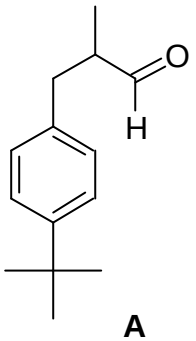
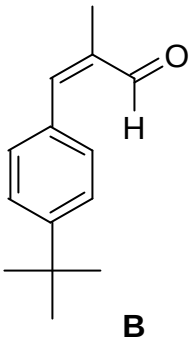
Problème VIII

Synthèse d'un parfum : le lilial (Mines 2003)

L'industrie de la parfumerie utilise de plus en plus des produits de synthèse. Le lilial, noté A, dont la production dépasse les 1000 tonnes/ an fait partie de ces produits.
La synthèse du lilial racémique a fait l'objet de nombreux brevets. Un travail assez récent (D. Enders - 1990) décrit l'obtention d'énantiomères pratiquement purs.
Nous allons examiner ci-dessous deux grandes voies de synthèse I et II de ce composé A.



A



B

A-I SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE B.

L'aldéhyde **B** est une des matières premières possibles pour préparer le lilial. Cette synthèse sera examinée après l' étude et la caractérisation de B.

I-1 ETUDE DES COMPOSES A ET B

1. Indiquer le nombre de carbones asymétriques, notés*, que comporte le lilial A ? En déduire le nombre de stéréo-isomères et préciser leur relation de stéréo-isomérie.
2. Représenter ces stéréo-isomères en perspective de Cram et donner leur configuration selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP).
3. Quelle est la configuration de l'aldéhyde **B** ?
4. Quelles liaisons fonctionnelles les plus caractéristiques du composé **B** pourrait-t-on visualiser en spectroscopie infra-rouge (IR) ?
Le spectre de RMN de **B** ($C_{14}H_{18}O$) ci-dessous est représenté en deux parties pour une meilleure lisibilité : de 1 à 2,3 ppm et de 7 à 10 ppm (les valeurs de **d** figurant en abscisse). La courbe d'intégration figure sur ce spectre qui a été obtenu par simulation à partir d'un logiciel.
5. Sachant que le proton aldéhydique est le plus déblindé, attribuer les différents signaux.
6. Les signaux observés à 2,05 - 7,15 et 7,45 ppm se présentent sous forme de doublets. Expliquer ce résultat.
7. En s'appuyant sur l'observation des multiplicités des autres signaux, prévoir la multiplicité du signal à 7,6 ppm.

© 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 13 pages.

