

**Université Pierre-et-Marie-Curie
C.H.U. Pitié-Salpêtrière**

P.C.E.M. 1

**Concours 2004-2005
Jeudi 30 septembre 2004**

EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

Durée 45 minutes

Recommandations importantes

Ce sujet comporte 8 pages, y compris celle-ci. Assurez-vous que le sujet comporte bien les 8 pages numérotées de 1 à 8. Dans le cas contraire, prévenez immédiatement un surveillant. **Aucune réclamation ne sera admise par la suite.**

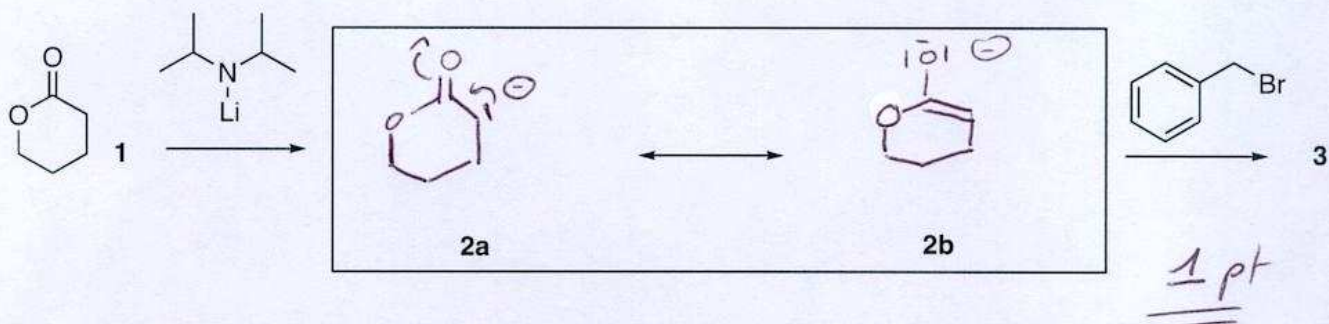
Les réponses aux questions devront impérativement figurer dans les cadres réservés à cet effet. **Aucune feuille annexe éventuellement jointe ne sera prise en considération.**

Toute question rédigée au crayon à papier ne sera pas corrigée.

L'utilisation des calculatrices et de tout document est **interdite** pour cette épreuve.

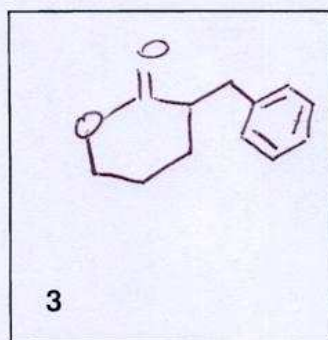
Problème 1 (5 points)

1. La lactone **1** est transformée de la manière suivante :

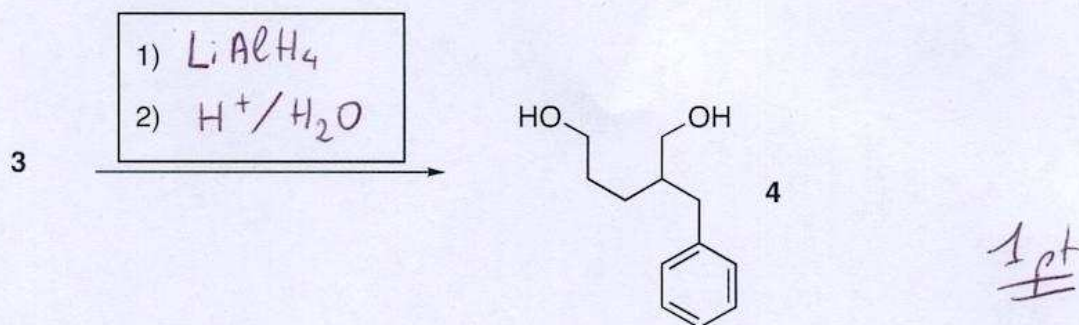


a) Ecrire les formes mésomères **2a** et **2b** dans le cadre ci-dessus.

