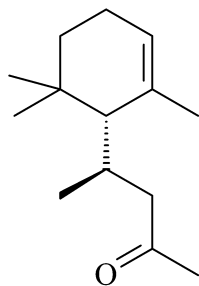


Ceci est juste une solution rédigée pour des chimistes et non pour des élèves. Les réponses sont courtes et seuls les points importants sont indiqués.

I La bête du Givaudan

1.a) passons



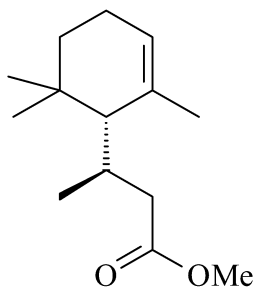
1.b) Addition 1-4. The winner is :

1.c) Encore l'effet ratatouille ! (mode été 07)

1.d) Il serait surprenant qu'à l'X il n'y ait pas de 1-2 !

de configuration R,R

2.a) Petit jeu de piste pour trouver un bilan hors programme. Mais tout est indiqué.



2.b) D est

Dean Starck ?

. Le méthanol en excès déplace l'équilibre et pourquoi pas un bon vieux

3.a) Cétone ou ester. C'est à la cétone que va son cœur en délaissant ester.

3.b) Cétone + $\text{HCCMgBr} + \text{H}_2\text{O} =$ alcool tertiaire + « MgBrOH ».

Addition nucléophile du magnésien sur la cétone. Hydrolyse dans la foulée si le produit ne se réarrange pas avant.

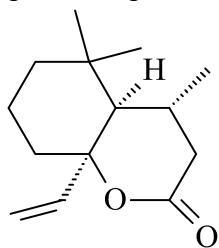
3.c) l'anion alcoolate de magnésium peut attaquer l'ester par addition élimination classique. Le sous produit final sera donc le méthanol.

3.d) La chaise dieu nous fait un festival : Le gros est en équatorial. Ceci a un effet d'induction asymétrique sur l'attaque du CO par la magnésien. Logiquement le groupe éthynyle se fixe dans le demi-espace opposé à celui du groupe ester. D'où l'excellente diastéréosélectivité. (N'oublions pas de plus que E est un mélange racémique, ce qui introduit un phénomène de miroir).



Attaque du magnésien
par en dessous !

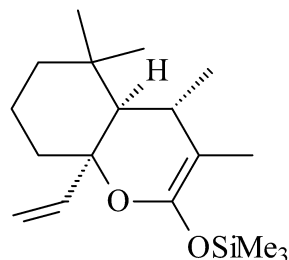
Donnons la chaise la plus probable pour E :



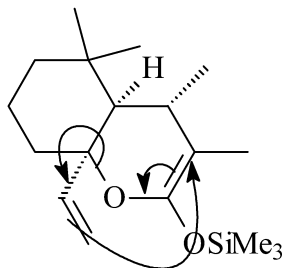
3.e) G est colère :RRR !

4.a) Action A/B et formation de l'énolate en alpha du CO de l'ester. Puis SN_2 sur CH_3I .

Corrigé rédigé par Jean-Yves Magna d'après un script de Françoise Brénon



4.b) On nous le téléphone ! C'est de la O nucléophile. J est :



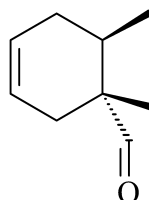
4.c)

4.d) On obtient K et son image. La synthèse conduit donc à un mélange racémique.

II Un simple problème de stéréochimie dit souvent Mr Corey....

1.a) réaction de Diels et Alder.

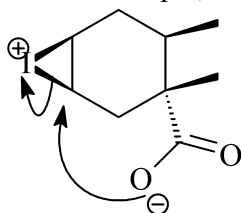
1.b) Attaque supra-supra. Il y a création de deux C asymétriques. La corrélation de l'attaque engendrerait une paire racémique (de descripteurs RR et SS) Le catalyseur 1 avec ces deux centres S (N



et C) induit donc une catalyse asymétrique et l'on obtient L :

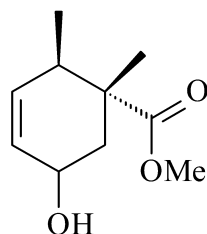
2.a) M est un carboxylate en milieu basique

2.b) Il y a attaque de type SN_2 intramoléculaire sur l'ion ponté iodonium par l'ion carboxylate. pour des raisons stérique, I et COO^- sont en anti.



2.c) Les ions iodure solubilisent le diiode

2.d) On réalise une E_2 avec le seul H en alpha en anti de C-I .



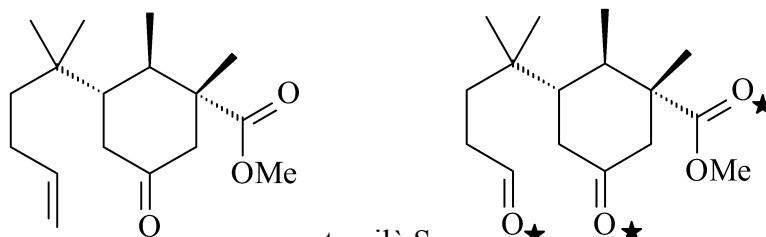
3.a) Voici P : fruit d'une transestérification par catalyse basique due au méthanolate. La libération des contraintes stériques en est la cause.

En RMM, je rappelle que le programme exclu l'étude des protons diastérotopiques à 1.84 et 1.95 ppm. De plus l'énoncé n'est pas sympa de donner des constantes brutes de 13.2 et 12.8 Hz au lieu d'arrondir le tout à 13 Hz. Je l'ai signalé le lendemain de l'épreuve à Mr Jardy.

3.b) Pyridinium (cation) et anion $ClCrO_3^-$. Q est la cétone issue de l'acool secondaire dont la configuration importe peu.

Corrigé rédigé par Jean-Yves Magna d'après un script de Françoise Brénon

4.a) Addition 1-4 classique avec un effet stérique dû au méthyle du carbone du haut. Le nucléophile attaque par en dessous (Honni soit qui mal y pense). Ce n'est pas une jarretière mais une martingale.



Voilà le composé R :

et voilà S :

Les trois CO peuvent

se protoner . On obtient une crotonisation en milieu acide.

C'est donc une attaque de l'énol de la cétone sur le CO de l'aldéhyde. C'est d'ailleurs ce CO qui est le plus électrophile .

5.b) L'ester reste impassible. Sa trop faible réactivité en est la cause.

6.a) LiAlH_4 suivi d'hydrolyse. Puis oxydation par le PCC.

6.b) Le passage ester / aldéhyde n'affecte pas les C asymétriques car il n'y a pas d'énolisation possible de par l'absence de H en alpha de CO.

Il n'y aura pas à réunifier les deux corey car cette synthèse conduit magistralement à un composé pur comme un matin de printemps.

6.c) C'est le récepteur qui râle ! La présence du composé actif , même à l'état de racémique , apporte une forte odeur . Comme de plus la sensibilité est logarithmique, on n'est pas à 3 db près.

J-Y Magna

Gaillan le 14 août 07