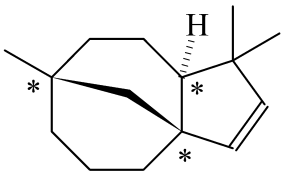
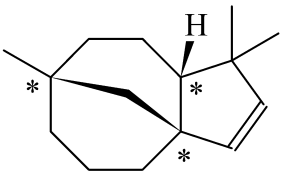
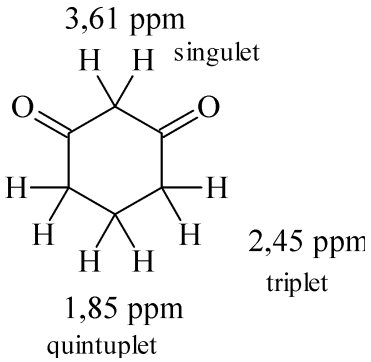
X – ESPCI 2006. Deuxième problème. **Synthèse du clovène**.

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

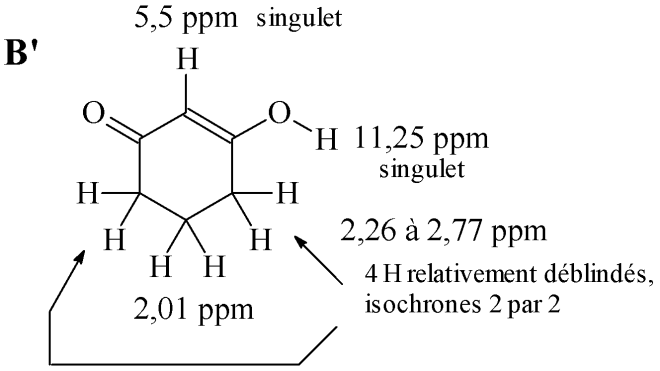




2. a. Spectre de **B** simulé.



2.b. Les différences observées entre les deux spectres mettent en évidence une tautomérie : **B** est sous la forme **B'** tautomère énol.

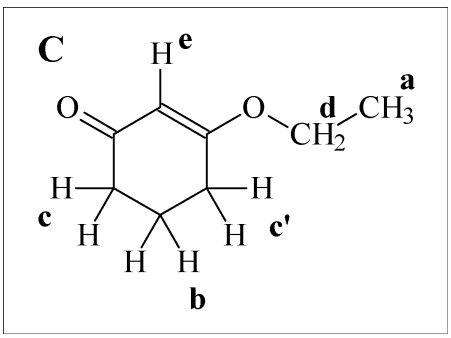


2.c. La bande principale forte à 1586 cm^{-1} est normalement due au groupe carbonyle conjuguée avec la double liaison C=C, la valeur particulièrement basse tient à la participation de l'atome d'oxygène énolique à cette conjugaison.
Il n'y a pas de donnée IR pour les liaisons C=C.
La bande large autour 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.
$C_6H_8O_2 + C_2H_5OH = C_8H_{12}O_2 + H_2O$.