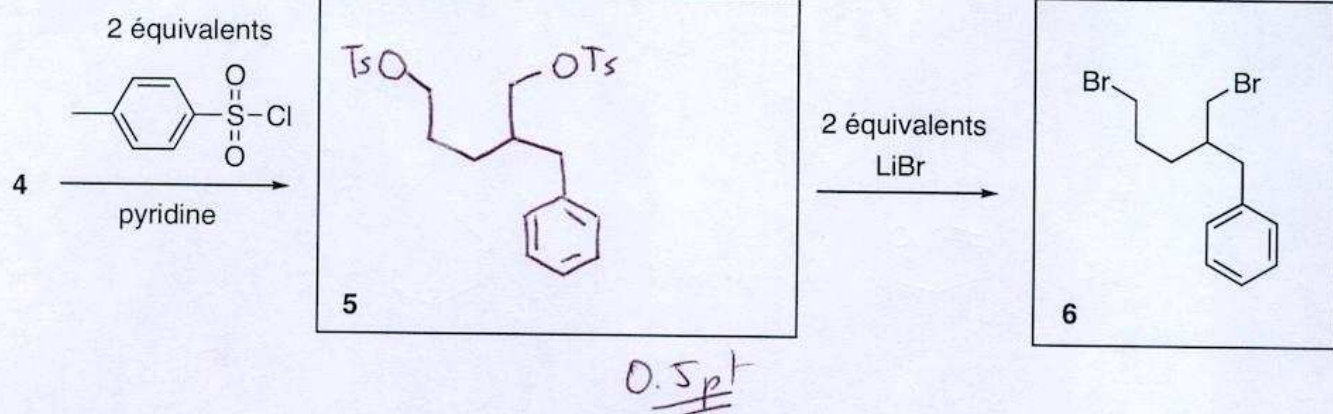
b) Donner la structure du composé **3** dans le cadre ci-dessous.



2. Le composé **3** est réduit en diol **4**. Proposer les réactifs pour effectuer cette réaction en complétant la case correspondante du schéma ci-dessous.



3. Le composé **4** subit la suite de transformations suivantes :



- a) Donner la structure du produit **5** en remplissant la case adéquate.
- b) Indiquer dans le cadre ci-dessous le rôle de la pyridine lors de la transformation **4** → **5**.

1 pt

La pyridine joue un rôle de base en neutralisant le HCl qui est formé.

- c) Indiquer dans le cadre ci-dessous quel type de réaction est impliqué lors de la transformation **5** → **6**.

substitution nucléophile

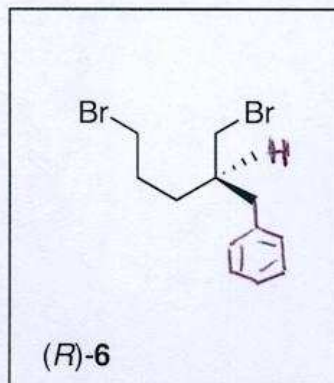
- d) Quel est l'ordre de cette réaction ?

2

1 pt

Problème 2 (10 points)

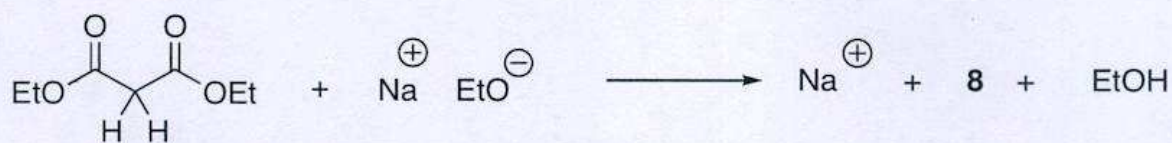
1. Représenter l'énantiomère de **6** de configuration *R* en complétant la formule ci-dessous.



