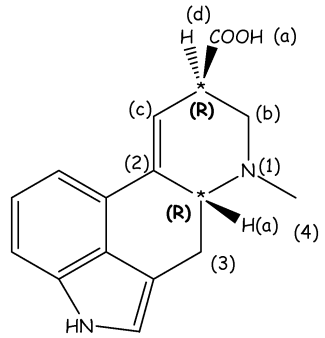
CORRECTION AGRO-VETO BCPST 2013

Saveyroux Maud
Lycée J. Prévert, Boulogne Billancourt

Second problème : SYNTHESE DU LSD

A. Etude de la molécule d'acide lysergique

23.

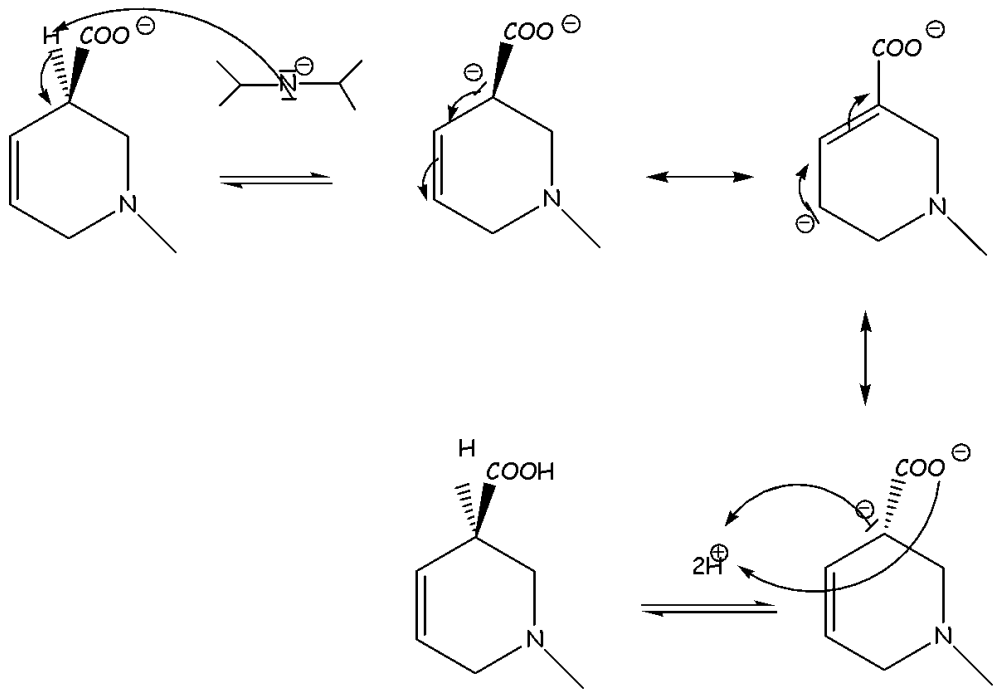


24. La molécule a un pouvoir rotatoire non nul car elle est chirale puisqu'elle n'a ni plan ni centre de symétrie et qu'elle est non superposable à son image dans un miroir plan.
Le (+) signifie que la molécule est dextrogyre.

25. H(a) a deux voisins, il sortira sous la forme d'un triplet.

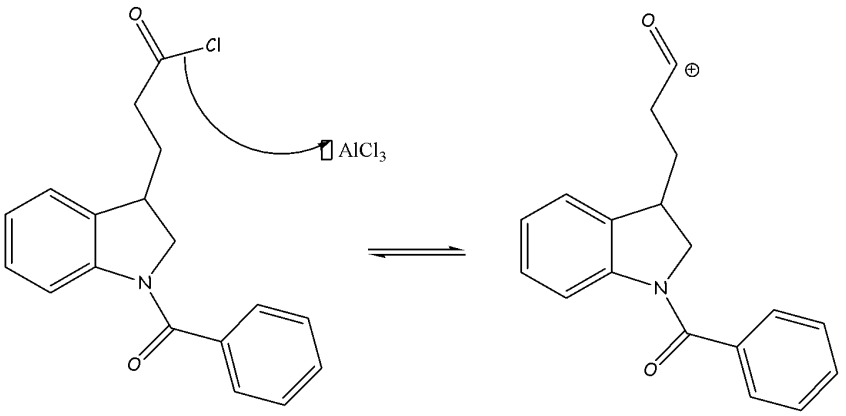
26. La molécule possède deux carbones asymétriques (sans plan, ni centre de symétrie), les doubles liaisons C=C ne peuvent donner lieu à des stéréoisomères puisqu'elles sont bloquées par les cycles, il y aura par conséquent $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration.

