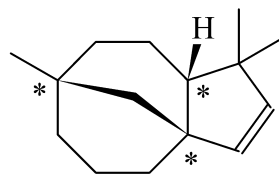
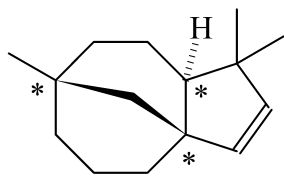
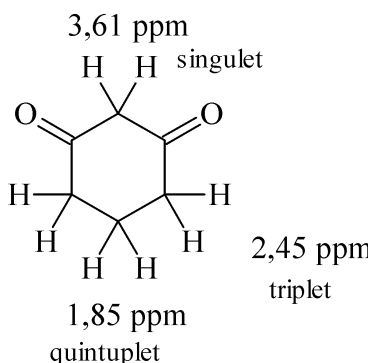
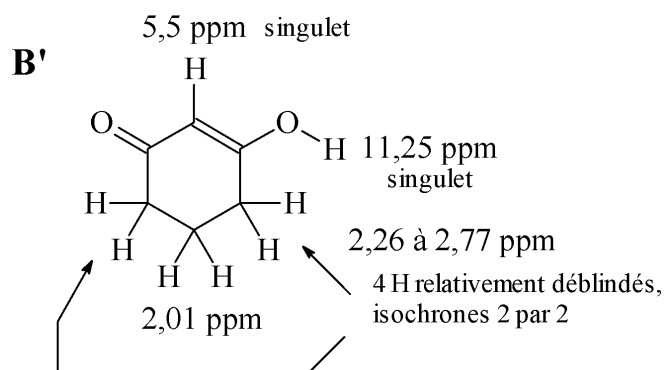
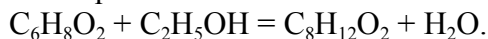


X – ESPCI 2006. Deuxième problème. **Synthèse du clovène.**

1. 3 atomes de carbone asymétriques du clovène. Un diastéréoisomère.

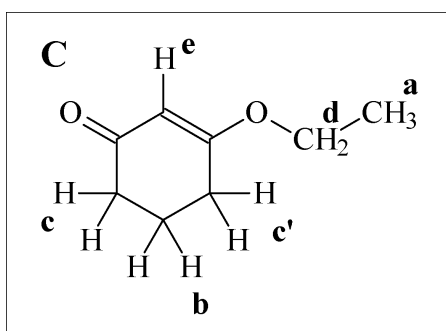
2. a. Spectre de **B** simulé.2.b. Les différences observées entre les deux spectres mettent en évidence une tautomérie : **B** est sous la forme **B'** tautomère énol.2.c. La bande principale forte à 1586 cm^{-1} est normalement due au groupe carbonyle conjuguée avec la double liaison $\text{C}=\text{C}$, la valeur particulièrement basse tient à la participation de l'atome d'oxygène énolique à cette conjugaison.*Il n'y a pas de donnée IR pour les liaisons $\text{C}=\text{C}$.**La bande large autour de 2800 cm^{-1} doit être celle de liaisons C-H ou du O-H énolique.**On s'attendrait à trouver la liaison O-H énolique ? Les données fournies n'aident pas.*3.a. On utilise un Dean-Stark pour éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation et déplacer l'équilibre dans le sens de formation de **C**.

3.b. Equation de la réaction.



