Préparation du menthol

1- On utilise comme intermédiaire de synthèse, le composé organomagnésien **B** formé à partir du bromoalcène **A** :

$$H_2C=C(CH_3)-CH_2-CH_2Br.$$

a- Nommer le composé **A**.

b- Proposer une méthode générale de formation des dérivés bromés primaires à partir des alcènes.

Rappeler les conditions opératoires (solvant, catalyseur...).

Donner le mécanisme réactionnel de cette réaction.

c- On souhaite transformer l'alcool **C**, de squelette analogue à celui de **A**, en **A**.

Rappeler le(s) réactif(s) nécessaire(s) au passage de **C** à **A**. Ecrire l'équation-bilan.

d- Quelle serait la structure du diène **D** conduisant dans les conditions décrites ci-dessus au composé **A** ?

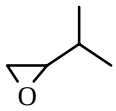
La formation de **A** serait-elle exclusive à partir de **D** ? Justifier votre réponse.

e- Ecrire l'équation-bilan de la formation de **B** à partir de **A**.

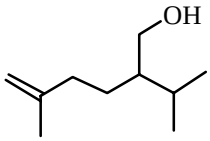
f- Quelles sont les conditions opératoires à respecter (précautions, solvant...) ?

Dessiner un schéma du montage.

2- On utilise aussi un autre intermédiaire **E** qui est un époxyde et dont la formule est écrite ci-dessous. On additionne **B** sur **E** dans les conditions telles que l'on obtienne uniquement le composé **F** :



E



F

a- Dans le but de préparer **E**, le 3-méthylbut-1-ène est traité par une solution de dibrome dans la soude.

i- Rappeler l'action du dibrome sur le 3-méthylbut-1-ène. Donner le mécanisme.

ii- Cette réaction est-elle diastéréosélective ou diastéréospécifique ?

iii- En présence de soude, quel(s) peu(ven)t-être le(s) intermédiaire(s) formé(s) ?

iv- Comment expliquer la formation de **E** à partir de ces derniers intermédiaires ?

b- Ecrire le mécanisme de la formation de **F** et justifier la régiosélectivité de la réaction.

 © 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 14 pages.

c- Comment procéder pour isoler **F** pur du milieu réactionnel ?

Préciser les différentes opérations à effectuer et nommer la verrerie à utiliser.

d- **F** possède-t-il des énantiomères ? des diastéréoisomères ? Les dessiner en représentation de Cram.

Nommer les configurations des centres asymétriques et de la double liaison éventuellement.

3- On effectue l'oxydation ménagée de l'alcool **F**, noté R-CH_2OH, pour obtenir l'aldéhyde **G**. Pour cela, on utilise l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide.

a- Ecrire la formule semi-developpée de **G**, noté par la suite RCHO.

b- Sachant que le réducteur correspondant au dichromate est l'ion Cr^{3+}, écrire l'équation-bilan (équilibrée) de la réaction d'oxydation ménagée.

c- Justifier l'emploi du terme oxydation "ménagée".

4- On fait réagir l'aldéhyde **G** sur l'acide bromhydrique (HBr) dans le toluène (ou méthylbenzène), en présence de rayonnement ultra-violet et de peroxyde de benzoyle. On obtient le composé **H** de formule brute $C_{10}H_{19}OBr$.

a- Représenter la structure du peroxyde de benzoyle. Quel est son rôle ?

b- Préciser le rôle du toluène ?

c- Justifier la régiosélectivité en donnant la structure de l'intermédiaire de réaction formé.

Pourquoi se forme-t-il aussi facilement ?

d- Quel produit majoritaire aurait donné la réaction si elle s'était déroulée dans un solvant tel que l'acide acétique (ou acide éthanoïque) à l'abris de la lumière ?

5- On additionne lentement le composé **H** à du magnésium dans l'éthoxyéthane ou éther anhydre, fraîchement distillé en présence de sodium, puis on réalise l'hydrolyse acide du mélange réactionnel précédent. On extrait alors le composé **I** cyclique.

a- Représenter dans le plan de votre feuille le composé **I**.

b- Possède-t-il des énantiomères ? des diastéréosiomères.

Nommer la configuration du(es) centre(s) asymétrique(s).

Les représenter en représentation de Cram, en plaçant le plan moyen du cycle dans celui de votre feuille.

 © 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 14 pages.