27.

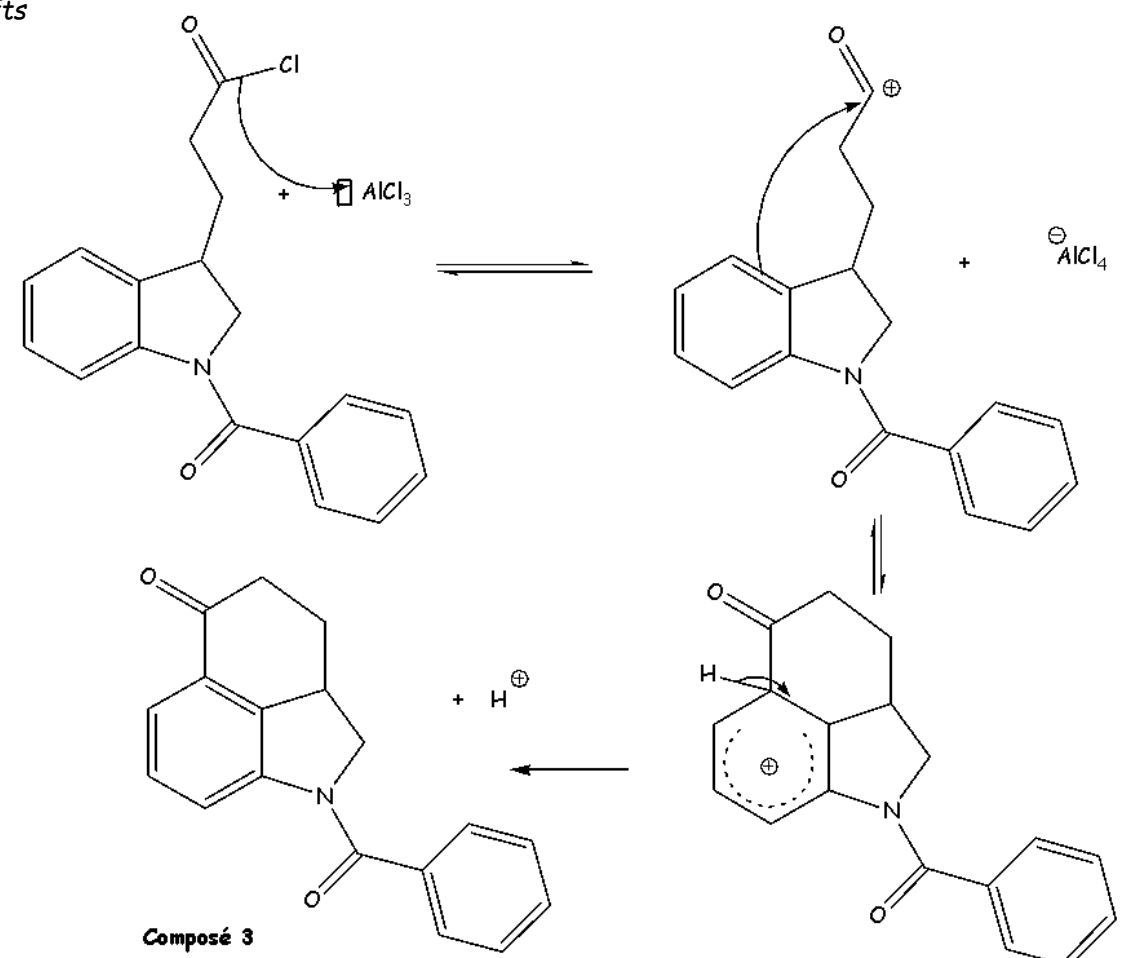


B. Synthèse de la cétone de KORNFELD

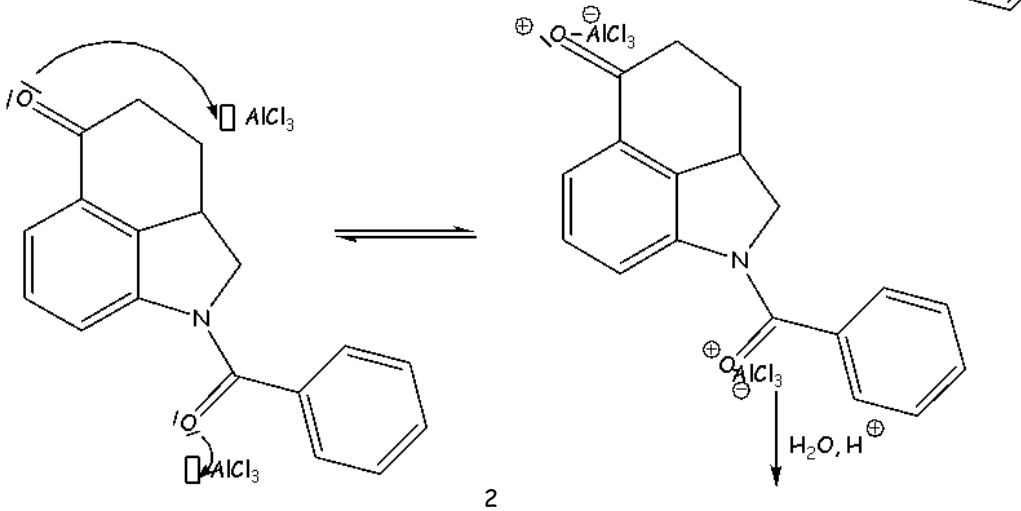
28. *Formule du composé 2 :*



29. *Mécanisme de formation du composé 3 : réaction intramoléculaire d'acylation de Friedel et Crafts*



Composé 3



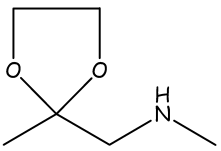
(3) + 2 Al^{3+} + 6 Cl^-