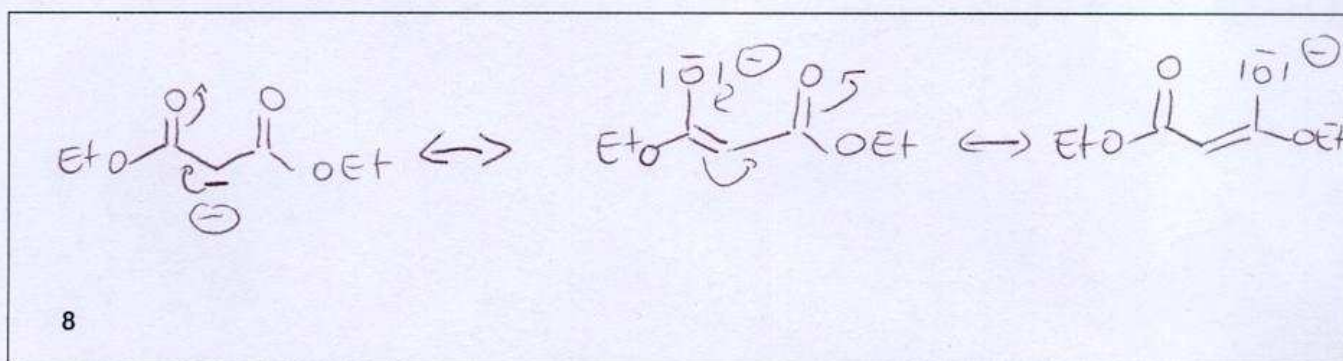
1pt

Le composé dibromure (*R*)-**6** est ensuite utilisé dans une nouvelle suite de réactions.

2. Le diéthylmalonate **7** présente un proton acide (pKa 12). Celui-ci est traité par $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ dans EtOH pour donner une espèce monoanionique **8**.

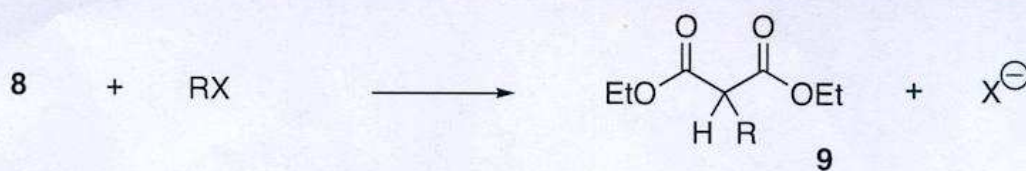


Représenter ci-dessous les formes mésomères de **8**.