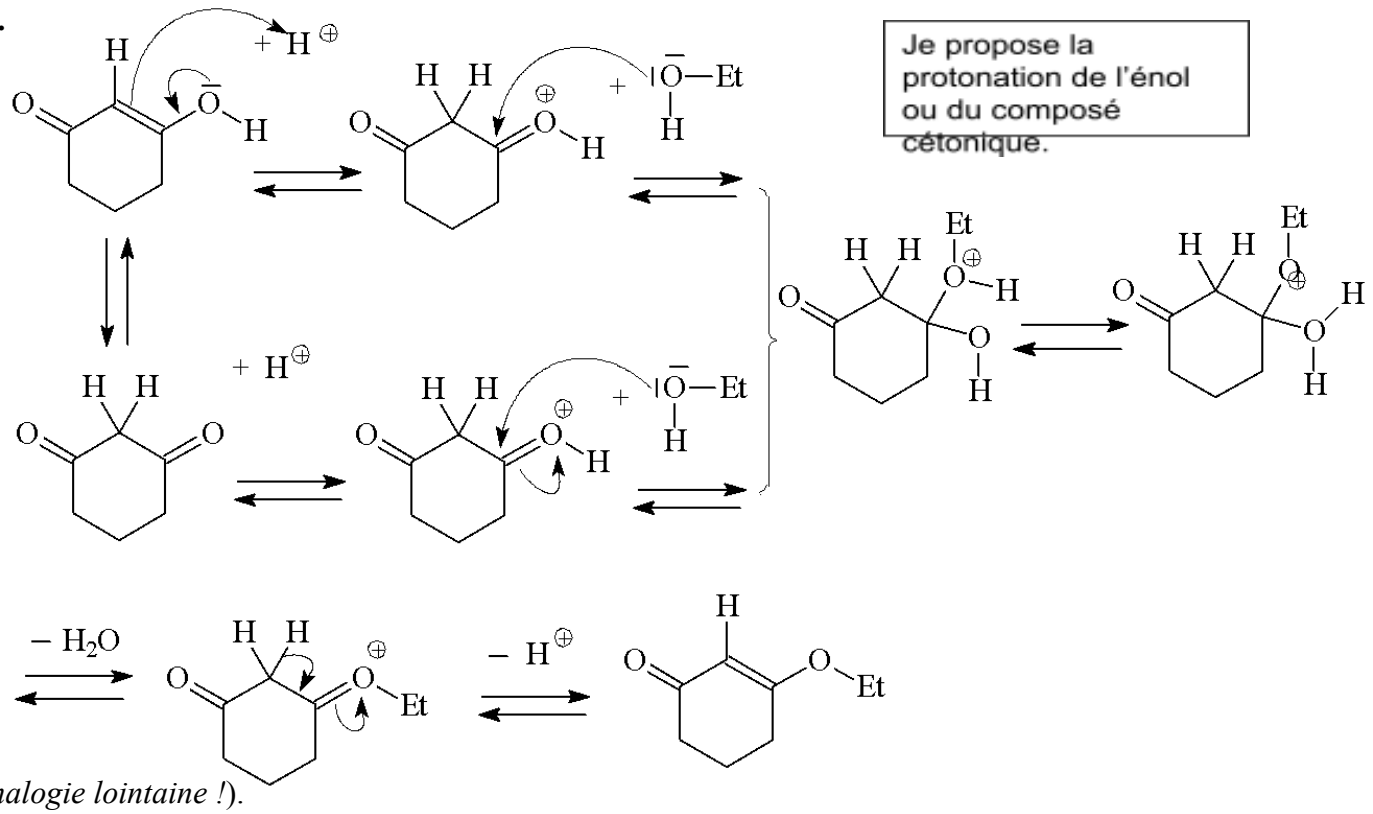
[N.B. Le Dean-Stark ne figure pas au programme].

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** $\mathbf{H_3C}$-C-O [non donné] H_3C-C=O [1,3 – 1,4]	3	2	$\mathbf{H_3C}$-CH_2-O
2,0	8	2	**b** $\mathbf{H_2C}$-C-C=O [1,7 – 2,1]	5 ?	4	H_2C-$\mathbf{CH_2}$-C-C=O
2,4	16	4	**c** -$\mathbf{CH_2}$-C=O [2,2 – 2,8] **ou c'** -$\mathbf{CH_2}$-C=C [non donné]	m		
3,85	8	2	**d** -$\mathbf{CH_2}$-**O** [3,6 – 4,4]	4	3	H_3C-$\mathbf{CH_2}$-**O**
5,3	4	1	**e** **H-C**=C (cycle) [5,2 – 6,0]	s	0	



