

Devoir n°1
Durée : 3 heures
Sans document
Sans calculatrice

Le 24 février 1999

Chimie Organique

SYNTHESE DE PHEROMONES

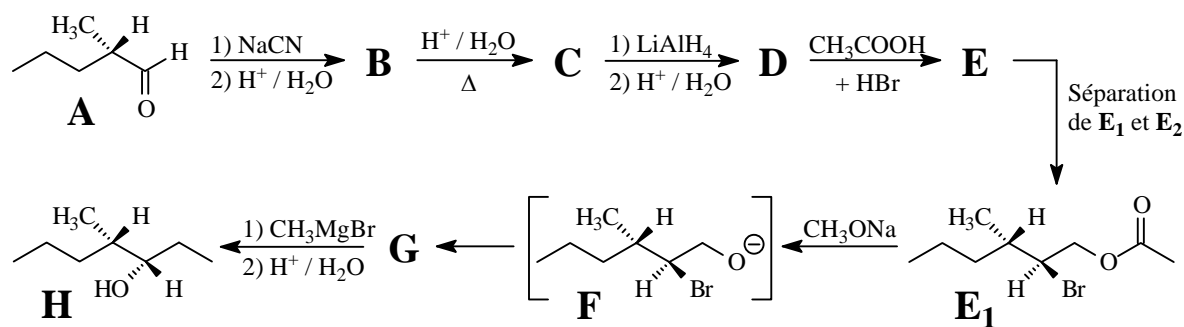
Les phéromones sont des substances chimiques servant à la communication de tous les organismes vivants (des bactéries à l'homme) au sein d'une même espèce. Il existe des phéromones sexuelles, de pistage, d'alarme, de défense ... pour n'en citer que quelques-unes.

Outre une meilleure compréhension de l'éthologie de certaines espèces et une remise en cause de ce que l'on a souvent désigné sous le terme vague d'«instinct animal», les recherches sur la communication chimique sont porteuses d'applications nouvelles, parfois inattendues : lutte contre les insectes ravageurs, amélioration des conditions d'élevage et planification des périodes de reproduction chez les mammifères domestiques, protection d'espèces menacées, ...

Dans ce problème, la synthèse de trois phéromones est décrite.

1-

Phéromone sexuelle d'un scarabée (H)



1.1- Structure de la phéromone **H** et de **E**₁

- Combien de stéréoisomères possède la phéromone **H** ?
Les représenter en indiquant ceux qui sont énantiomères et ceux qui sont diastéréoisomères.
- Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques de **H** et de **E**₁.
- Donner le nom IUPAC de **H** ainsi que de **E**₁.

1.2- Etape **A** → **B**

- Indiquer le mécanisme de la réaction **A** → **B**. Pourquoi deux composés **B**₁ et **B**₂ sont obtenus lors de cette réaction ?
Préciser la relation de stéréoisomérisie entre **B**₁ et **B**₂ : sont-ils diastéréoisomères ou énantiomères ?
- Pourquoi l'hydrolyse acide de la réaction **A** → **B** (étape 2)) doit être réalisée avec précaution ?

1.3- Etapes **B** → **D**

Lors de l'étape **B** → **C**, l'hydrolyse acide des composés **B**₁ et **B**₂ (mélange **B**) permet de transformer leur fonction nitrile en fonction carboxyle -CO₂H. De plus, l'étape **C** → **D** permet de réduire la fonction carboxyle -CO₂H en -CH₂OH.

- Représenter la structure des deux composés **C**₁ et **C**₂ ainsi obtenus (mélange **C**).
- Détailler le mécanisme de la réaction **C** → **D** et indiquer la structure des produits **D**₁ et **D**₂ (mélange **D**).

1.4- Etape **D** → **E** et séparation de **E**₁

L'action de CH₃CO₂H et HBr sur le mélange **D** (composés **D**₁ et **D**₂) conduit à **E**₁ ainsi qu'à l'un de ses diastéréoisomères **E**₂.