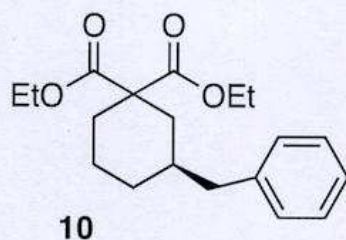


1pt

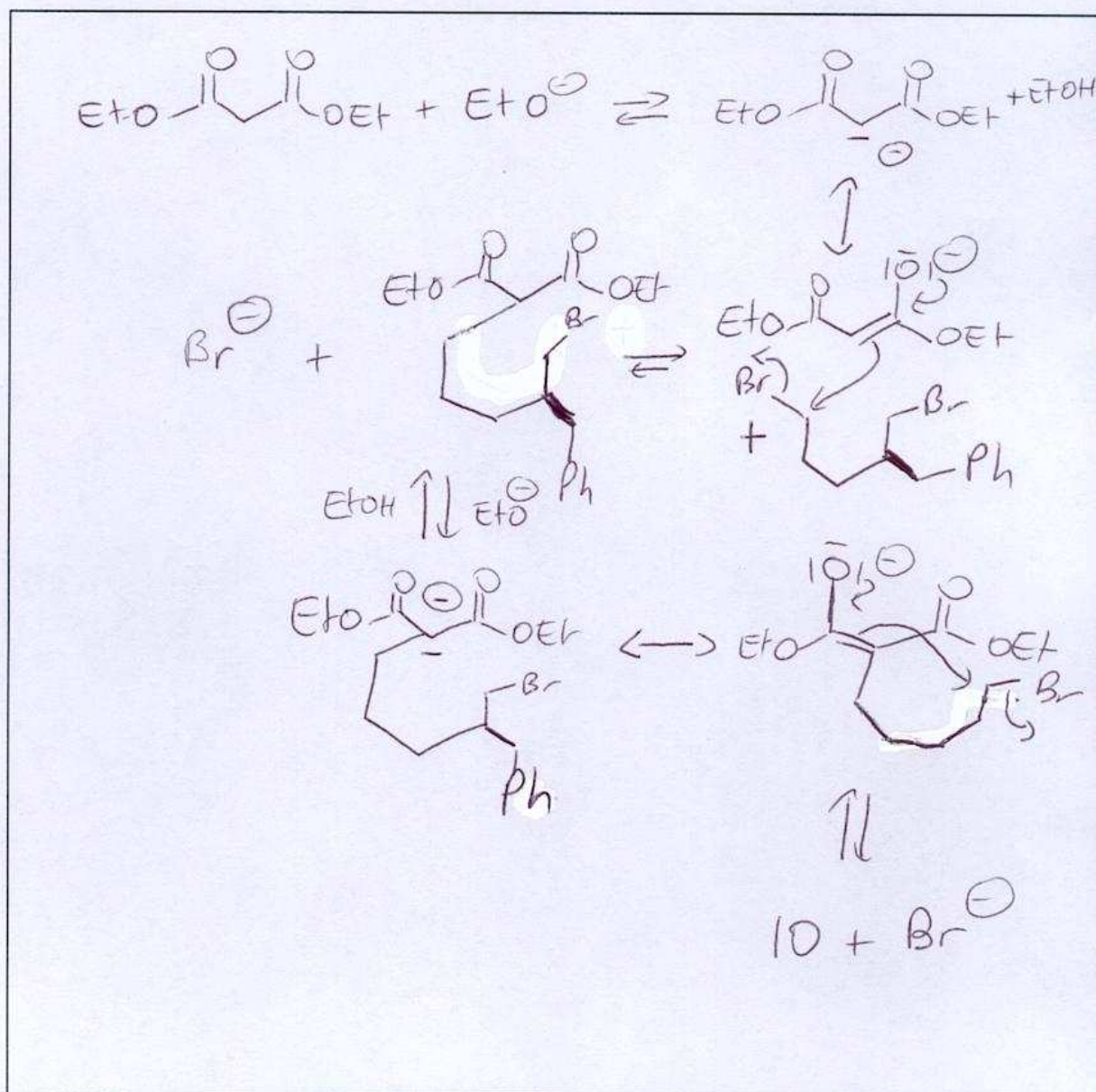
3. Le carbanion **8** est un nucléophile qui peut réagir avec un dérivé halogéné RX dans une réaction de substitution nucléophile pour donner un produit **9**, selon l'équation suivante.



De la même façon, lorsque **7** est traité par deux équivalents de $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ dans EtOH , et qu'on additionne (*R*)-**6**, on obtient un produit cyclique **10** de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$.

