

**Université Pierre-et-Marie-Curie
C.H.U. Pitié-Salpêtrière**

P.C.E.M. 1

**Concours 2004-2005
Jeudi 30 septembre 2004**

EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

Durée 45 minutes

Recommandations importantes

Ce sujet comporte 8 pages, y compris celle-ci. Assurez-vous que le sujet comporte bien les 8 pages numérotées de 1 à 8. Dans le cas contraire, prévenez immédiatement un surveillant. **Aucune réclamation ne sera admise par la suite.**

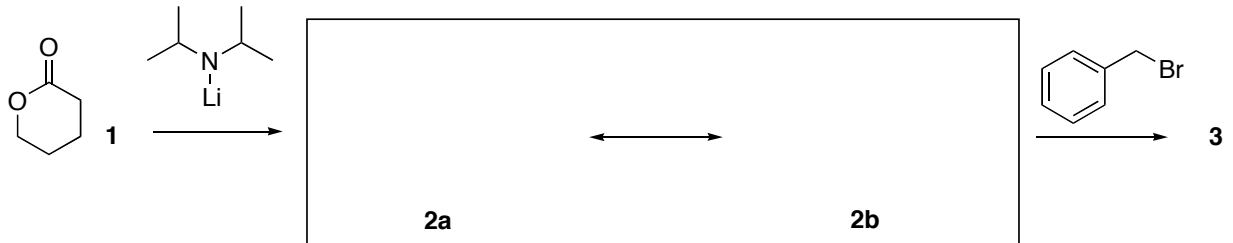
Les réponses aux questions devront impérativement figurer dans les cadres réservés à cet effet. Aucune feuille annexe éventuellement jointe ne sera prise en considération.

Toute question rédigée au crayon à papier ne sera pas corrigée.

L'utilisation des calculatrices et de tout document est **interdite** pour cette épreuve.

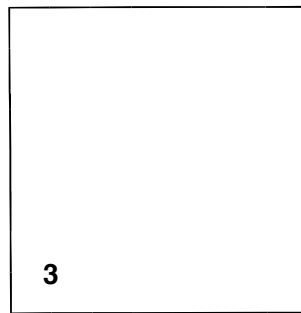
Problème 1 (5 points)

1. La lactone **1** est transformée de la manière suivante :

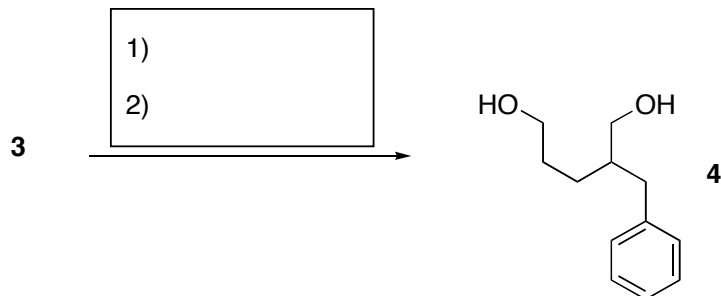


a) Ecrire les formes mésomères **2a** et **2b** dans le cadre ci-dessus.

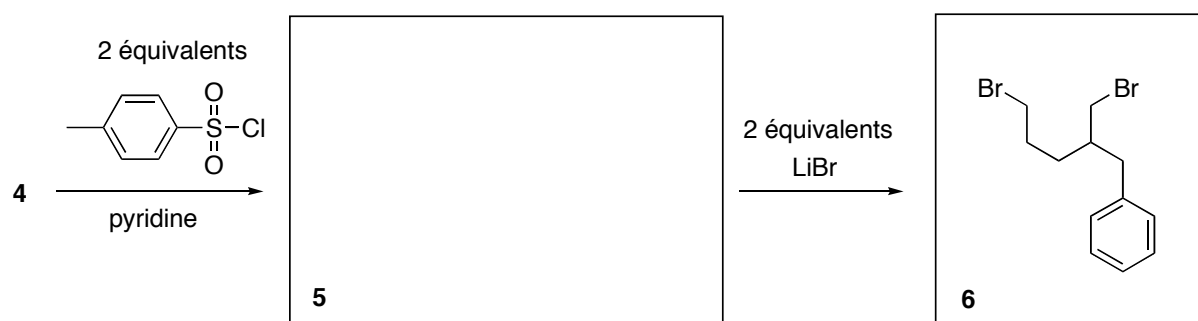
b) Donner la structure du composé **3** dans le cadre ci-dessous.