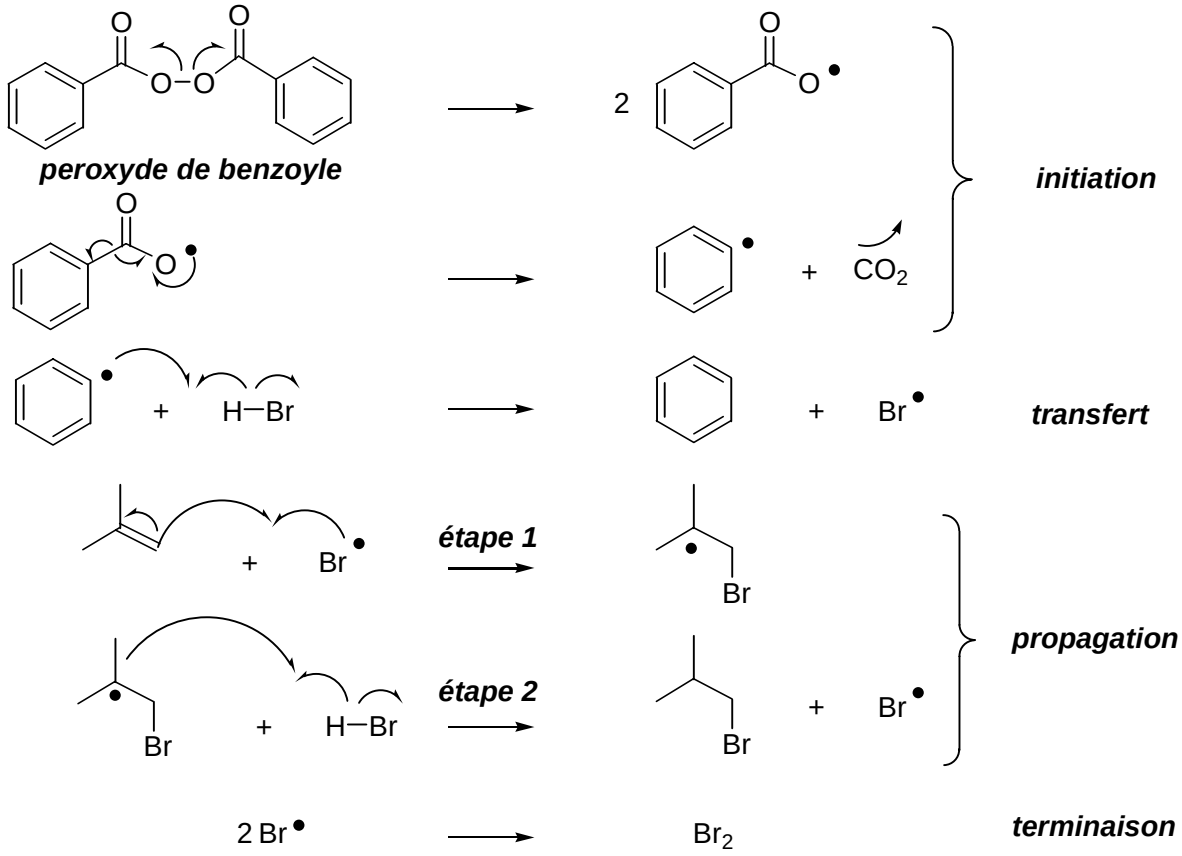
Correction :

1*a*- **A** est le 4-bromo-2-méthylbut-1-ène.

***b*-** Une méthode générale de formation des dérivés bromés primaires, soit les moins substitués, à partir des alcènes est la bromation radicalalaire. On utilise :

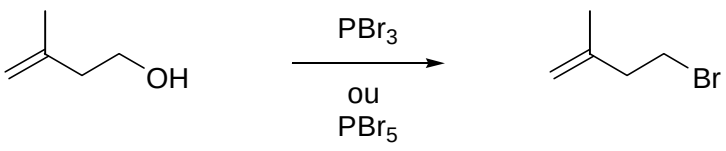
- un solvant apolaire et aprotique, comme par exemple un alcane ou l'alcène lui-même ;
- un initiateur de radical comme un peroxyde (peroxyde de benzoyle ou AIBN) ;
- l'acide bromhydrique, HBr

Le mécanisme est une addition radicalaire en chaîne selon le mécanisme suivant :



Mécanisme en chaîne radicalaire de la l'hydrobromation du méthypropène

***c*-** On souhaite transformer l'alcool **C** en **A** :



3 R-OH + PBr_3 -> 3 R-Br + H_3PO_3 (acide phosphoreux)

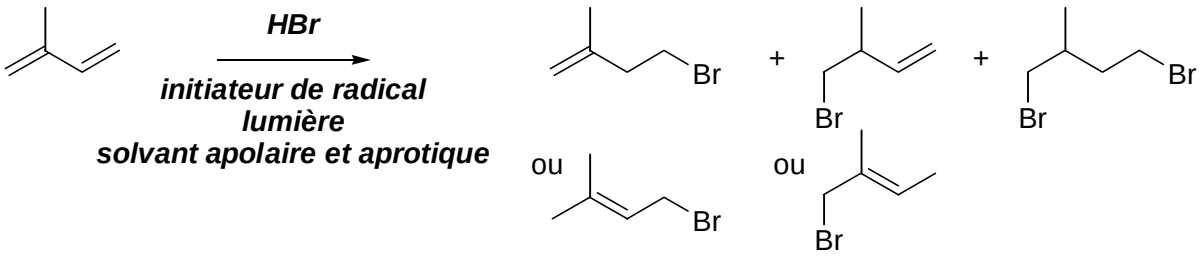
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 14 pages.