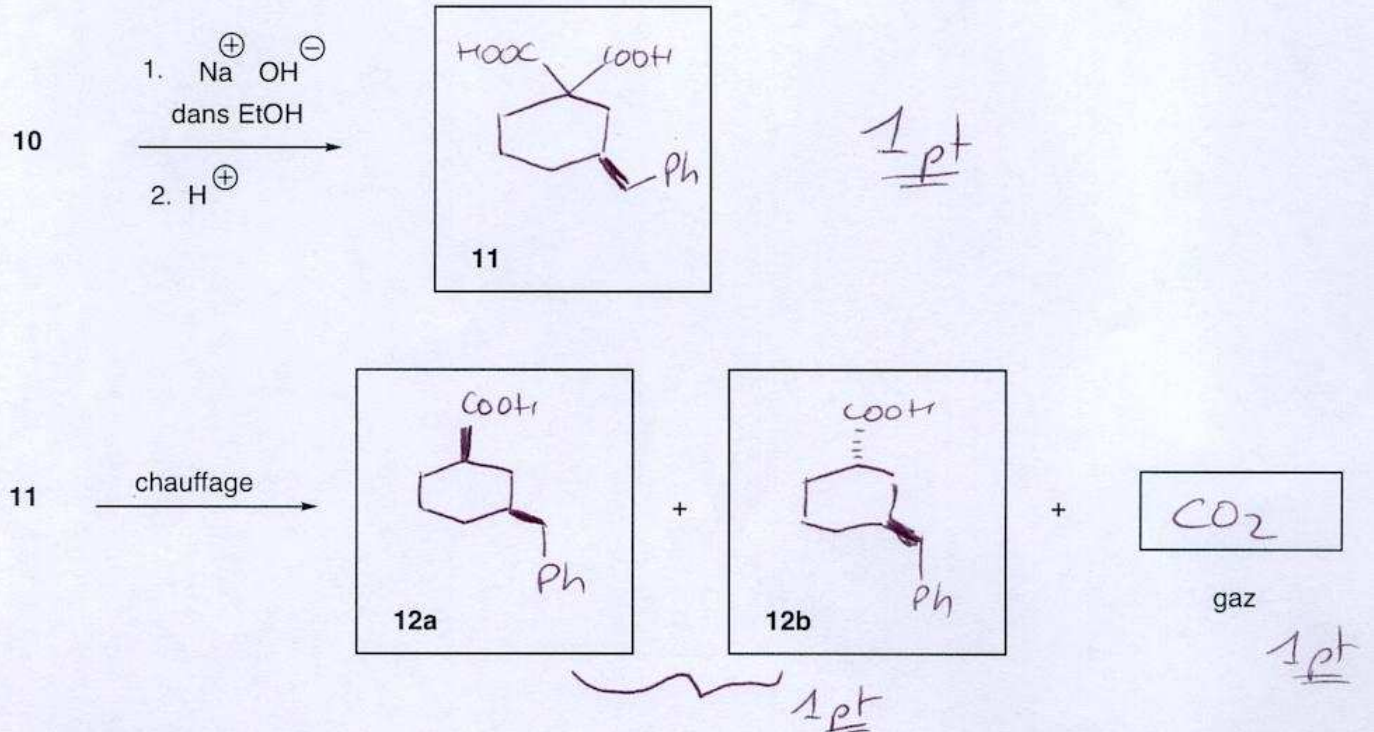


Proposer un mécanisme pour la formation de **10** dans le cadre réservé ci-dessous.

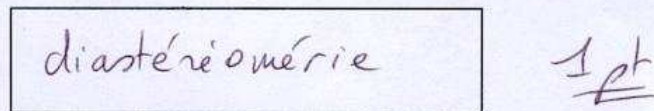


4. Le composé **10** est ensuite saponifié en milieu basique. Après acidification, on obtient le produit **11** de formule brute $C_{15}H_{18}O_4$. Ce dernier est chauffé pour donner deux composés **12a** et **12b** de même formule brute : $C_{14}H_{18}O_2$.

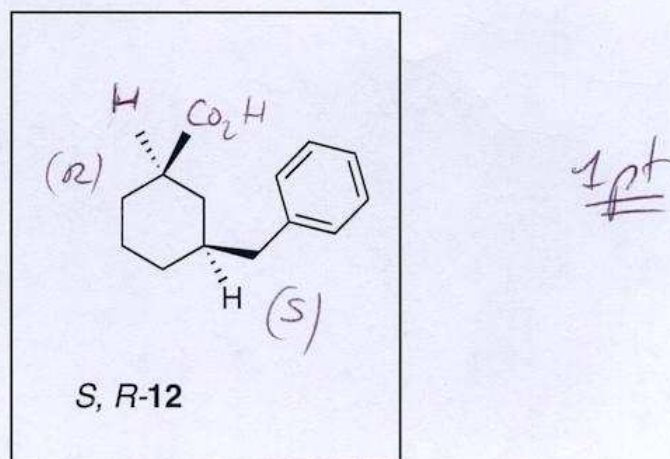
a) Compléter le schéma réactionnel suivant.