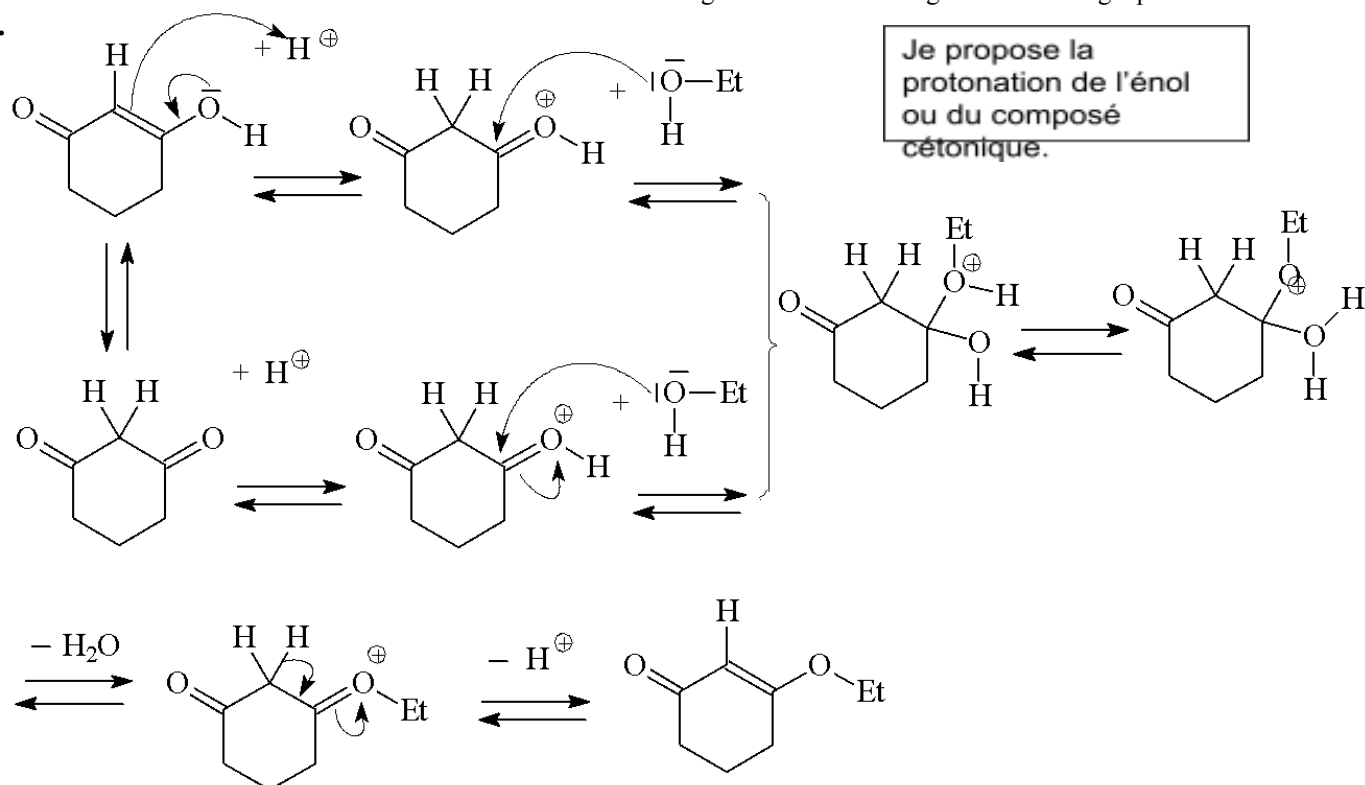
[N.B. Le Dean-Stark ne figure pas au programme].

δ/ppm	Hauteur de la marche de la courbe h/mm	Nombre de protons	Type de protons, déblindage et groupes voisins [donnée énoncé]	Forme du signal, multiplet	Nombre de protons voisins	Conséquence : protons du signal (en gras) et protons voisins
1,4	12	3	a $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}$ [non donné] $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ [1,3 – 1,4]	3	2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$
2,0	8	2	b $\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ [1,7 – 2,1]	5 ?	4	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2,4	16	4	c $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ [2,2 – 2,8] ou c' $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ [non donné]	m		
3,85	8	2	d $-\text{CH}_2-\text{O}$ [3,6 – 4,4]	4	3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$
5,3	4	1	e $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ (cycle) [5,2 – 6,0]	s	0	

