

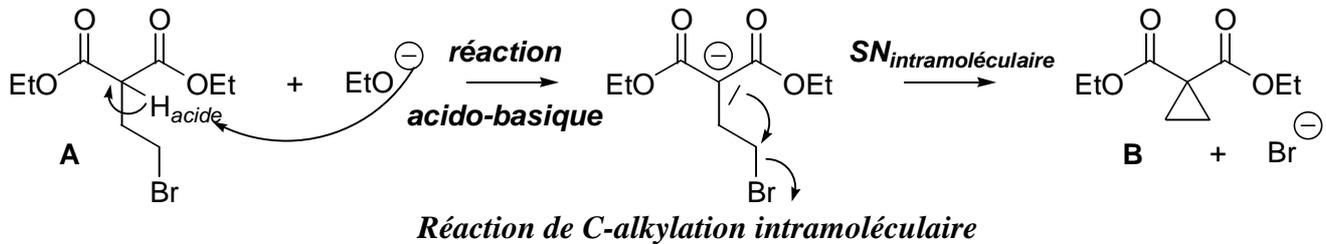
Exercice IV :

Synthèse du sulcatol

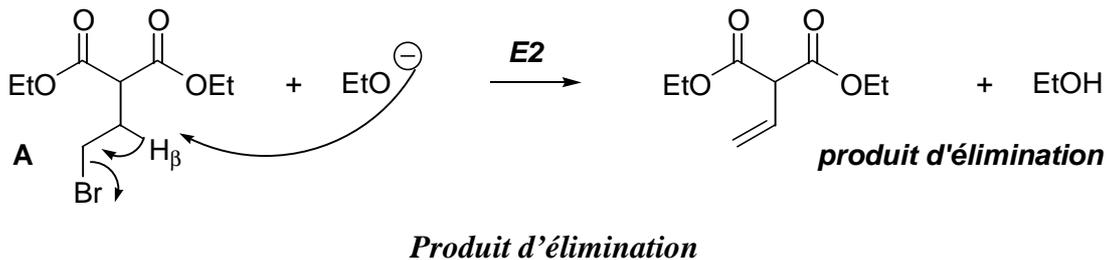
- 1- Le malonate d'éthyle est traité par un équivalent d'éthanolate de sodium ; l'intermédiaire résultant opposé à un équivalent de 1,2-dibromoéthane conduit au dérivé **A**. Celui-ci en solution très diluée (pour éviter des réactions intermoléculaires) est traité à nouveau par l'éthanolate de sodium.
- 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-développée 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 côté du dérivé bromé **F** normalement attendu, la formation d'un isomère **F'** dont le spectre RMN du proton est le suivant :
- $\delta = 1,65$ ppm, singulet (6 protons) ;
 - $\delta = 2,5$ ppm, quadruplet (2 protons) ;
 - $\delta = 3,4$ ppm, triplet (2 protons) ;
 - $\delta = 5,1$ 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.

Exercice 4

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) :



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 :



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