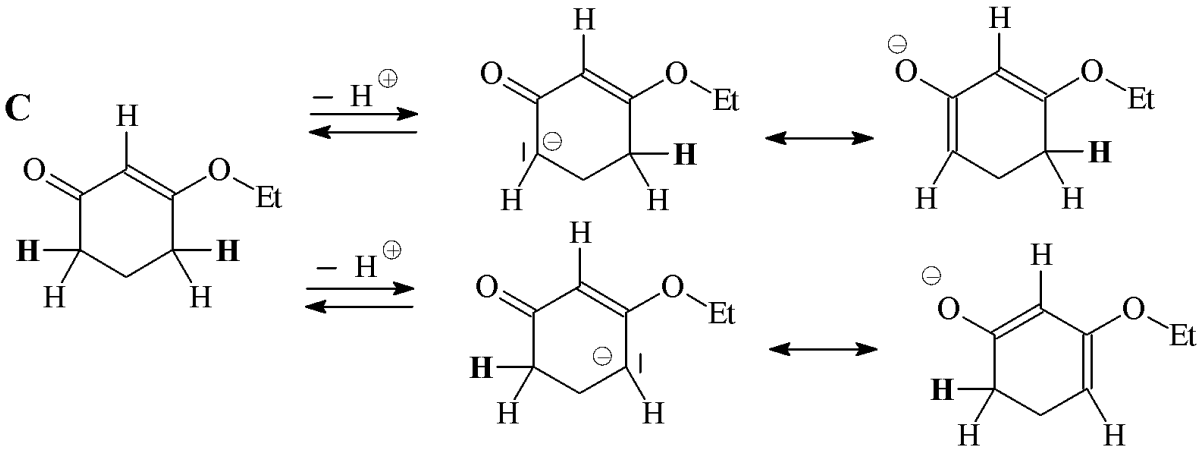
C est un éther d'énol. !
La fixation d'un groupe éthyle par hémiacétalisation se ferait sans élimination d'eau.

3.c.



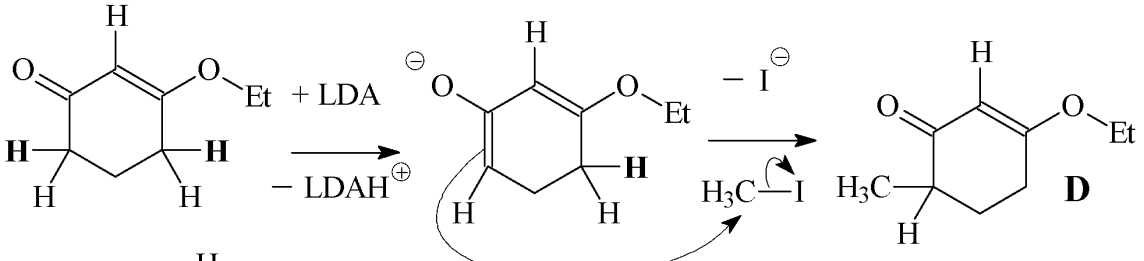
(*Analogie lointaine !*).

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

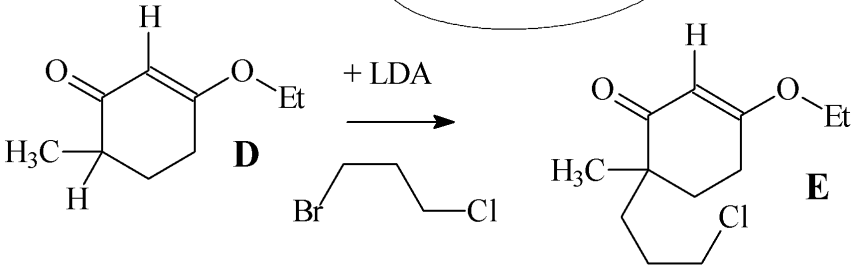


A priori, la délocalisation est plus grande dans le second énolate, le second énolate est le plus stable.

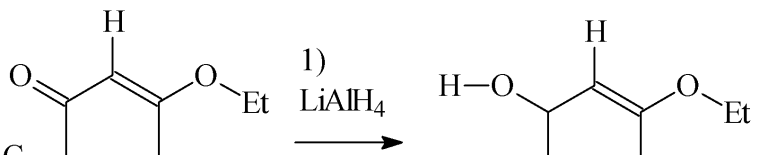
4.b.