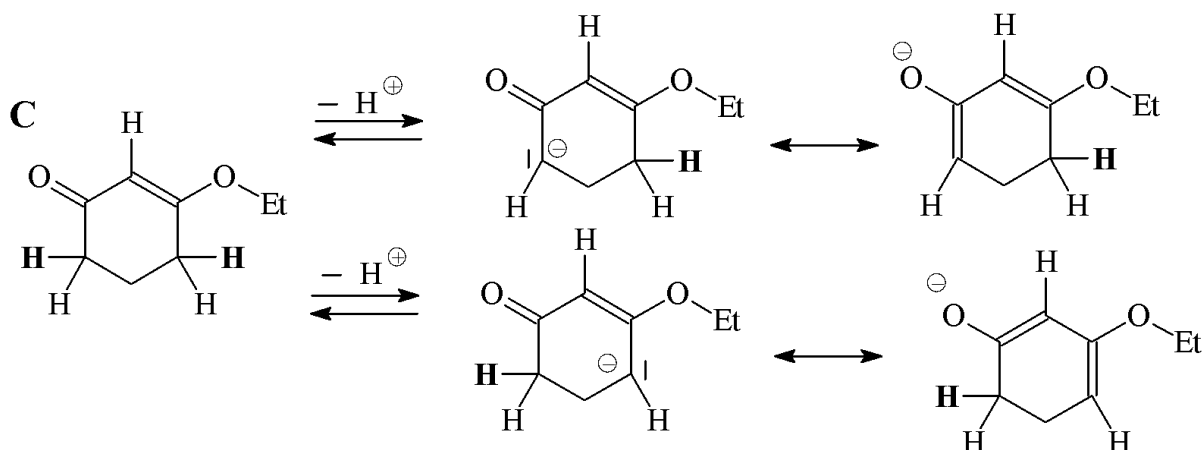
**C** est un éther d'énol. !*La fixation d'un groupe éthyle par hémiacétalisation se ferait sans élimination d'eau.*

2.2.

3.c.

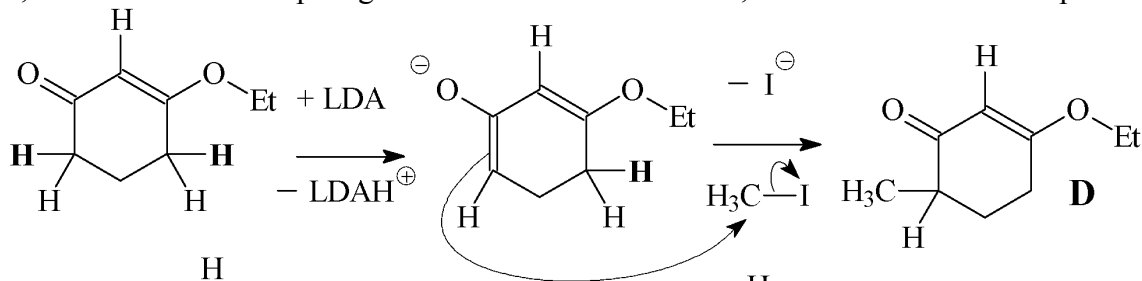


4.a. 4 atomes d'hydrogène sont susceptibles d'être acides.

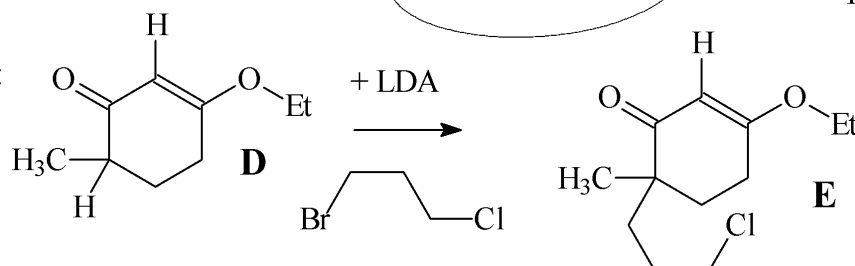


A priori, la délocalisation est plus grande dans le second énolate, le second énolate est le plus stable.

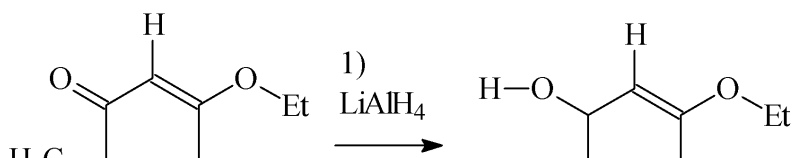
4.b.



De même :

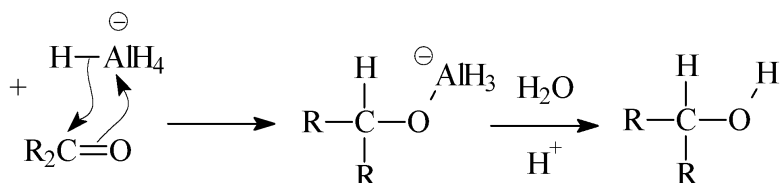


4.c. La liaison C-Br est plus polarisable que la liaison C-Cl, c'est donc cette liaison qui subit la substitution nucléophile.