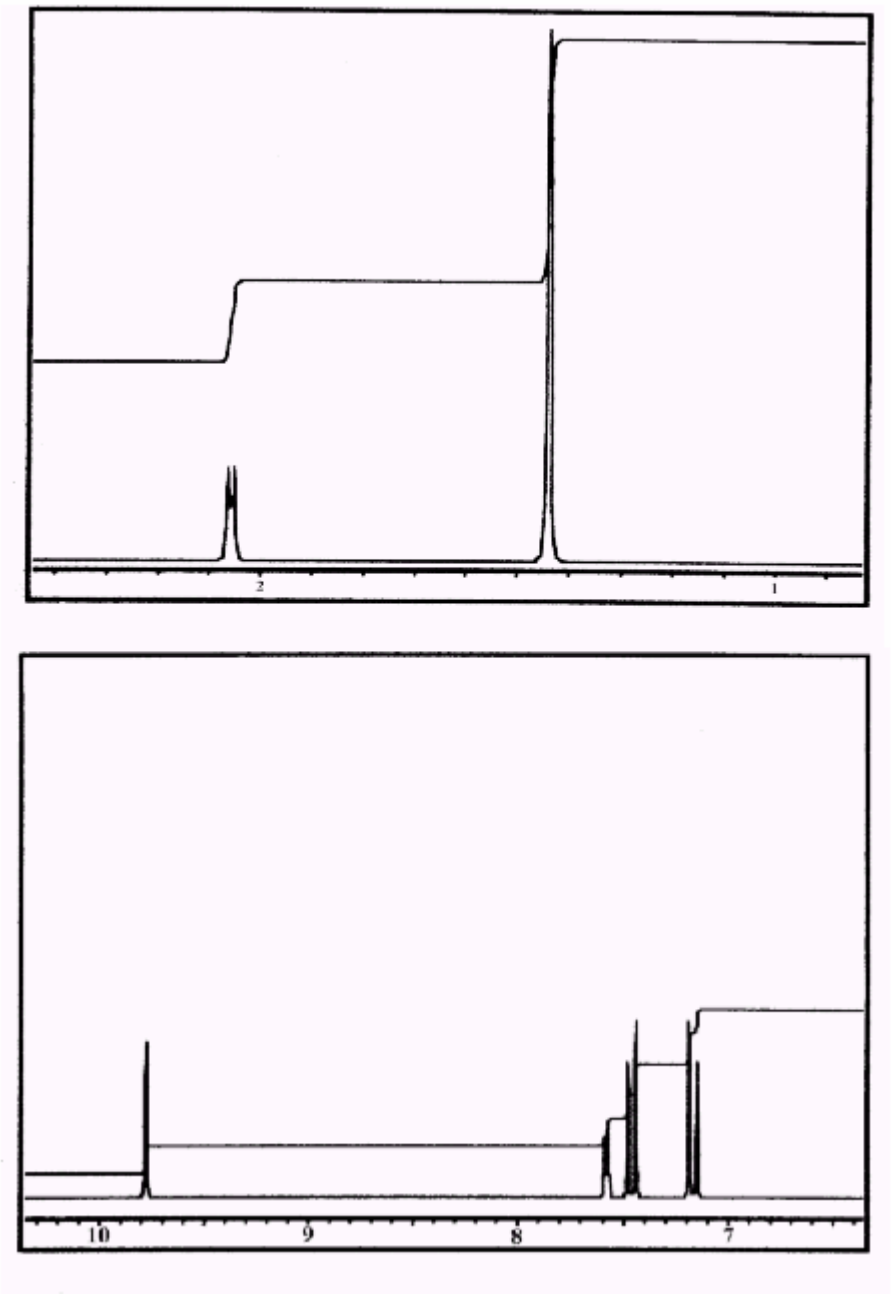


Figure 1 : signaux RMN du composé **B** ; en abscisse, le déplacement chimique (en ppm), en ordonnée, la courbe d'absorption (pics) et la courbe intégrale transformant les surfaces en hauteur (unités arbitraires).

I- 2. SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE B

8. Le lilial peut être obtenu à partir de l'aldéhyde **B** à partir d'une réaction classique. Laquelle ?

9. La précédente réaction peut-elle avoir lieu sur d'autres sites de **B** ? dans quelles conditions ? Comment peut-on contrôler la régiosélectivité ?

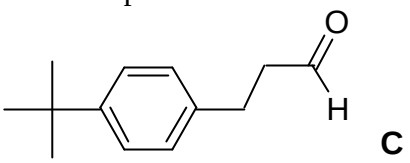
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

10. **B** peut être obtenu par réaction de crotonisation en milieu eau-méthanol et en présence de soude. Quels seront les composés carbonylés nécessaires pour réaliser cette crotonisation ?
11. Donner le mécanisme détaillé de la précédente réaction.

B - II SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE C

Le lilial a également été préparé à partir du composé **C** suivant :



C

Cet aldéhyde **C** peut être obtenu à partir de propénal et de tert-butylbenzène
Nota Bene : le *tert* - butyl est le groupement $-C(CH_3)_3$.

II - 1 SYNTHESE DU TERT-BUTYLBENZENE

12. Décrire la préparation du tert-butylbenzène à partir du benzène : indiquer les produits de départ, le catalyseur éventuel, le mécanisme.
13. Cette synthèse du tert-butylbenzène (liquide, température d'ébullition E = 169°C) peut être effectuée dans le benzène (E = 80°C). Quel peut être l'intérêt d'utiliser un excès de benzène ? Comment peut-on isoler le produit final ? Décrire l'ensemble des opérations nécessaires dès la fin de la réaction.

II-2 FORMATION DU COMPOSE C

14. La condensation du propénal sur le tert-butylbenzène est effectuée en présence d'acides de Lewis. Il s'agit d'une substitution électrophile. Pourquoi observe-t-on une substitution préférentielle en para ?
15. Ecrire la réaction d'un proton avec le propénal.
On s'intéresse maintenant au propénal protoné :
Détailler la structure du propénal protoné en écrivant les formules mésomères associées.
Le propénal protoné réagit avec le tert-butylbenzène pour donner C et on suppose qu'on peut appliquer l'approximation des orbitales frontières.
Nommer l'orbitale moléculaire du propénal protoné à considérer pour déterminer la régiosélectivité de la réaction.
En considérant la structure de C décrite ci-dessous, indiquer quel est l'atome sur lequel l'orbitale mentionnée ci-dessus est la plus développée.
Parmi ces deux réactifs : organocuprate(lithié), organolithien, lequel donnerait la même régiosélectivité lors d'une attaque sur le propénal ?