2. Le composé **3** est réduit en diol **4**. Proposer les réactifs pour effectuer cette réaction en complétant la case correspondante du schéma ci-dessous.



3. Le composé **4** subit la suite de transformations suivantes



a) Donner la structure du produit **5** en remplissant la case adéquate.

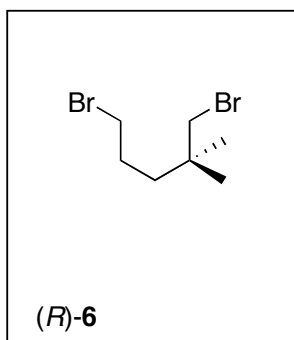
b) Indiquer dans le cadre ci-dessous le rôle de la pyridine lors de la transformation **4** **5**.

c) Indiquer dans le cadre ci-dessous quel type de réaction est impliqué lors de la transformation **5** **6**.

d) Quel est l'ordre de cette réaction

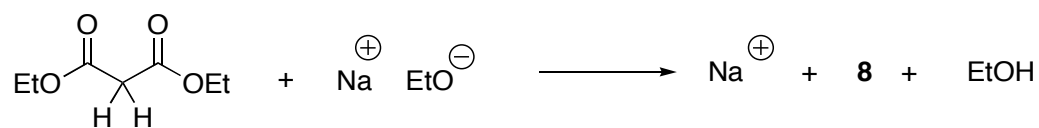
Problème 2 (10 points)

1. Représenter l'énantiomère de **6** de configuration *R* en complétant la formule ci-dessous.



Le composé dibromure (*R*)-**6** est ensuite utilisé dans une nouvelle suite de réactions.

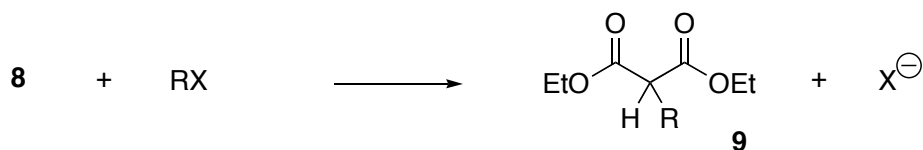
2. Le diéthylmalonate **7** présente un proton acide (pKa 12). Celui-ci est traité par $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ dans EtOH pour donner une espèce monoanionique **8**.



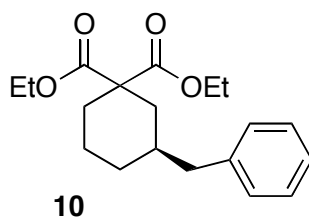
Représenter ci-dessous les formes mésomères de **8**.



3. Le carbanion **8** est un nucléophile qui peut réagir avec un dérivé halogéné RX dans une réaction de substitution nucléophile pour donner un produit **9**, selon l'équation suivante.



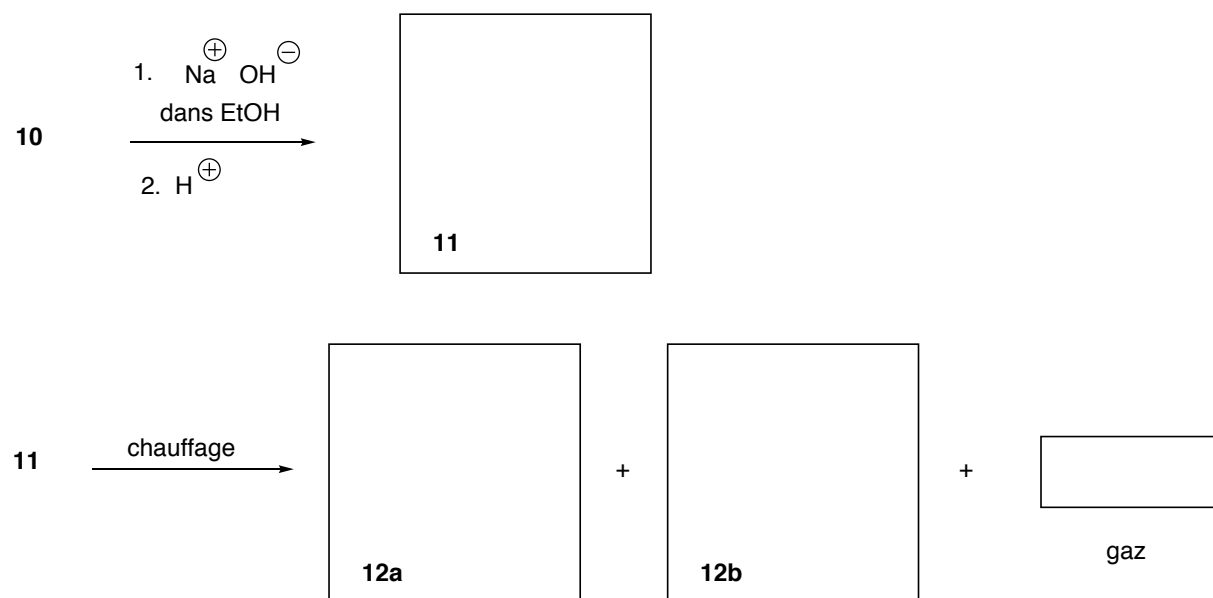
De la même façon, lorsque **7** est traité par deux équivalents de $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ dans EtOH , et qu'on additionne (*R*)-**6**, on obtient un produit cyclique **10** de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4$.