De même :

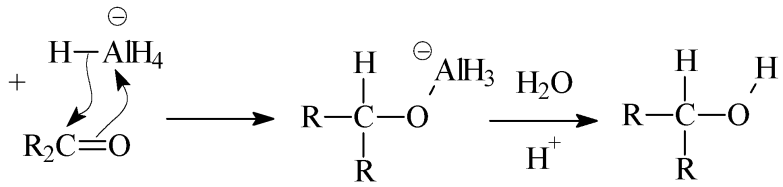


4.c. La liaison C-Br est plus polarisable que la liaison C-Cl, c'est donc cette liaison qui subit la substitution nucléophile.



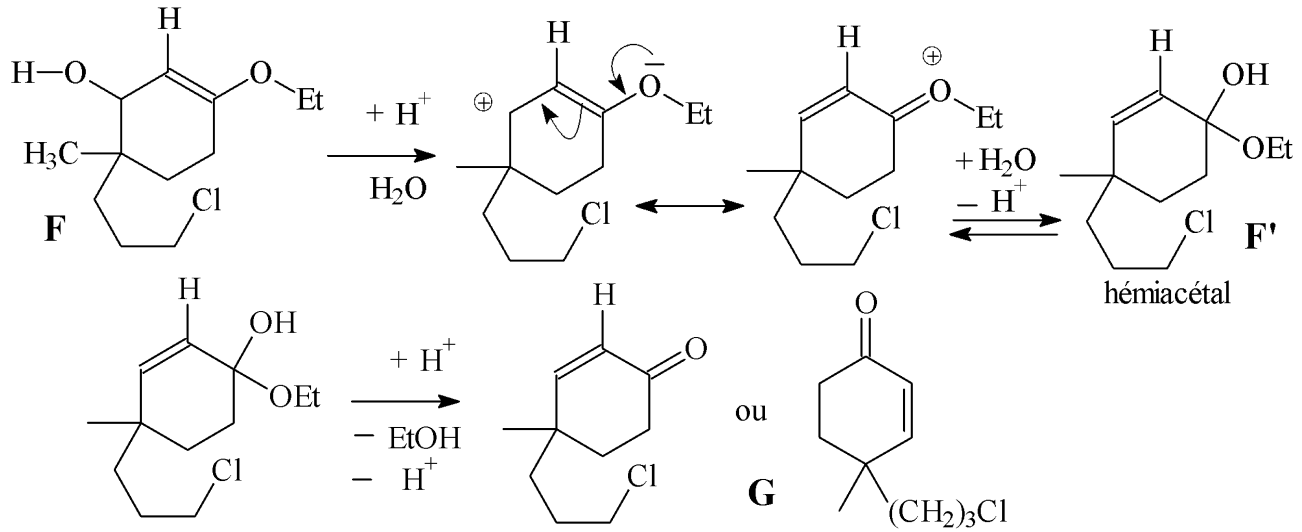
5.a. Il faut être en milieu anhydre
car $LiAlH_4$ réduit très vivement l'eau.

5.b.



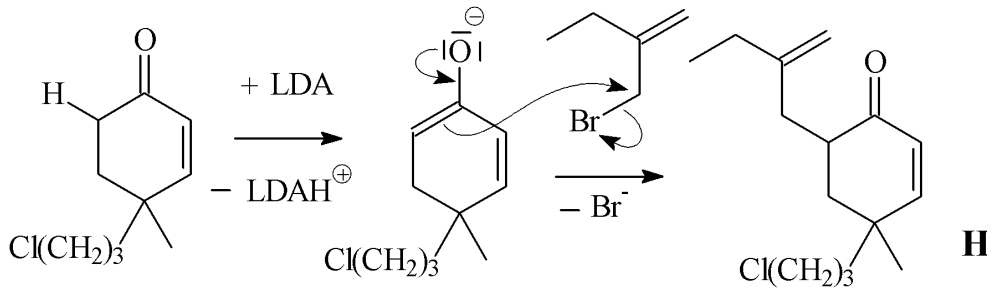
Les quatre liaisons Al-H peuvent réagir. Il faut ¼ d'équivalent théorique d'hydrure. Les liaisons Al-H n'ayant pas réagi donnent un dégagement d'hydrogène. En milieu assez acide, il se forme des ions Al^{3+}.

