

# Chapitre ORG 12

## Synthèse et réactivité des époxydes

### Enoncés

#### Entraînement 1

CCINP TPC 2018

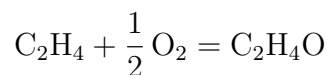
L'éthylène glycol monobutyléther (EGMBE ou 2-butoxyéthanol), est utilisé comme co-solvant dans les peintures, notamment pour ses propriétés amphiphiles. L'EGMBE est produit classiquement à partir d'oxyde d'éthylène (ou époxyéthane) et de butan-1-ol. Ces composés étant eux-mêmes issus d'éthène et de propène, produits de la pétrochimie (document 8, annexe documentaire, page 10).



#### Document

#### Oxydation de l'éthène

L'argent métallique, déposé sur de l'alumine sous forme de particules finement divisées, permet l'oxydation de l'éthène en époxyéthane en phase gazeuse :

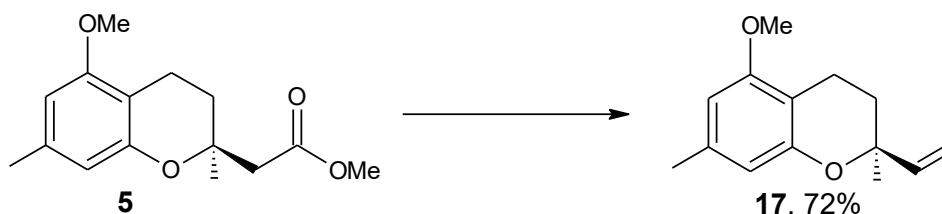


Proposer une méthode de synthèse de l'oxyde d'éthylène alternative à celle indiquée dans le document. Analyser les avantages et inconvénients des deux méthodes.

#### Entraînement 2

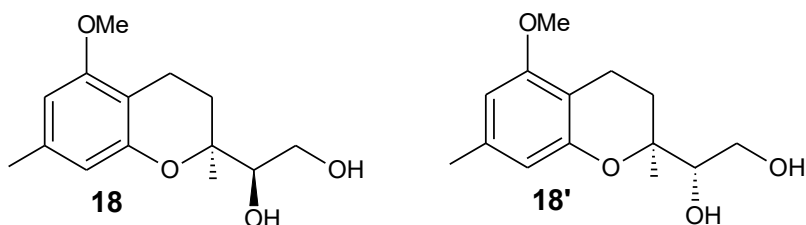
e3a-Polytech PC 2018

Le dérivé éthylénique **17** est obtenu à partir du composé **5** :



1. En évitant des traitements acides afin de conserver l'intégrité de l'étheroxyde cyclique, proposer une voie de synthèse du composé **17** à partir du composé **5**.

Le composé **17** peut être converti en diols **18** et **18'** par dihydroxylation de SHARPLESS avec un rendement de 93 %.

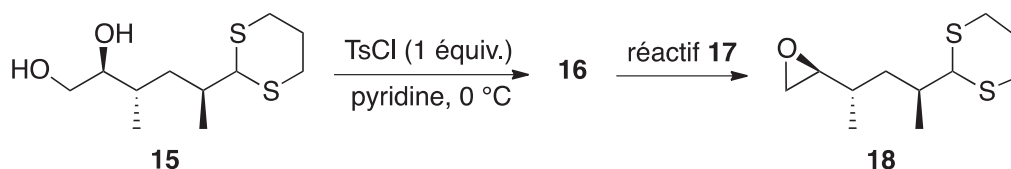


2. Indiquer la relation d'isomérisie entre les composés **18** et **18'** puis proposer une autre voie de synthèse des deux diols à partir du composé **17**.

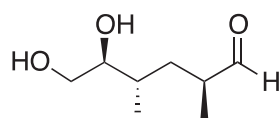
### Entraînement 3

CCINP PC 2019

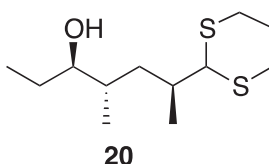
La serricornine, phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricornis*), a été synthétisée avec pour objectif de concevoir des pièges à phéromones pouvant représenter une bonne alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac. 65 000 femelles du scarabée du tabac permettent d'obtenir 1,5 mg de serricornine. Un extrait de la synthèse est représenté ci-dessous.