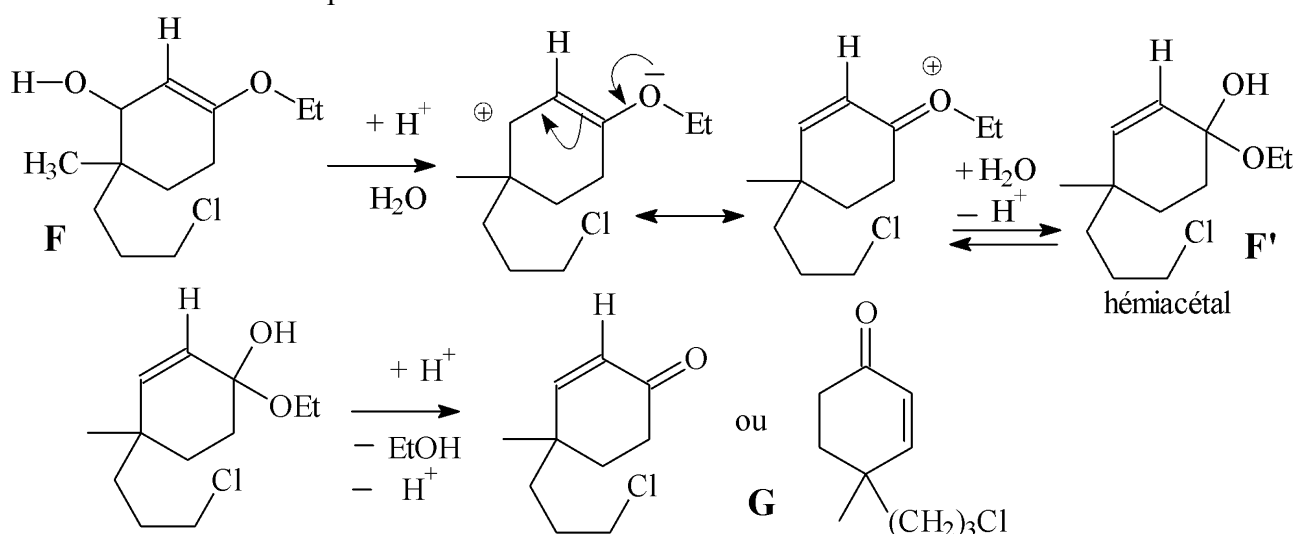
5.a. Il faut être en milieu anhydre car LiAlH_4 réduit très vivement l'eau.

5.b.



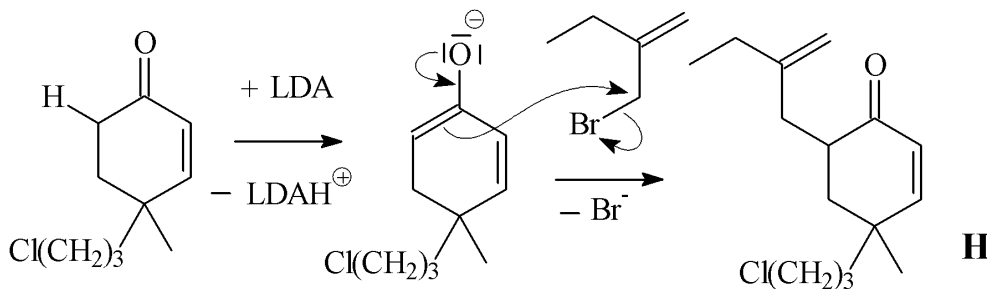
Les quatre liaisons Al-H peuvent réagir. Il faut $\frac{1}{4}$ d'équivalent théorique d'hydruire. Les liaisons Al-H n'ayant pas réagi donnent un dégagement d'hydrogène. En milieu assez acide, il se forme des ions Al^{3+} .

5.c. **F'** est l'hémiacétal ci-après.

