Exercice IV :

Synthèse du sulcatol

1- Le malonate d'éthyle est traité par un équivalent d'éthanolate de sodium ; l'intermédiaire résultant opposé à un équivalent de 1,2-dibromoéthane conduit au dérivé **A**. Celui-ci en solution très diluée (pour éviter des réactions intermoléculaires) est traité à nouveau par l'éthanolate de sodium.

a- Quelles sont les réactions possibles ?

b- Le produit **B** majoritairement formé dans ces conditions répond à la formule brute $C_9H_{14}O_4$. Sachant que son spectre RMN ne présente pas de signal attribuable à des protons éthyléniques, préciser sa formule développée et rendre compte de sa formation.

2- **B** est traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Après acidification le chauffage de la solution s'accompagne d'un dégagement gazeux.

Quelle est la formule semi-developpée du composé **C** obtenu ?

3- Par action du chlorure de thionyle, $SOCl_2$, C est converti en chlorure d'acyle ; ce dernier opposé à l'éthanol conduit à **D**.

Donner la formule de **D** et préciser sa fonction chimique..

4- On fait réagir l'iodure de méthylmagnésium en excès sur **D** ; après hydrolyse, on isole un composé organique **E**.

Donner la structure de **E** et indiquer le mécanisme de cette dernière réaction.

Quand on traite **E** par l'acide bromhydrique concentré, on observe, à coté du dérivé bromé **F** normalement attendu, la formation d'un isomère **F'** dont le spectre RMN du proton est le suivant :

- δ = 1,65 ppm, singulet (6 protons) ;
- δ = 2,5 ppm, quadruplet (2 protons) ;
- δ = 3,4 ppm, triplet (2 protons) ;
- δ = 5,1 ppm, triplet (1 proton).

En déduire la structure du composé **F'** et proposer un mécanisme pour sa formation.

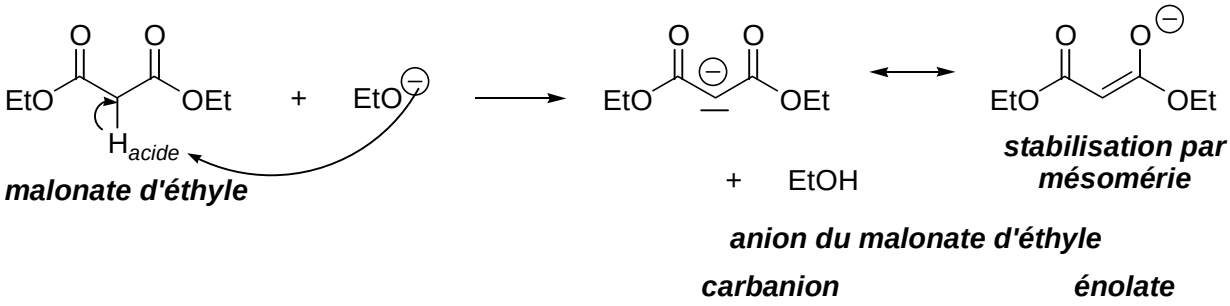
5- **F'** est traité par un équivalent de magnésium dans l'éthoxyéthane ; après disparition du magnésium, on ajoute un équivalent d'éthanal. Après réaction et hydrolyse, on obtient le sulcatol. Rendre compte de cette dernière réaction.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

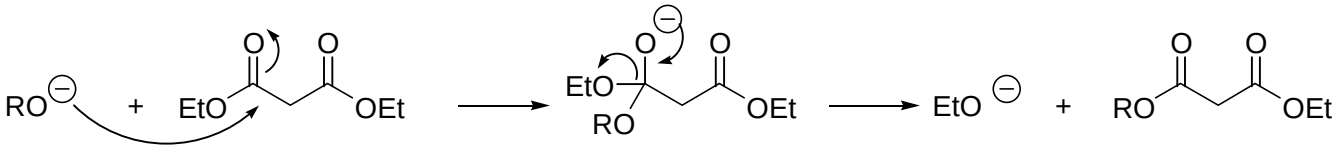
Correction :

1- Il s'agit d'une synthèse malonique. L'éthanolate de sodium est une base forte qui permet de former le carbanion ou ion énolate du malonate. Ce dernier se forme facilement car les deux groupes carboxyles exercent des effets inductifs et mésomères attracteurs, rendant alors le H acide. De plus, le carbanion formé est stabilisé par les mêmes effets électroniques :



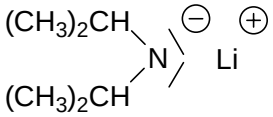
Formation du carbanion du malonate d'éthyle