30. Le chlorure d'aluminium a un rôle de catalyseur. Il permet de générer l'intermédiaire de Wheland. Il doit être introduit dans une quantité supérieure à deux équivalents du composé 2 car il forme un complexe avec les fonctions amide et cétone.

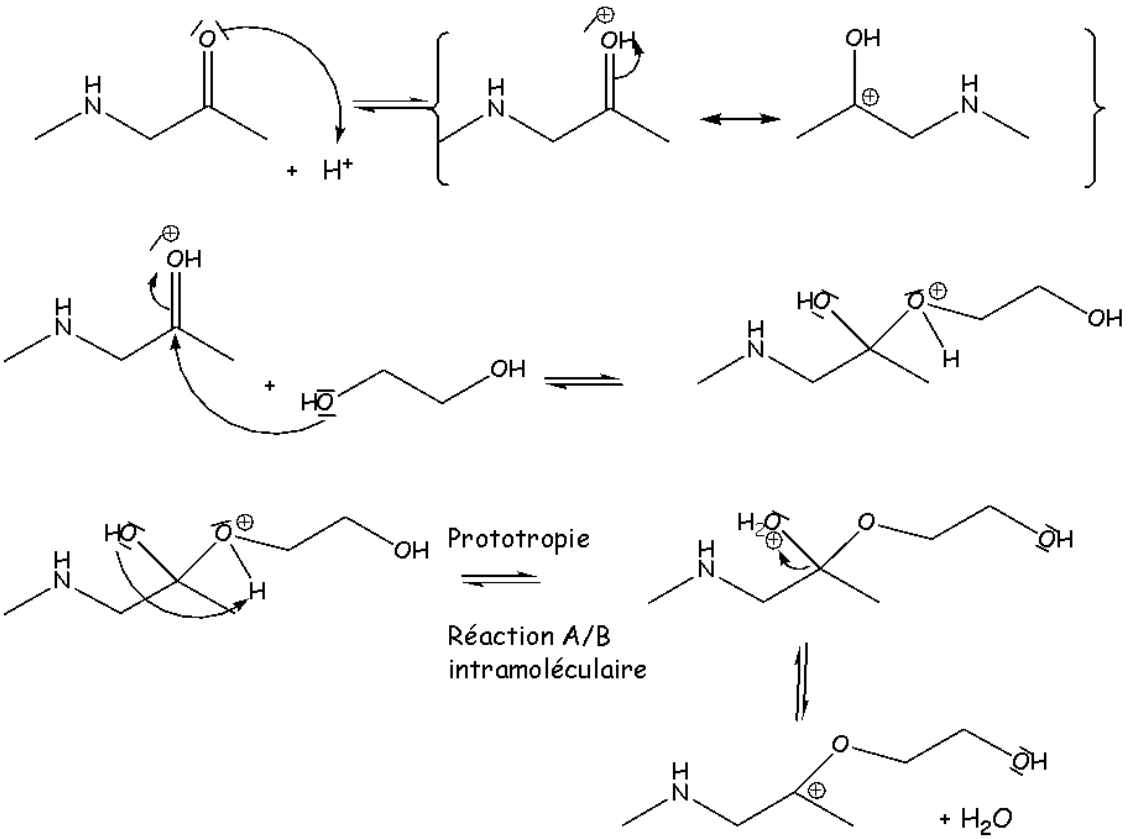
31. L'hydrolyse acide permet de détruire le complexe formé entre les liaisons C=O et le catalyseur.