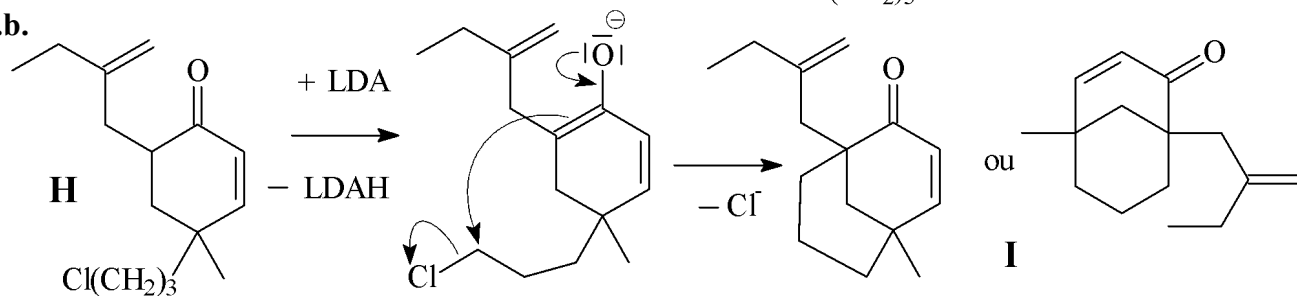


F' se transforme facilement en **G** car la désacétalisation donne ici une cétone conjuguée.

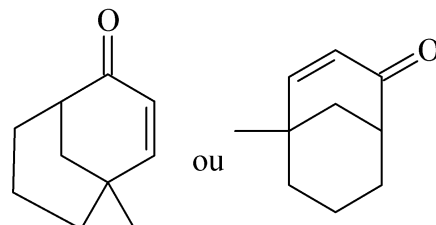
6.a.



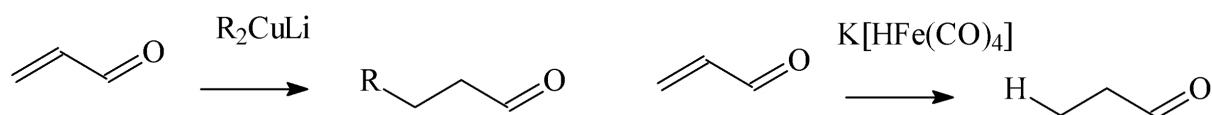
6.b.



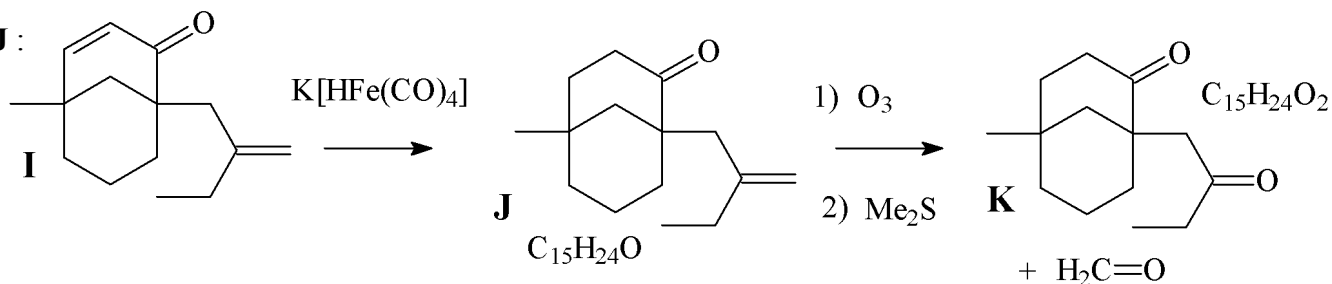
6.c. Produit secondaire possible lors de la synthèse de **H** : dialkylation ou cyclisation, donnant le produit :



7.a. Par analogie, addition 1,4 équivalente à 3,4 :



D'où J :