L'éthanolate de sodium est utilisé comme base afin d'éviter toute réaction de *trans*-estérification qui aurait lieu en présence d'autres alcoolates :



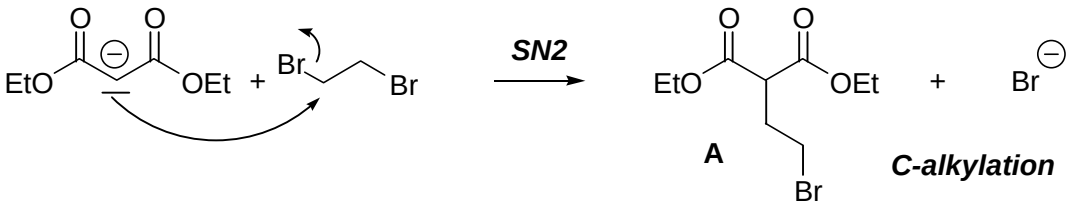
Trans-estérification en présence d'alcoolate

On pourrait utiliser comme autre base le LDA (ou diisopropylamidure de lithium) :



Formation du carbanion du malonate d'éthyle

Le carbanion résultant de l'action basique de l'éthanolate de sodium sur le malonate d'éthyle est ensuite opposé à un équivalent de 1,2-dibromoéthane. Il y a C-alkylation selon un mécanuisme de substitution nucléophile bimoléculaire :



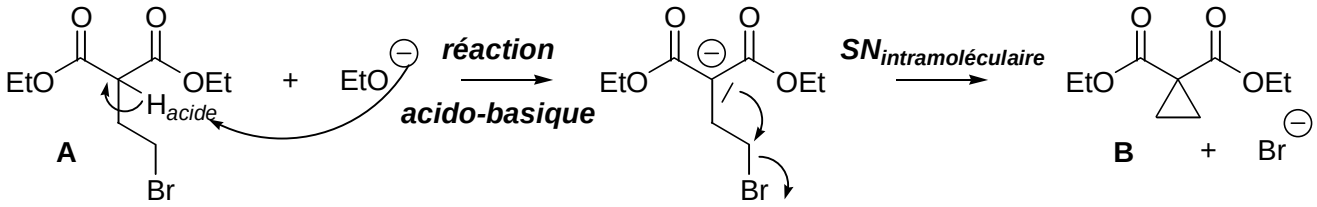
Réaction de C-alkylation du carbanion

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

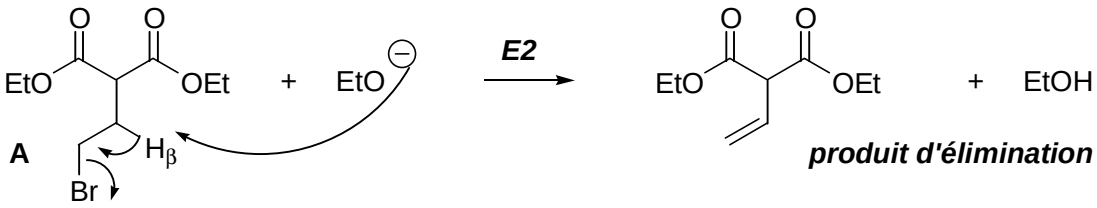
Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

A, possédant encore un H acide, en solution très diluée (pour éviter des réactions intermoléculaires) est traité à nouveau par l'éthanolate de sodium. On a alors une seconde réaction de substitution nucléophile bimoléculaire mais cette fois-ci intramoléculaire (la dilution favorisant les réactions intramoléculaires par rapport au réaction intermoléculaires) :



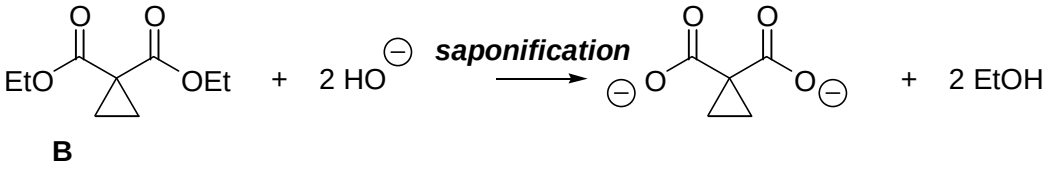
Réaction de C-alkylation intramoléculaire

b- Le produit **B** majoritairement formé dans ces conditions répond à la formule brute $C_9H_{14}O_4$. Sachant que son spectre RMN ne présente pas de signal attribuable à des protons éthyléniques, il ne s'agit pas d'un produit d'élimination bimoléculaire mais bien de substitution nucléophile intramoléculaire :



Produit d'élimination

2- **B** est traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Il s'agit d'une réaction de saponification :



Saponification

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.