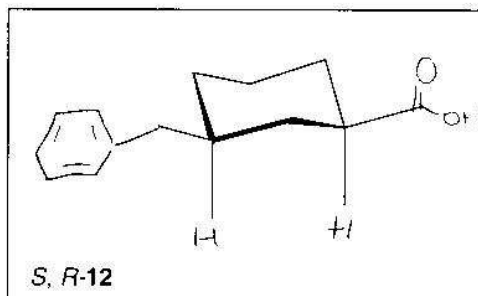
b) Quelle relation d'isomérisie existe t'il entre **12a** et **12b** (remplir ci-dessous) ?



5. a) Représenter l'isomère de **12** qui a pour configuration absolue *S, R* en complétant la formule plane suivante.



b) Représenter cet isomère dans sa conformation chaise la plus stable en complétant le schéma suivant.

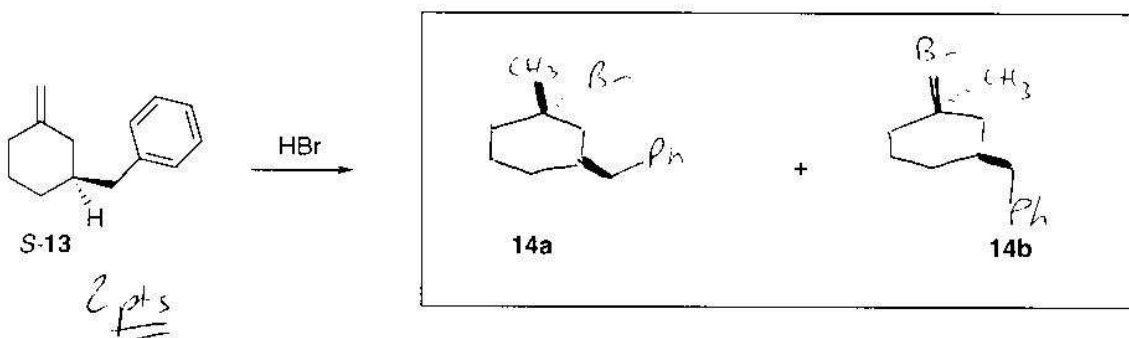


1pt

Problème 3 (5 points)

Le composé *S, R*-12 est ensuite transformé en alcène *S*-13 selon une série de transformations non indiquées ici. Celui-ci est soumis à l'addition de HBr. Un mélange de produits 14a et 14b est obtenu.

1. Écrire la structure des produits 14a et 14b.



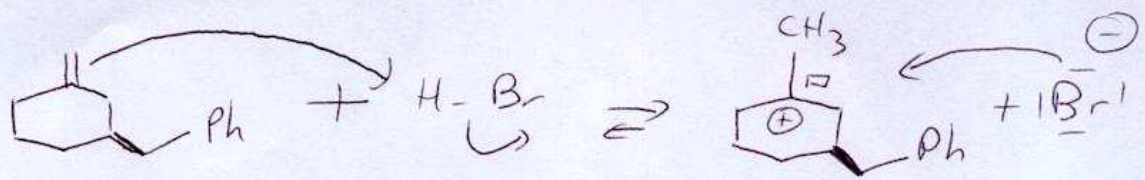
2pts

2. Le mélange de 14a et de 14b dévie-t-il la lumière polarisée ? Justifier brièvement votre réponse dans le cadre adéquat.

Oui, car il s'agit d'un mélange de diastéréoisomères présents sous la forme d'un seul énantiomère.

1pt

3. Proposer un mécanisme de formation des composés 14a et 14b dans le cadre réservé ci-dessous.



- régioisomère: orientation de Markovnikov
- stéréoisomère: 2 faces d'attaque pour Br^- donnant naissance à 2 diastéréoisomères.

2pts