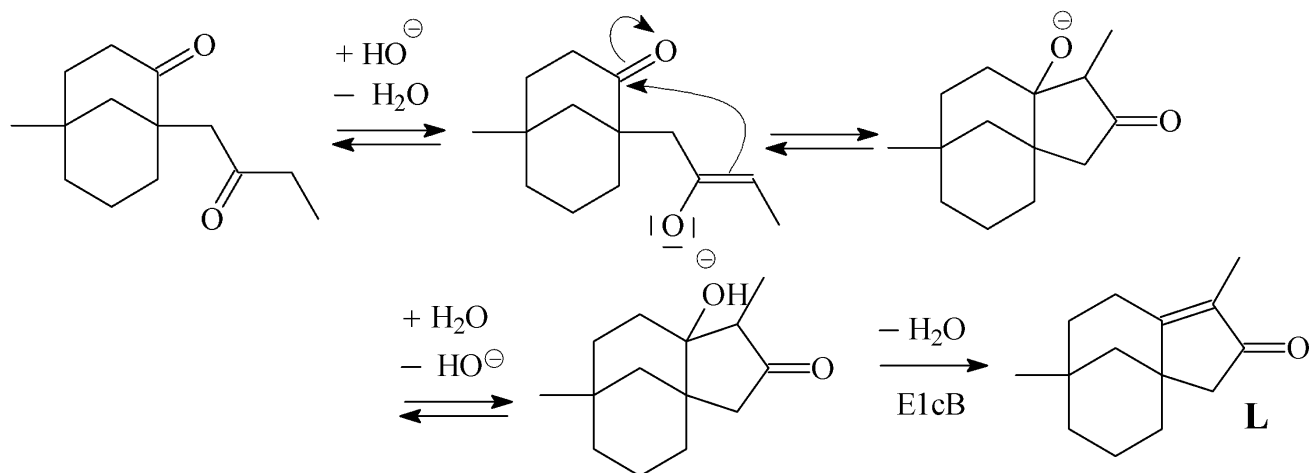


7.b. Le réducteur peut être le sulfure de diméthyle Me_2S .

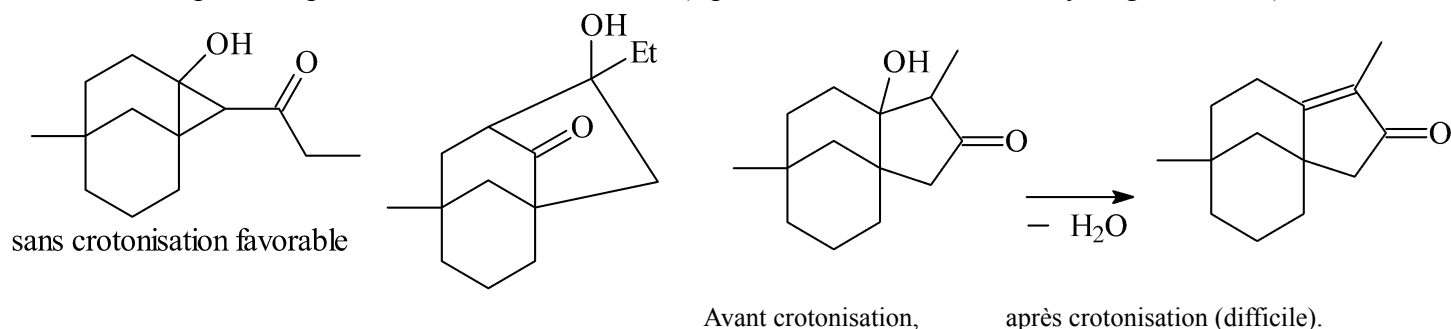
7.c. L'hydrogénation catalytique hydrogénerait aussi les autres doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$.

8.a. Les protons acides de **K** sont les protons portés par les atomes de carbone en α du groupe carbonyle.

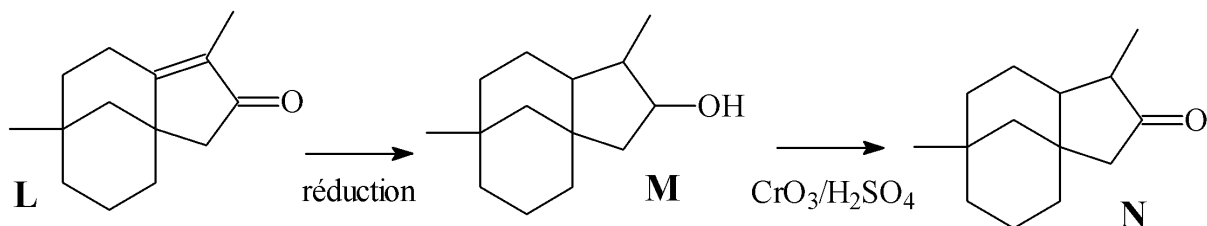
8.b. Mécanisme d'aldolisation crotonisation. Mécanisme E1cB pour la crotonisation.