Le composé **15** est obtenu par réaction en milieu acide de l'éthanedithiol  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$  avec le composé **13** représenté ci-dessous, lui-même produit à partir de la cellulose.



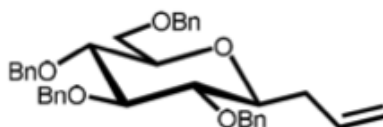
1. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du 1,3-dithiane **15**.
2. Représenter le produit **16** obtenu par réaction du composé **15** avec le chlorure de tosylo (TsCl) en présence de pyridine.  
Justifier l'emploi d'un seul équivalent de chlorure de tosylo et expliquer la sélectivité de la réaction.  
Expliquer l'intérêt de cette transformation.
3. Proposer un réactif **17** pour la formation de l'époxyde **18**.
4. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'époxyde **18**.
5. Proposer un organométallique **19** pour la formation de l'alcool **20**. Expliquer la régiosélectivité de l'ouverture de l'époxyde **18**.



**Entraînement 4**

Adapté de Centrale-Supélec PC 2016

Les flavonoïdes (de *flavus*, jaune en latin) sont une classe de composés polyphénoliques largement répandue dans le règne végétal. Ils sont en particulier responsables des couleurs variées des fleurs et des fruits. Le groupe des flavonoïdes est extrêmement diversifié : plusieurs milliers de composés ont été recensés. La catéchine est un exemple de flavonoïdes, connue sous le nom de catéchol. Initialement découverte dans les fruits de l'acacia à cachou (*Accacia catechu*), on en trouve en grande quantité dans les thés, thés verts notamment, les fèves de cacao, les pommes, les raisins et le vin rouge. La catéchine et ses nombreux isomères, comme la plupart des flavonoïdes, sont de puissants anti-oxydants qui aident à prévenir les maladies inflammatoires et coronariennes. L'espèce **A** suivante est un intermédiaire dans la synthèse de flavonoïde.



Le composé **A** réagit avec le *m*CPBA dans le dichlorométhane pour conduire à **B** avec un rendement de 85 %.

1. Représenter le composé **B**.

**B** réagit avec le DIBAL en présence de BuLi, dans le THF, pour conduire à **C**, alcool secondaire, avec un rendement de 92 %. Le DIBAL se comporte comme un donneur d'hydrure  $H^-$ .

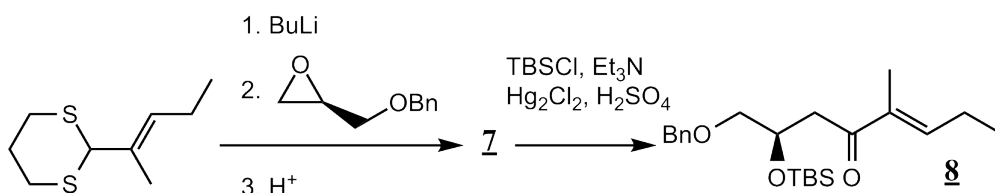
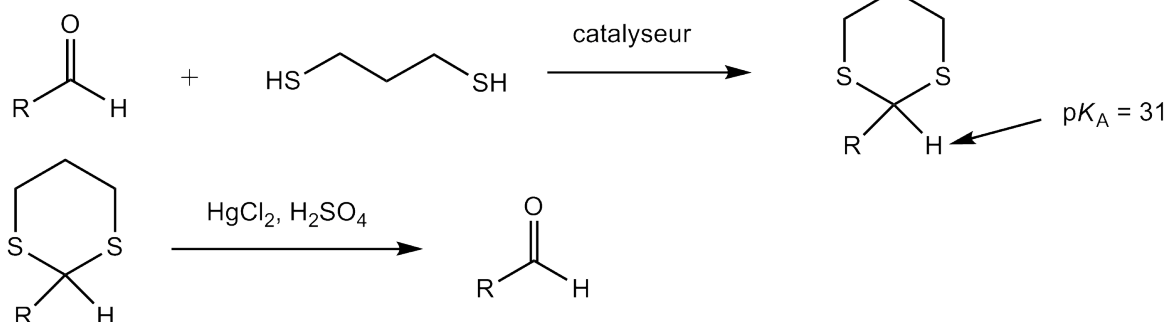
2. Représenter le composé **C** et proposer un mécanisme réactionnel.

