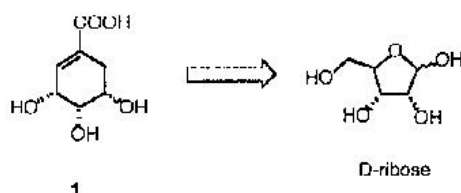
EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

Durée : 1h30

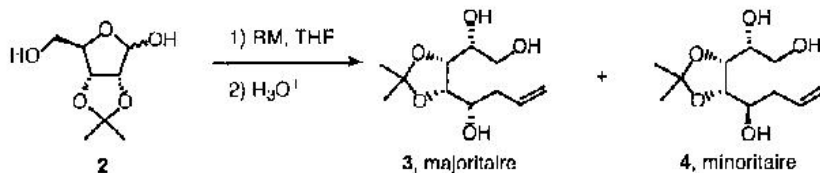
Prof. J-P Lepoittevin

Epreuve sans document – Modèles moléculaires autorisés

A.- L'acide 5-*epi*-Shikimique **1** est un intermédiaire dans la biosynthèse d'acides aminés aromatiques et de métabolites secondaires de plantes. Cette molécule peut se préparer à partir du D-ribose :

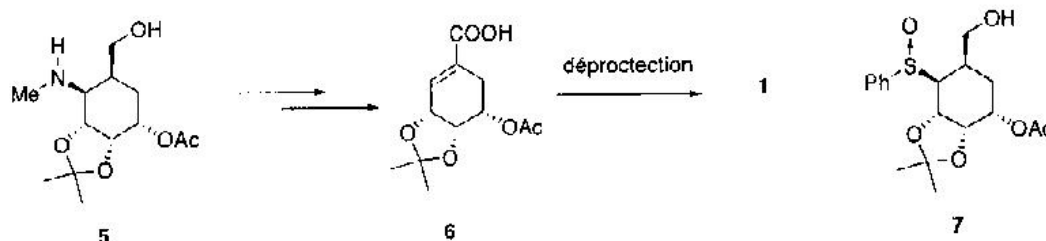


L'étape clé dans cette synthèse est l'addition d'un organométallique RM sur l'intermédiaire **2** (forme ouverte) pour conduire à un mélange de deux diastéréomères **3** et **4**.



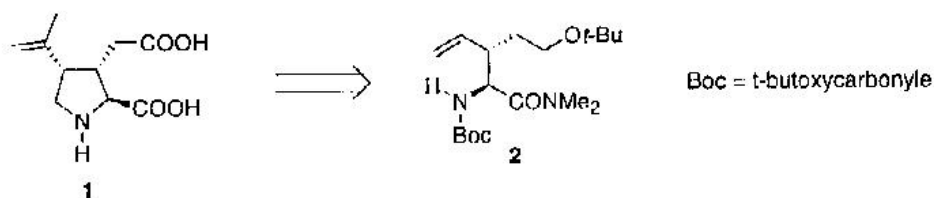
- 1) Donnez les réactifs et détaillez les mécanismes permettant de passer du D-ribose à **2**.
- 2) Quelle est la nature de l'organométallique à utiliser pour obtenir majoritairement le produit **3** ? Justifiez vos réponses en utilisant les modèles de Felkin-Anh et Cram-chélaté (pour utiliser les modèles on ne tiendra compte que du centre chiral en α du carbonyle).
- 3) Pourrait-on préparer majoritairement le diastéréomère **4** en utilisant un autre organométallique ? Justifiez vos réponses en utilisant les modèles de Felkin-Anh et Cram-chélaté (pour utiliser les modèles on ne tiendra compte que du centre chiral en α du carbonyle).

Plusieurs étapes permettent ensuite de passer du polyol **3** à l'amine **5** qui peut ensuite être transformée en acide 5-*epi*-Shikimique **1** selon le schéma suivant:

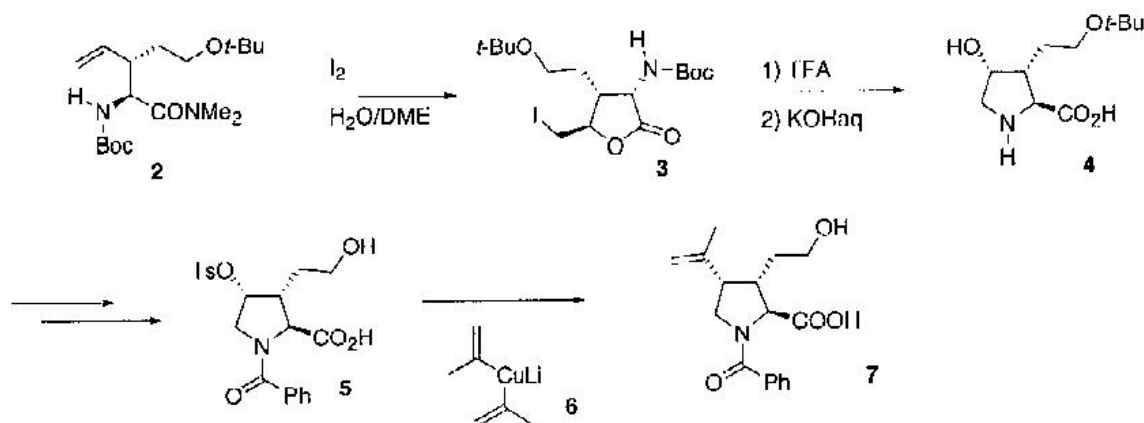


- 4) Proposez les réactifs permettant de passer de **5** à **6** (plusieurs étapes).
- 5) Précisez le mécanisme de l'élimination conduisant à la double liaison en tenant compte de la conformation du cyclohexane.
- 6) Quel serait le produit d'élimination obtenu à partir du phénylsulfoxyde **7** ? justifiez votre réponse à partir du mécanisme de l'élimination.

B.- L'acide Keïnlque **1** appartient à une famille de molécules présentant des propriétés insecticides intéressantes. Une synthèse possible de cette molécule pourrait être envisagée à partir du produit **2**.



Le traitement de la molécule **2** par de l'iode, dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$ (1,2-diméthoxyéthane), conduit à l'intermédiaire **3** qui par traitement en milieu acide (acide trifluoroacétique) puis milieu basique (KOH) conduit à l'hétérocycle **4**. Par une série de transformations, la molécule **4** est transformée en **5** qui est mis en réaction avec le cuprate **6** pour conduire au produit **7**.



- 1.- Détailler le mécanisme permettant de passer de **2** à **3**.
- 2.- Détailler le mécanisme des deux étapes permettant de passer de **3** à **4**.
- 3.- Comment peut-on expliquer la rétention de configuration observée lors du passage de **5** à **7** ?