8.c. Autres produits possibles dans cette réaction (à partir des autres atomes d'hydrogène acides) :

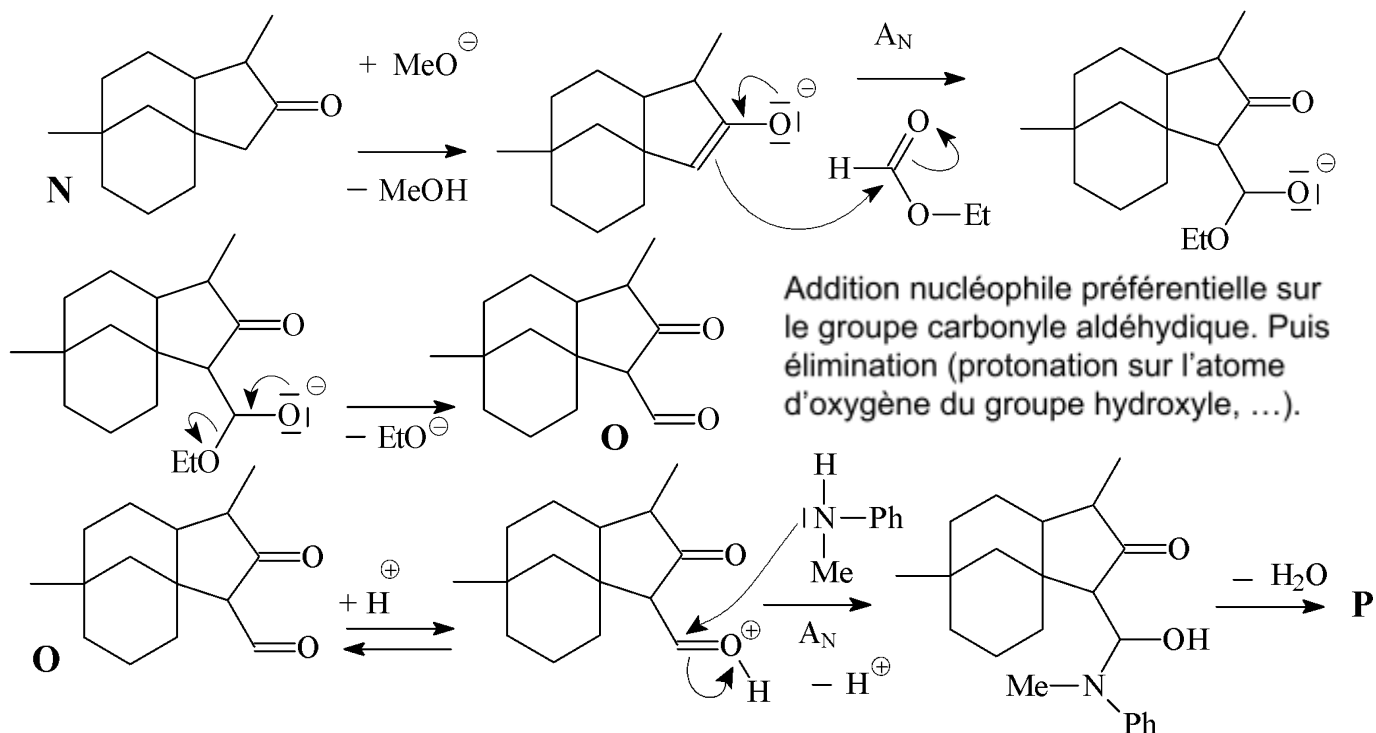


9.a.