5.c. F' est l'hémiacétal ci-après.

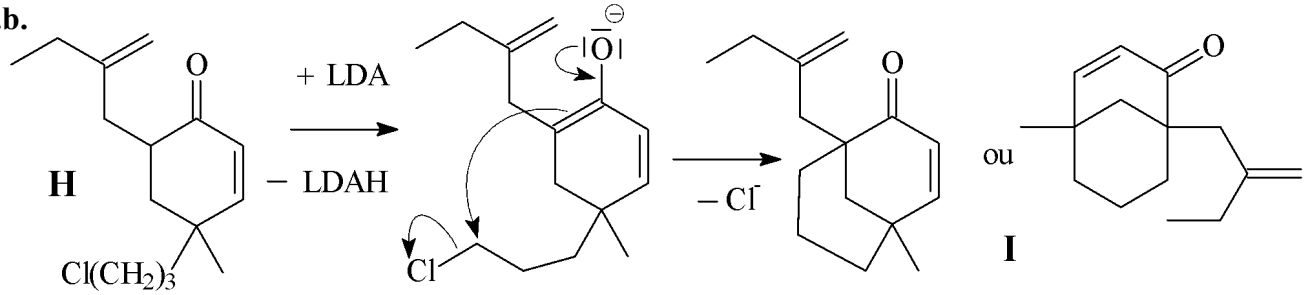


F' se transforme facilement en **G** car la désacétalisation donne ici une cétone conjuguée.

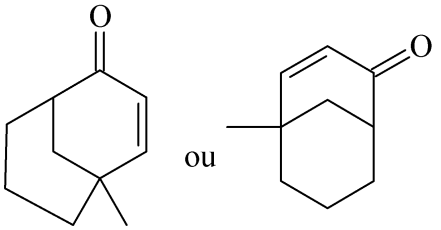
6.a.



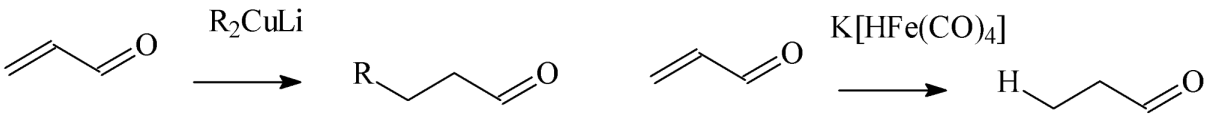
6.b.



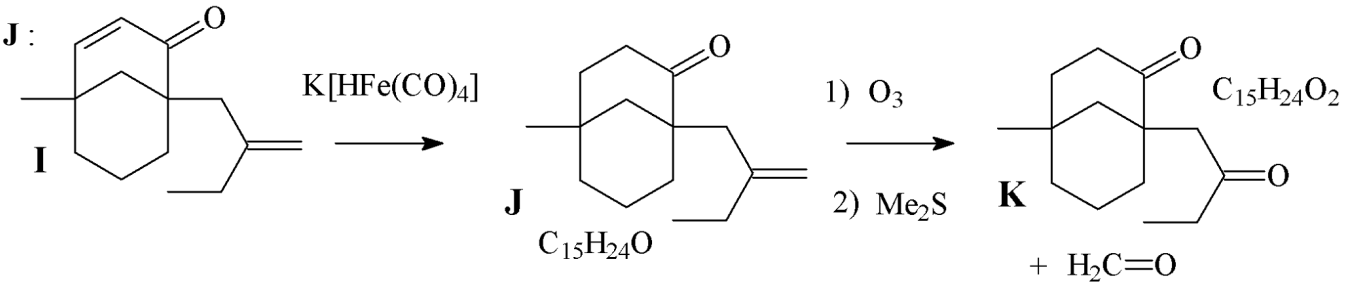
6.c. Produit secondaire possible lors de la synthèse de **H** :
dialkylation ou cyclisation, donnant le produit :