C. Synthon latéral

32. *Composé 6 :*



33. *Mécanisme de la réaction de cétalisation :*



34. Cette réaction permet la protection de la fonction cétone.

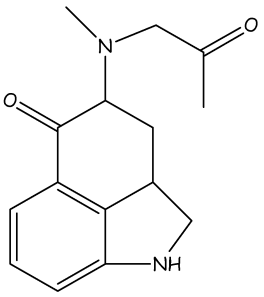
35. APTS : donneur de proton pour catalyser la réaction de cétalisation.
Molécule soluble en phase organique, base conjuguée peu nucléophile, pas de réactions parasites d'oxydation.

36. Comme la réaction est renversable, le milieu doit être anhydre. On utilisera un appareil de Dean Stark afin de déplacer l'équilibre en retirant l'eau du milieu réactionnel.

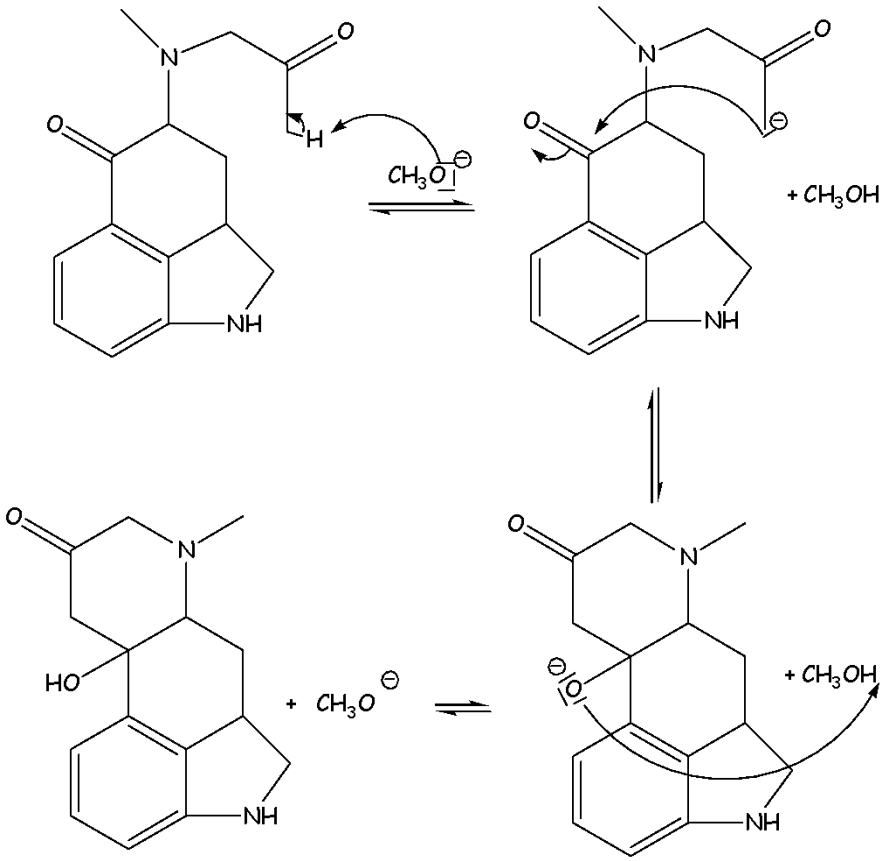
D. Formation de la structure tétracyclique