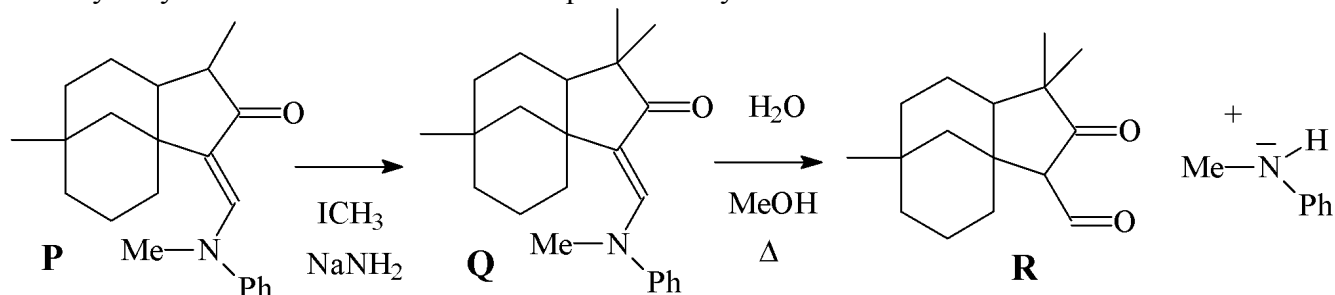


Le groupe carbonyle de **N** absorbe en IR à 1740 cm^{-1} .

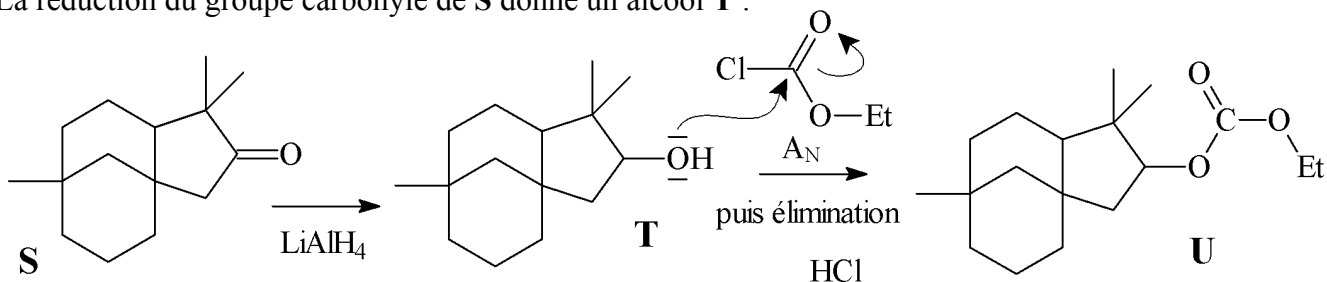
9.b. L'ion méthanolate arrache un proton en a du groupe carbonyle. L'ion énolate formé donne une addition nucléophile suivie d'élimination sur le méthanoate d'éthyle.



10.a. L'hydrolyse de l'énamine donne un composé carbonylé **R** + NHMePh .



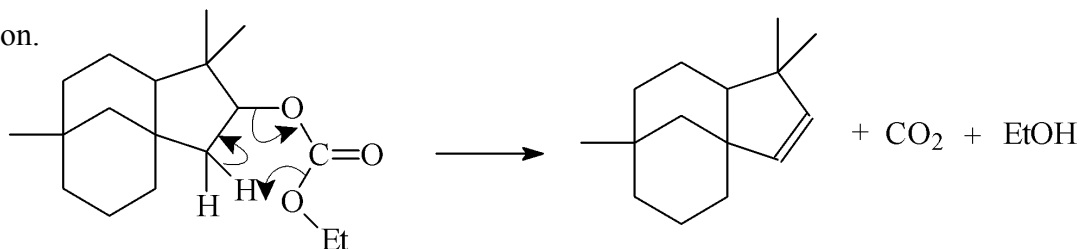
La réduction du groupe carbonyle de **S** donne un alcool **T** :



Puis addition nucléophile suivie d'élimination de Cl^- .

10.b. Décarboxylation.

Par analogie, je propose le schéma suivant :



10.c. La séquence de réaction du § 9 conduit à la seule possibilité de deuxième méthylation.

2.2.

Claude Mesnil Jean-Yves MagnaX ESPCI 2006 orga clovène corrigé p 6

10.d. La stéréochimie du clovène est fixée lors de l'hydrogénation de **L** en **M** (hydrogénation par la face du cycle en C8 à l'opposé du petit pont). Lors du passage de **H** à **I**, on pourrait initier la formation d'un diastéréoisomère du clovène.