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



D'où **J** :

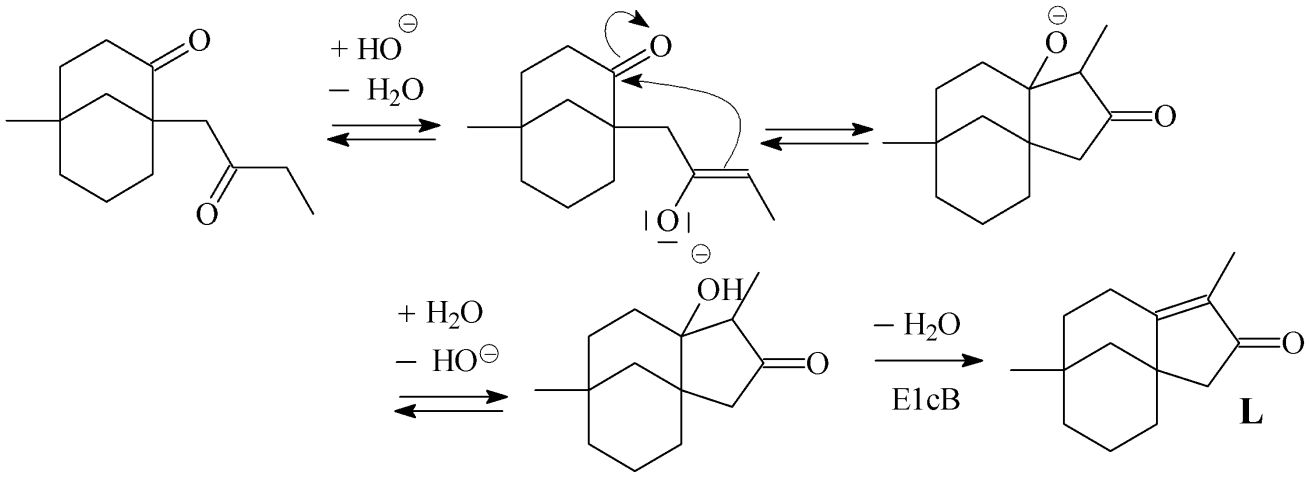


7.b. Le réducteur peut être le sulfure de diméthyle Me_2S.

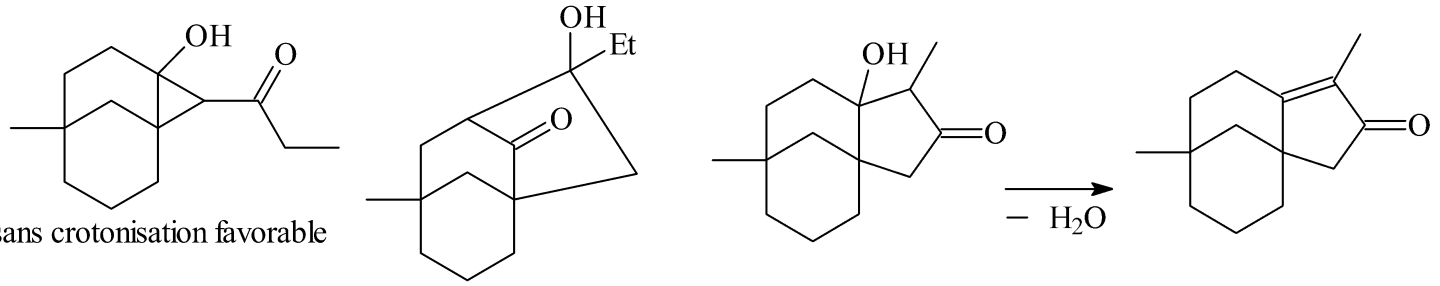
7.c. L'hydrogénation catalytique hydrogénerait aussi les autres doubles liaisons C=C et C=O.

