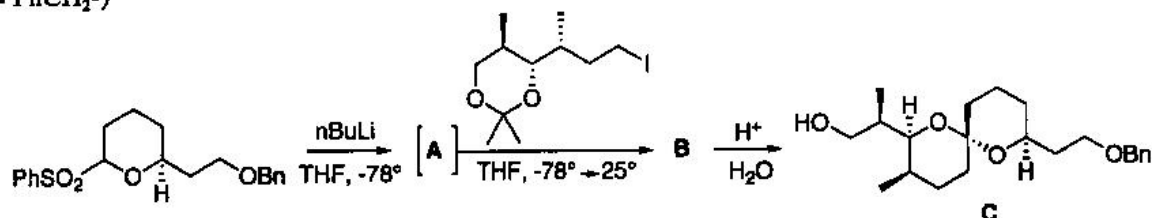


Epreuve de Chimie Organique Tronc Commun (Pr P. Pale) - janvier 2009- durée 1h

A)- La synthèse d'un antibiotique de type spirocétal (la routiennocine) a été amorcée de la façon suivante.
(Bn = PhCH₂-)



Une tétrahydropyransulphone traitée par du butyl lithium donne un organométallique A.

Qu 1.1: De quel type de réaction s'agit-il ?

Qu 1.2: Ecrire l'équation-bilan.

Qu 1.3: Donner une fourchette pour le pKa du nBuLi et de la sulphone.

Qu 1.4: Donner la structure de l'organométallique A.

Qu 1.5: Justifier l'endroit où se place le métal.

Cet intermédiaire A réagit avec un iodure fonctionnalisé pour conduire à B. Après hydrolyse de la réaction en milieu acide, c'est le spirocétal C qui est isolé.

Qu 2.1: Donner la structure de B, et expliquer sa formation.

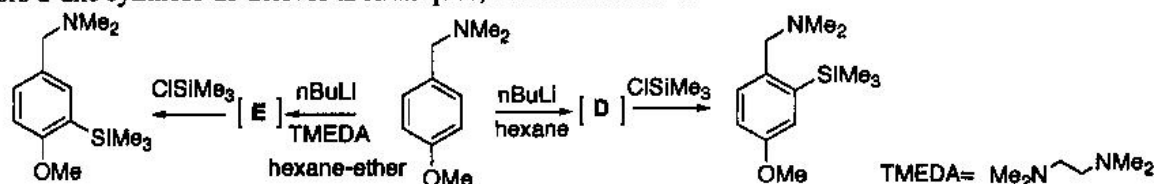
Qu 2.2: Détailler la séquence d'événements qui conduit à la formation de C.

C est obtenu sous forme d'un seul stéréoisomère.

Qu 2.3: Pouvait-on attendre d'autres isomères ? de quel type ?

Qu 2.4: Essayer de justifier la stéréochimie obtenue pour C.

B) Lors d'une synthèse de dérivés aromatiques, l'étude suivante a été réalisée:

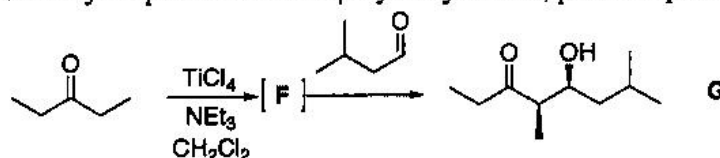


Selon les conditions, des intermédiaires différents D et E sont produits ; leur piégage par le chlorotriméthylsilane permet de les « visualiser ».

Qu 3.1: Donner la structure des intermédiaires D et E.

Qu 3.2: Expliquer leur formation et surtout, le rôle des conditions.

C)- La diéthylcétone réagit sous l'action de chlorure de titane et de base pour donner un intermédiaire F, celui-ci réagit avec les aldéhydes pour donner des β-hydroxycétones, par exemple le produit G.



Qu 4.1: de quelle réaction s'agit-il ?

Qu 4.2: Donner la structure de F et expliquer sa formation.

Qu 4.3: Détailler le mécanisme du passage de F à G, en justifiant la stéréochimie relative obtenue.