Proposer un mécanisme pour la formation de **10** dans le cadre réservé ci-dessous.

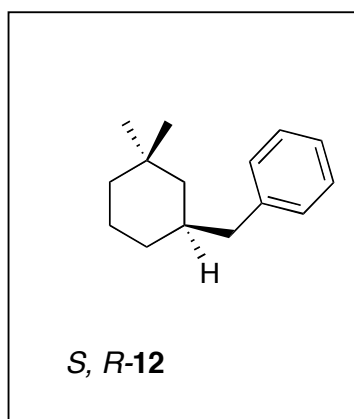
4. Le composé **10** est ensuite saponifié en milieu basique. Après acidification, on obtient le produit **11** de formule brute $C_{15}H_{18}O_4$. Ce dernier est chauffé pour donner deux composés **12a** et **12b** de même formule brute $C_{14}H_{18}O_2$.

a) Compléter le schéma réactionnel suivant.

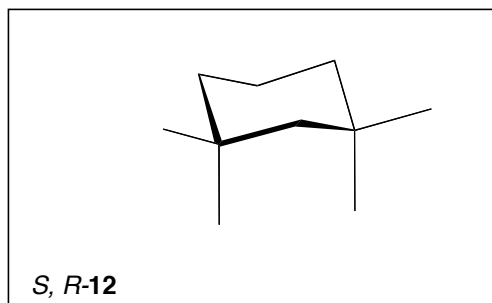


b) Quelle relation d'isomérisie existe t'il entre **12a** et **12b** (remplir ci-dessous) ?

5. a) Représenter l'isomère de **12** qui a pour configuration absolue *S, R* en complétant la formule plane suivante.



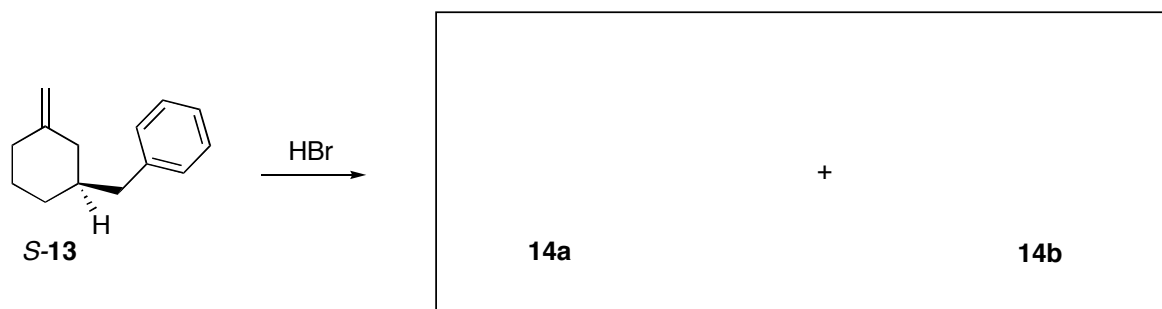
b) Représenter cet isomère dans sa conformation chaise la plus stable en complétant le schéma suivant.



Problème 3 (5 points)

Le composé *S, R* -**12** est ensuite transformé en alcène *S*- **13** selon une série de transformations non indiquées ici. Celui-ci est soumis à l'addition de HBr. Un mélange de produits **14a** et **14b** est obtenu.

1. Écrire la structure des produits **14a** et **14b**.



2. Le mélange de **14a** et de **14b** dévie-t-il la lumière polarisée? Justifier brièvement votre réponse dans le cadre adéquat.

3. Proposer un mécanisme de formation des composés **14a** et **14b** dans le cadre réservé ci-dessous.