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

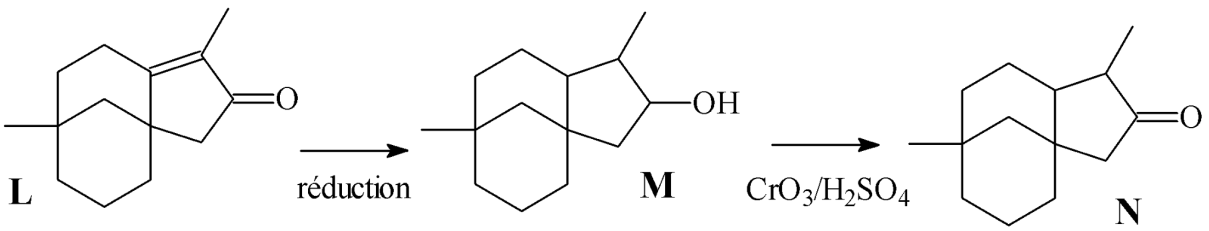
8.b. Mécanisme d'aldolisation crotonisation. Mécanisme E1cB pour la crotonisation.



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

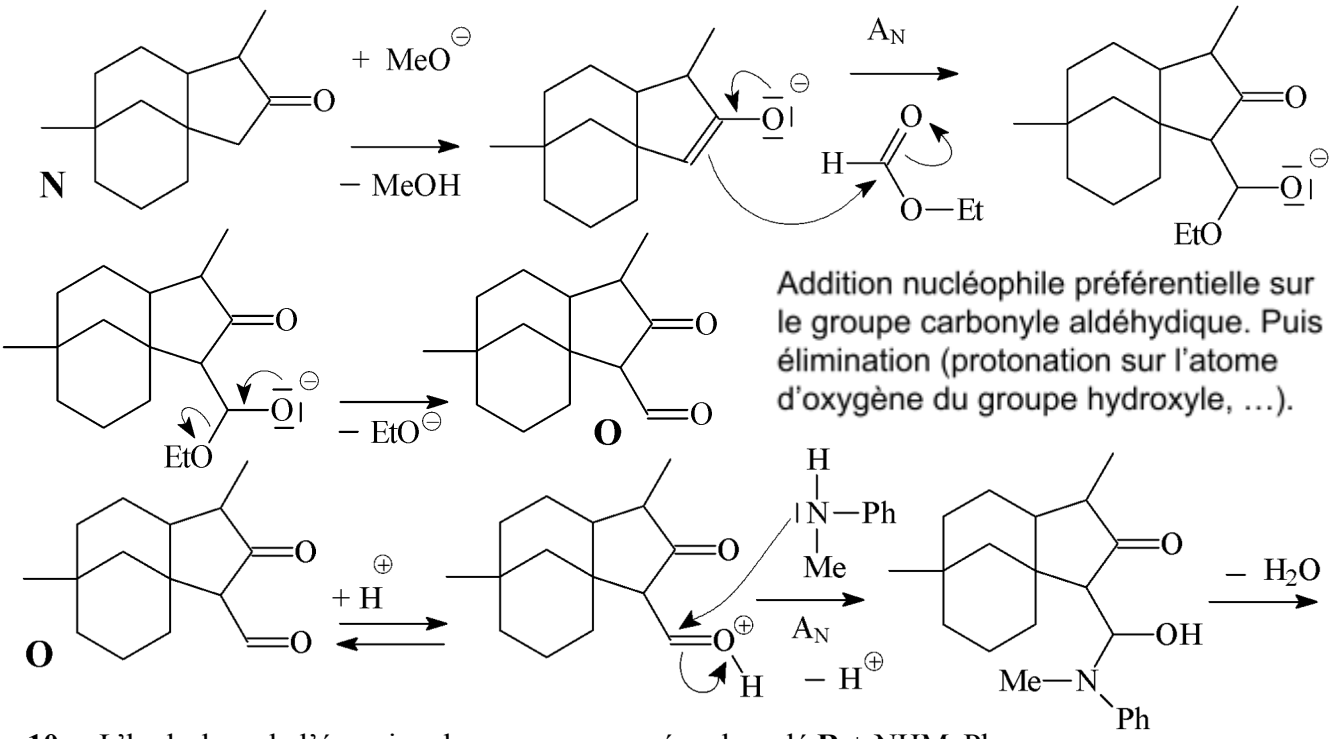


9.a.