3. Calculer le rendement de cette séquence réactionnelle.

**Entraînement 5**

G2E 2018

L'ambruticine est une molécule antifongique isolée en 1977 de *Polyangium cellulorum*. Elle présente une activité puissante contre une large gamme de pathogènes. Un extrait de sa synthèse est représenté ci-après.

**Document***Utilisation des dithiols en chimie organique*

Le butyllithium (*BuLi*) est une base très forte. Le  $pK_a$  du couple associé est de l'ordre de

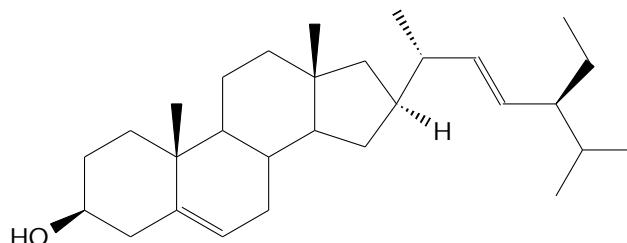
50. Le groupement TBS permet de protéger un groupe hydroxyle.

Proposer une structure pour le composé **7** en précisant la stéréochimie et un mécanisme pour sa formation. Justifier les éventuelles sélectivités observées.

### Entraînement 6

G2E 2015

Le stigmastérol ci-dessous a été étudié dans le contexte du transport biologique d'ion calcium.



1. Dans la première étape de la synthèse étudiée, on fait réagir l'anhydride éthanoïque et le stigmastérol pour obtenir **[A]**. Écrire la formule de **[A]** ainsi que l'équation de la réaction en jeu.

Lors de la deuxième étape, on fait réagir une masse de 0,308 g (0,66 mmol) de **[A]** avec une masse de 0,170 g (0,76 mmol) d'acide métachloroperoxybenzoïque ( $C_6H_4Cl-CO_3H$ ) en solution dans 20 mL de dichlorométhane, pendant 4 heures, à 0 °C. On ajoute alors au milieu réactionnel une solution saturée de carbonate de potassium.

On réalise une extraction avec 3 fois 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont traitées par du sulfate de sodium anhydre, puis le solvant est éliminé sous pression réduite. Après purification par chromatographie sur colonne, on obtient un solide constitué de 2 stéréoisomères d'un produit **[B]** de formule  $C_{31}H_{50}O_3$ . La masse obtenue est de 0,257 g, c'est-à-dire 0,55 mmol. Les analyses spectroscopiques effectuées montrent que la double liaison carbone-carbone extracyclique n'a pas été touchée lors de la réaction.

Donnée : L'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  est une dibase, les  $pK_a$  des couples sont 6,1 et 10,3.

2. Représenter les deux stéréoisomères obtenus de **[B]** et donner la formule du sous-produit organique obtenu lors de la réaction.
3. Justifier le rôle de l'addition de la solution de carbonate de potassium et expliquer le dégagement gazeux observé lors de cette addition. Écrire l'équation de la réaction en jeu.

**[B]** est ensuite dissous dans de l'éthanoate d'éthyle, on ajoute alors une suspension de palladium et de carbone. Le mélange est placé sous atmosphère de dihydrogène pendant 12 h. Après extraction, on recueille un solide **[C]**.

4. Écrire la formule de **[C]** (sans tenir compte de la stéréochimie).
5. Préciser le rôle du palladium dans cette synthèse. Proposer un autre constituant qui pourrait aussi être utilisé.

Lors de l'étape suivante, la double liaison carbone-carbone intracyclique initialement présente dans le stigmastérol est régénérée par une réaction non décrite ici pour donner **[D]**.

6. Donner la formule de **[D]** tenant compte de la stéréochimie.
7. Justifier la nécessité de la deuxième étape de la synthèse.