Par ailleurs, lorsque cette réaction est uniquement menée sur le composé **D**₁, on observe l'obtention du même mélange de **E**₁ et **E**₂.

- Indiquer précisément les mécanismes mis en jeu dans la transformation **D** → **E**.
- Du mélange **E**, on isole **E**₁. Citer au moins trois propriétés physiques que **E**₁ et **E**₂ n'ont pas en commun.

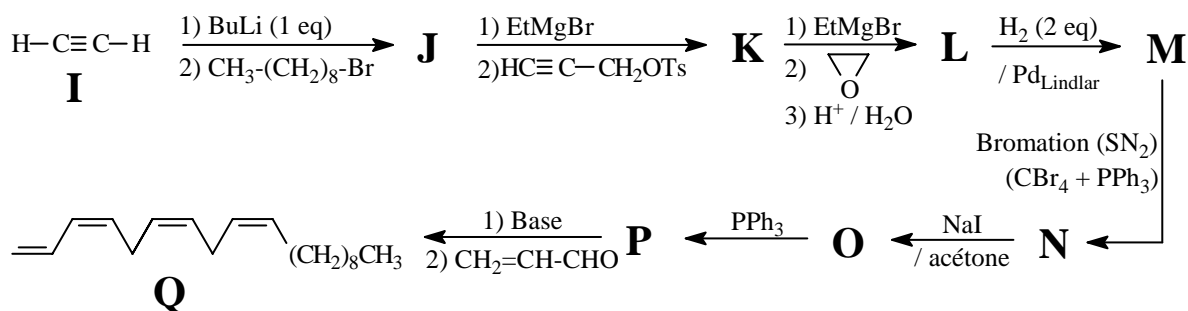
1.5- Etapes **E**₁ → **H**

L'action du méthanoate de sodium sur **E**₁ conduit stéréospécifiquement, selon une substitution nucléophile intramoléculaire S_N2, à l'époxyde **G**.

- Donner la structure de **G**. Décrire son mécanisme de formation à partir de **F** en justifiant la stéréospécificité de cette réaction.

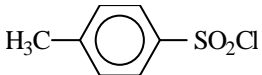
- Schématiser le passage de **G** à **H** et expliquer la régiosélectivité de cette réaction.
- 2-

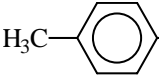
Phéromone sexuelle d'une mite (Q)

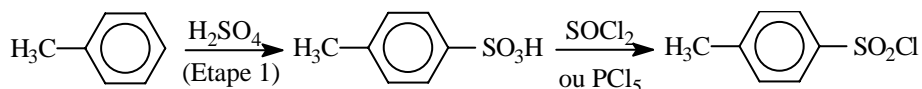


2.1- Préparation de HC≡C-CH₂OTs

- Le groupe -OTs est généralement un aussi bon groupe partant que -I vis-à-vis d'une substitution nucléophile.


HC≡C-CH₂OTs peut être obtenu par action de HC≡C-CH₂OH avec . Indiquer le mécanisme de cette réaction.

-  peut être préparé à partir du toluène selon la méthode suivante :



Justifier la régiosélectivité de la sulfonation du toluène (étape 1) (on pourra avoir recours à l'écriture de formes mésomères).

2.2- Etapes I → L

- Indiquer une méthode de synthèse de  et nommer ce composé.
- Justifier le caractère acide des alcynes monosubstitués.
- Donner la structure de **J**, **K** et **L** en précisant leur mécanisme de formation (quels sont les gaz qui se forment lors des trois étapes 1) ?).