R-OH + PBr_5 -> R-Br + HBr + $POBr_3$

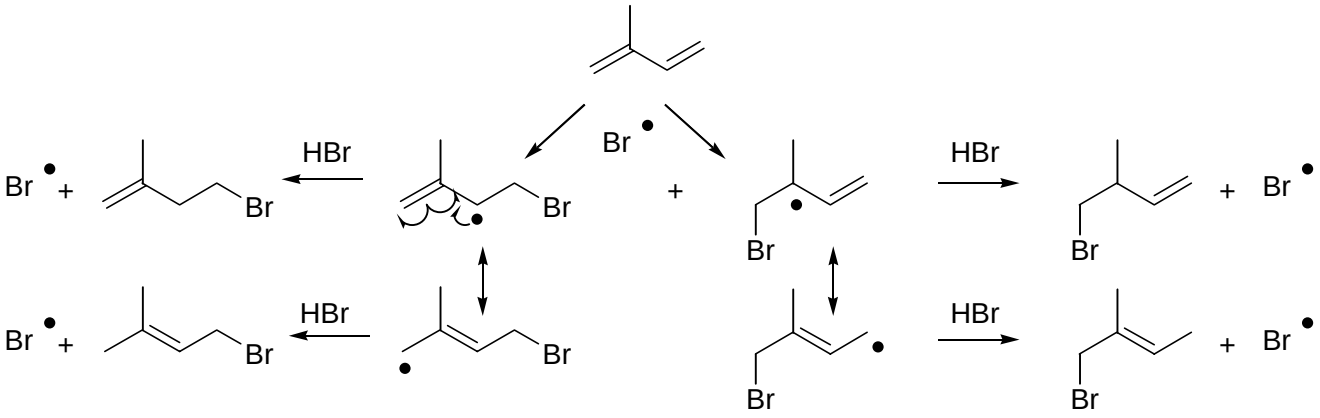
On pourrait en théorie utiliser l'acide bromhydrique HBr pôur transformer un alcool en bromure d'alkyle, mais dans le cas présent, c'est impossible puique l'acide bromhydrique pet s'additionner éventuellement sur l'alcène.

d- Le diène **D** conduisant **A** selon une bromation radicalaire a pour structure :



Addition radicalaire sur D

La formation de **A** n'est donc pas exclusive à partir de **D**. En effet, l'atome de brome peut s'additionner sur l'une des doubles liaisons, éventuellement sur la double liaison la plus substituée pour former le radical carboné le plus substituée :



addition du brome sur la double liaison la moins substituée

addition du brome sur la double liaison la plus substituée

radical le plus stable

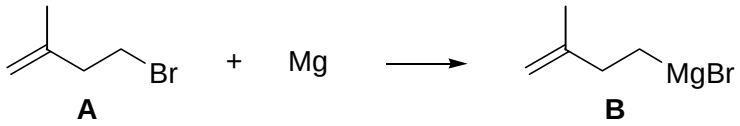
Mécanisme de l'addition radicalaire sur D

Le produit dibromé est obtenu par double addition de HBr sur chacune des doubles liaison du diène.

© 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 14 pages.

e- Il s'agit de la préparation d'un organomagnésien, d'équation-bilan :



Equation-bilan de la formation de l'organomagnésien B

f- Les précautions à prendrez lors de la préparation d'un organomagnésien sont les suivantes :

- on utilise un solvant basique au sens de Lewis tel que l'éthoxyéthane ou le THF ***anhydre*** (absence d'eau car sinon l'organomagnésien, R-MgX, est hydrolysé en son acide conjugué, l'alcane R-H selon :

$$R\text{-}MgX + H_2O \rightarrow R\text{-}H + \tfrac{1}{2} MgX_2 + \tfrac{1}{2} Mg(OH)_2$$

  Ce type de solvant assure une bonne solvatation de l'organomagnésien par liaison de type acide-base de Lewis, et donc une stabilisation du réactif.

- Il faut éviter la présence de dioxygène, de dioxyde de carbone et d'humidité de l'air. On travaille sous atmosphère contrôlée de diazote ou d'argon, ou bien le montage est saturée en vapeur de solvant volatil, le montage étant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, $CaCl_2$, déshydratant empêchant l'humidité de l'air de pénétrer dans le montage.

- Il faut également contrôler l'addition de bromure d'alkyle sur les copeaux de magnésium, ni trop lente (blocage cinétique, la réaction ne dégage plus assez de chaleur), ni trop rapide, la réaction pouvant éventuellement s'emballer. Il y aurait accumulation alors de bromure d'alkyle en présence d'organomagnésien déjà formé, soit possibilité d'une réaction de coupage de Würtz :

$$R\text{-}Br + R\text{-}MgBr \rightarrow R\text{-}R + MgBr_2$$

- La verrerie utilisée doit être séchée à l'étuve.
- Le montage comporte :
  - un élévateur portant une plaque magnétique chauffante ;
  - un cristallisoir rempli d'eau-glace si la réaction s'emballe ;

 © 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 14 pages.