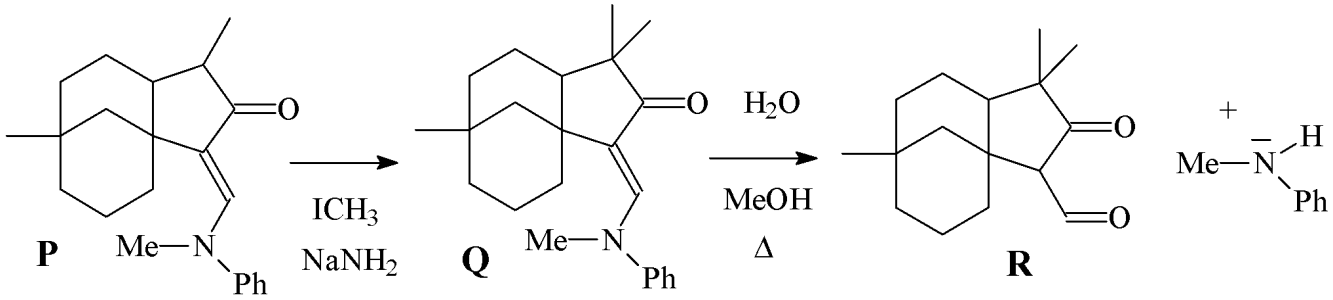


Le groupe carbonyle de **N** absorbe en IR à 1 740 cm^{-1}.

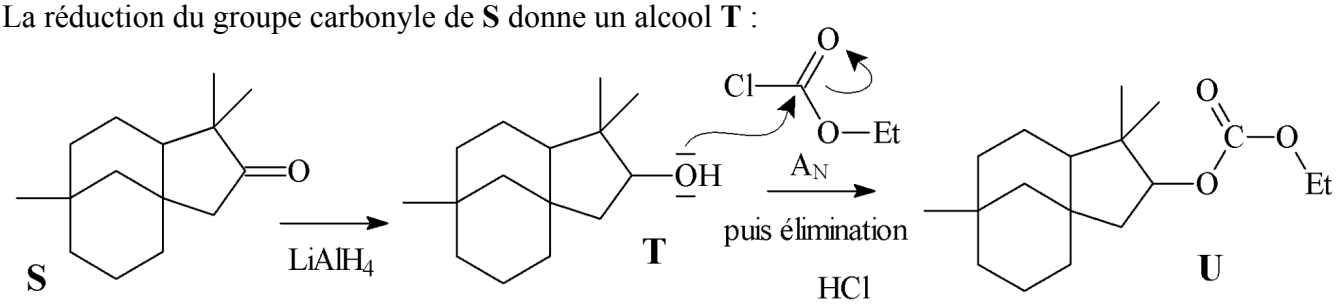
9.b. L'ion méthanolate arrache un proton en a du groupe carbonyle. L'ion énolate formé donne une addition nucléophile suivie d'élimination sur le méthanoate d'éthyle.



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

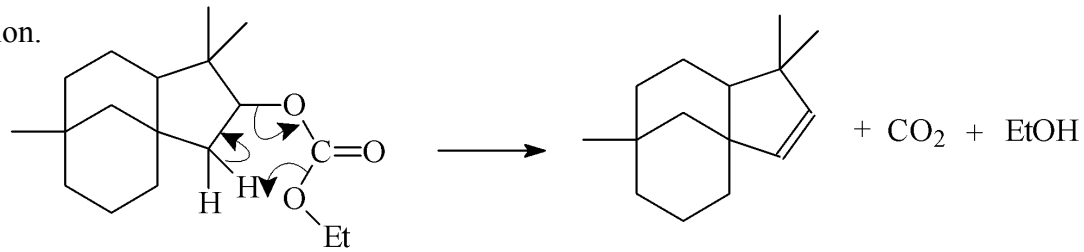


La réduction du groupe carbonyle de **S** donne un alcool **T** :



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.

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.