2.3- Etapes L → O

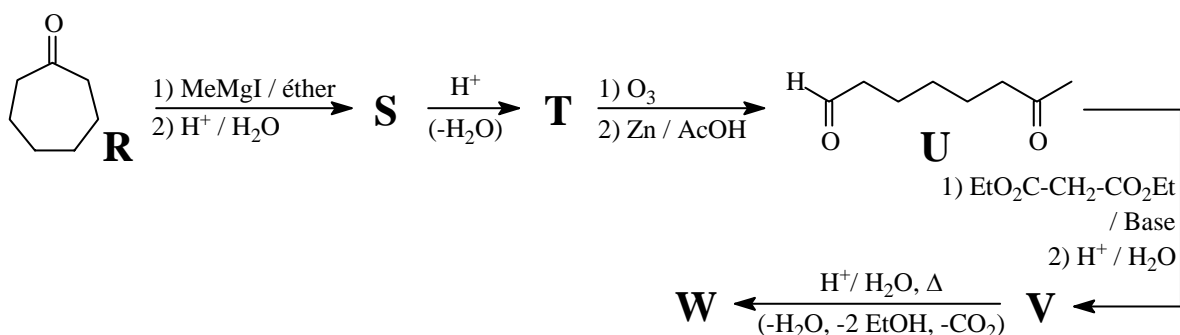
- Représenter la structure de **M** en mettant en évidence clairement sa stéréochimie. Expliquer rapidement la stéréospécificité de la réaction **L** → **M**.
- Lors de l'étape **M** → **N**, l'action de CBr₄ et de PPh₃ permet de convertir uniquement le groupe -OH en -Br. Pourquoi cette transformation ne peut être réalisée ici avec HBr ?
- Déterminer la structure de **N** et **O**.
Décrire, de manière précise, le mécanisme de la substitution nucléophile menée lors de l'étape **N** → **O** (indiquer s'il s'agit d'une SN1 ou d'une SN2 ; justifier le rôle du solvant).

2.4- Etapes O → Q

- Représenter la structure de **P** et indiquer son mécanisme de formation ainsi que celui de **Q**.
- Déterminer la configuration (Z ou E) des doubles liaisons de **Q**.
Combien **Q** présente de stéréoisomères ?

3-

Substance royale des abeilles (W)



3.1- Etapes R → U

- Donner le nom IUPAC des composés **R** et **U**.
- Déterminer la structure de **S** et **T** en précisant leur mécanisme de formation.
Quel produit secondaire **T'** se forme en même temps que **T** ? Pourquoi **T'** est obtenu minoritairement par rapport à **T** ?
- Lors de l'étape **T** → **U**, quel aurait été le produit obtenu si l'hydrolyse avait été réalisée en milieu non réducteur ?

3.2- Etape U → V

- Donner le nom usuel du réactif EtO₂C-CH₂-CO₂Et
Justifier le caractère acide marqué (pK_a = 12,7) de ce composé (on pourra écrire des formes mésomères du carbanion correspondant).
- Lors de l'étape **U** → **V**, seule la fonction aldéhyde de **U** est modifiée.
Expliquer pourquoi les deux carbonyles de **U** n'ont pas la même réactivité vis-à-vis d'un nucléophile.
- Donner la structure de **V** et préciser son mécanisme de formation.

3.3- Etape V → W

Par traitement en milieu acide et à chaud, **V** se déshydrate et subit une hydrolyse des fonctions esters en fonctions acides qui est suivie d'une monodécarboxylation.

- Déterminer la structure des différents composés intermédiaires ainsi que celle de la substance royale **W**.
- Préciser les mécanismes des diverses réactions qui conduisent de **V** à **W**.

Barème indicatif :

1- 8 points	:	1.1- 2,5 pts	1.2- 1,5 pt	1.3- 1 pt	1.4- 1,5 pt	1.5- 1,5 pt
2- 8 points	:	2.1- 1,5 pt	2.2- 3 pts	2.3- 2,5 pts	2.4- 1 pt	
3- 7,5 points	:	3.1- 2,75 pts	3.2- 2,5 pts	3.3- 2,25 pts		