37. Groupes susceptibles d'être hydrolysés : cétal, amide

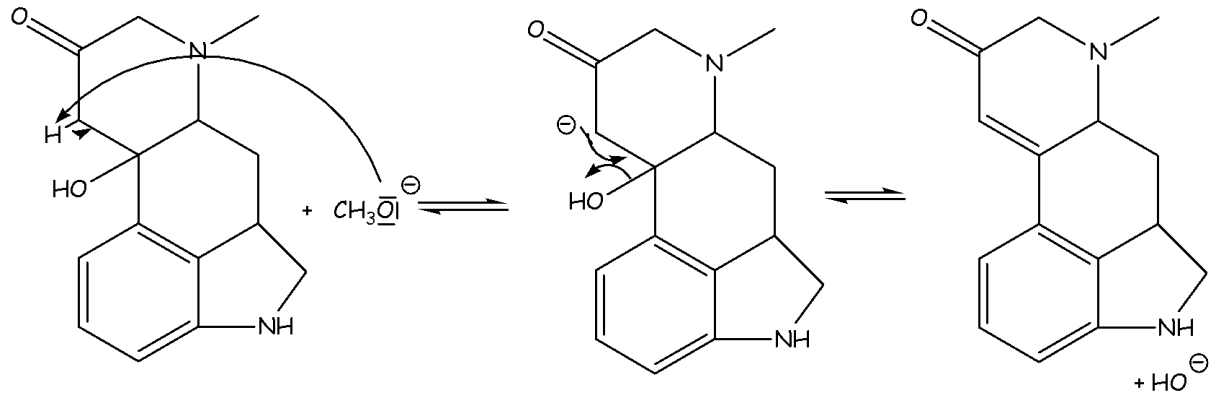
Formule du composé 8 :



38. On obtient le composé 9 par une réaction de cétolisation.

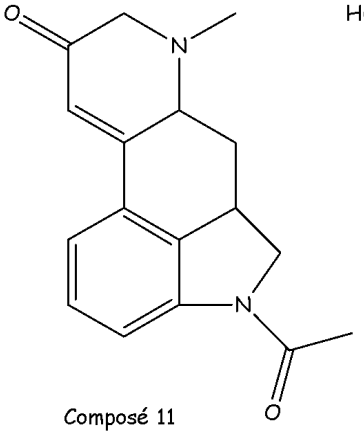


39. On obtient le composé 10 par une réaction de crotonisation suivant un mécanisme $E1_{CB}$. Le composé se forme facilement car la double liaison formée est conjuguée avec la liaison C=O et avec le cycle benzénique.

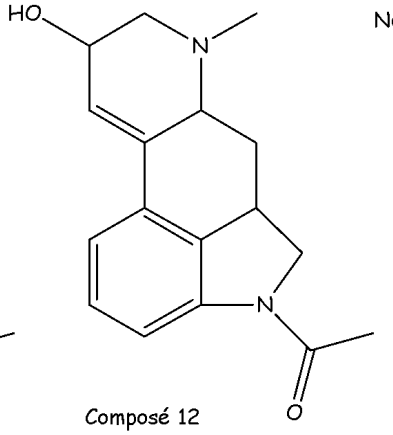


E. Fin de la synthèse

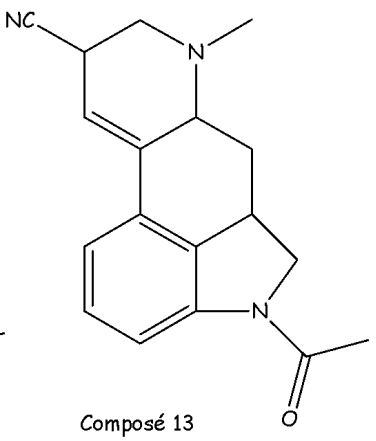
40.