II-3 SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE C

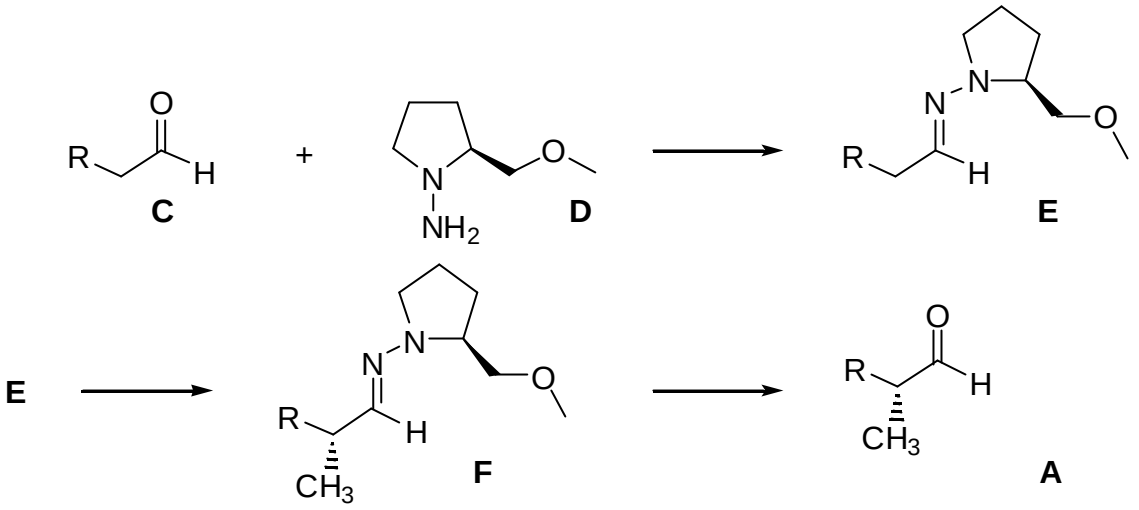
Un lilial optiquement actif peut être préparé selon la méthodologie suivante (l'écriture de l'aldéhyde **C** et du lilial ayant été simplifiée) :

 © 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 13 pages.

Synthèse d'un parfum : le lilial (Mines 2003)

Problème de synthèse



16. A quel type de réaction classique vous fait penser la réaction de formation de **E** ? Connaissez vous l'usage en analyse qualitative organique de ce type de réaction ?

17. Proposer un mécanisme de formation de ce composé **E** en symbolisant l'hétérocycle **D** par A-NH_2.

Montrer qu'un pH trop élevé ou trop bas défavorise la réaction, et qu'il existe des conditions optimales de pH pour effectuer cette réaction.

18. Indiquer pourquoi la réactivité d'une double liaison carbone - azote est proche de celle d'un carbonyle.

Proposer une méthode d'obtention du composé **F** à partir de **E**. On explicitera les raisons de la réactivité observée, sans tenir compte de la stéréochimie, et on précisera les réactifs nécessaires.

19. Un composé de type **A** placé en milieu alcalin tend à se racémiser. Indiquer le mécanisme de cette réaction et expliquer ce phénomène.

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.

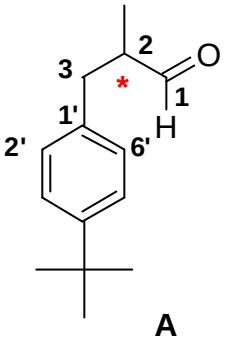
Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Correction :

A-I SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE B.

I-1 ETUDE DES COMPOSES A ET B

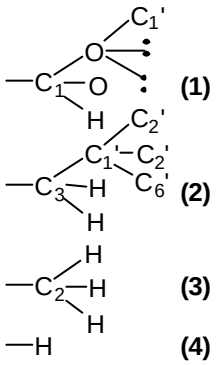
1. Il y a un seul carbone asymétrique, noté*, sur le lilial **A**. Il admet donc deux stéréoisomères de configuration, dans le cas présent énantiomères :



A

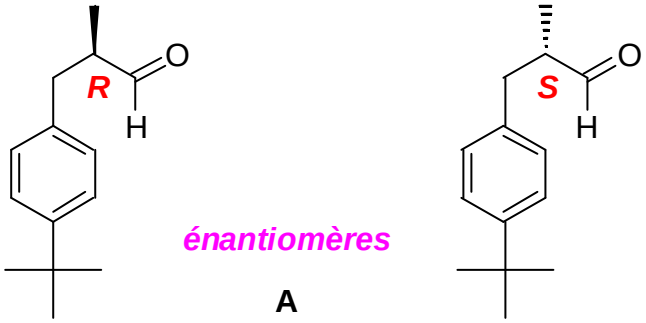
2. On classe les substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP), l'ordre de priorité étant basé sur le numéro atomique le plus élevé de l'atome directement relié au centre asymétrique. Une arborescence permet ce classement :

Pour C_2* :



Classement des substituants

On en déduit alors la configuration des centres asymétriques :



A

3. La configuration de la double liaison C=C l'aldéhyde **B** est *Z*. En effet, on classe selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) les substituants portés par chacun des atomes de carbone engagé dans la double liaison :

 © 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 13 pages.