

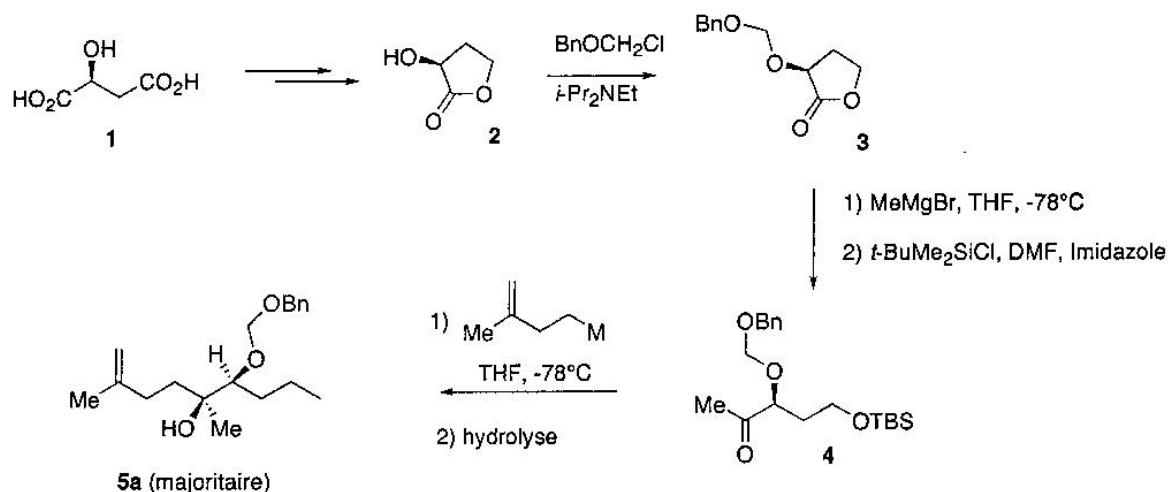
EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

Durée : 1h30

Prof. J-P Lepoittevin

Epreuve sans document – Modèles moléculaires autorisés

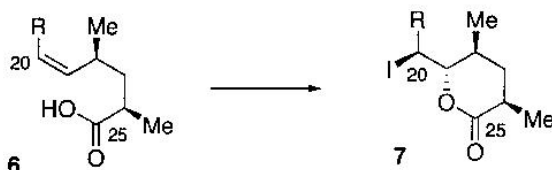
A.- La momensine, un produit naturel comportant 17 centres stéréogènes, a donné lieu à différentes synthèses totales. L'un des fragments peut être préparé à partir de l'acide (S)-malique **1**, facilement transformé en lactone **2**.



Le traitement de la lactone **2** par BnOCH₂Cl en présence de *i*-Pr₂N conduit à la lactone protégée **3** qui est facilement transformée en méthylcétone **4**. La réaction de **4** avec un organométallique conduit, après hydrolyse, à un mélange de diastéréomères **5a** et **5b** dans un rapport 50 :1.

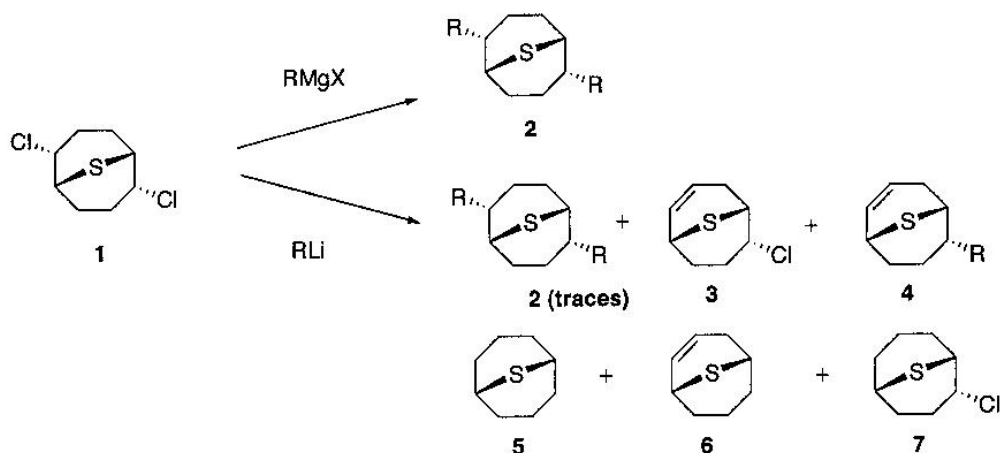
- 1.- Proposer un mécanisme, autre que S_N2, permettant de passer de **2** à **3**.
- 2.- Quel organométallique faut-il utiliser pour obtenir majoritairement le diastéréomère **5a** ? justifier votre réponse par un modèle détaillé.
- 3.- Comment pourrait-on obtenir majoritairement le diastéréomère **5b** ? justifier votre réponse par un modèle détaillé.

Une autre lactone intervient dans la synthèse de la momensine.



- 1.- Proposer des conditions réactionnelles permettant de passer de **6** à **7** en une étape.
- 2.- Détailler le mécanisme de cette réaction.
- 3.- À partir de la conformation la plus stable adoptée par la liaison C21-C22 et du mécanisme de la réaction, justifier la stéréochimie obtenue pour l'iodolactone **7**.

B.- Le 2,6-dichloro-9-thiabicyclo[3.3.1]nonane réagit avec les organométalliques de type « magnésiens » ou « lithiens » de manière différente. Ainsi en présence de RMgBr , **1** conduit à la formation quasi-quantitative d'un seul produit **2**, alors qu'en présence de RLi on observe la formation d'un mélange de différents produits **2-7**, le produit **2** étant formé uniquement à l'état de traces.



- 1.- Représenter la conformation la plus stable de la molécule **1**.
- 2.- Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation du produit **2** à partir de **1** (tenir compte de la stéréochimie).
- 3.- Proposer des mécanismes conduisant aux produits **3** et **7**.
- 4.- Sachant que dans les deux cas (RLi et RMgBr) la réaction a été réalisée dans un solvant aprotique apolaire, comment peut-on expliquer qu'en présence du magnésien seul le produit **2** se forme ?