Composé 11



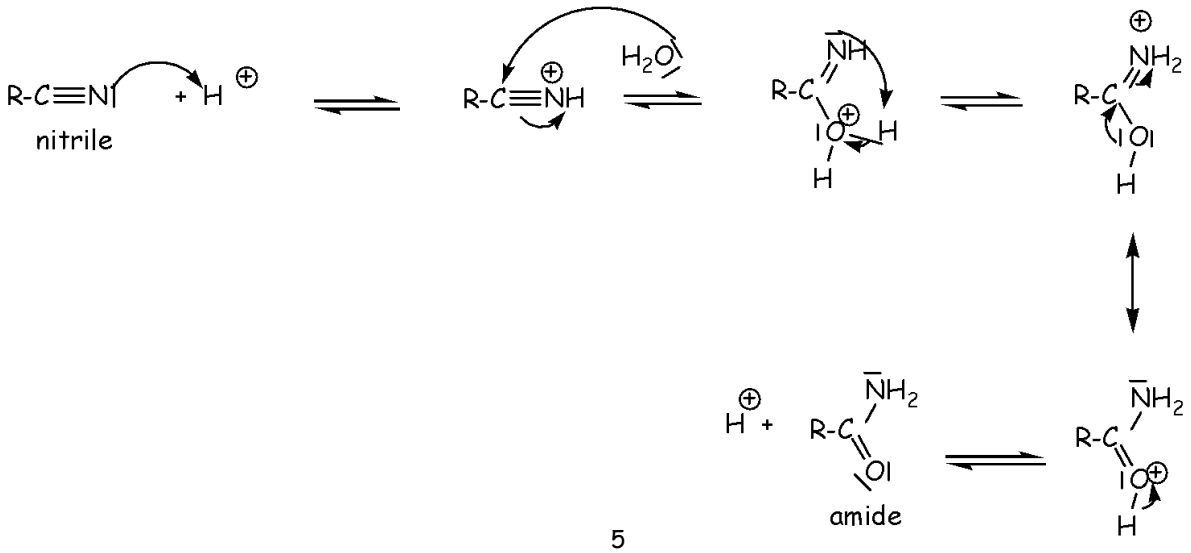
Composé 12



Composé 13

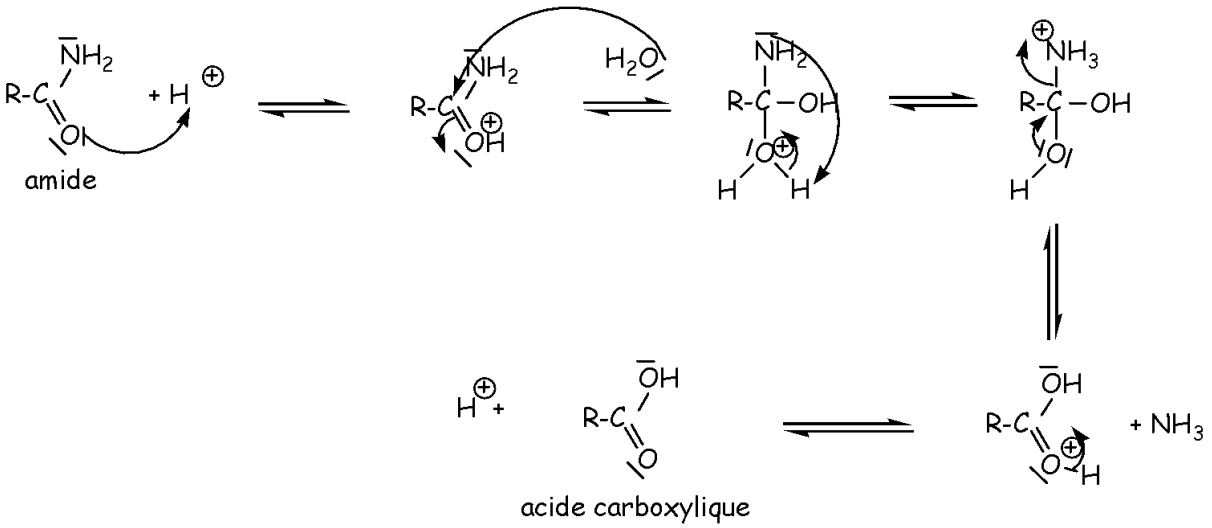
41. – Hydrolyse de la fonction nitrile en acide carboxylique ;

- Déprotection de la fonction amide : hydrolyse de l'amide en amine ;
- Formation d'une double liaison C=C ; on peut supposer que cette liaison se forme facilement car elle est conjuguée avec le cycle aromatique et avec le doublet non liant de l'atome d'azote. Les deux cycles accolés sont par ailleurs aromatiques (10 électrons délocalisés).



nitrile

amide



42. On note l'acide lysergique R-COOH.

