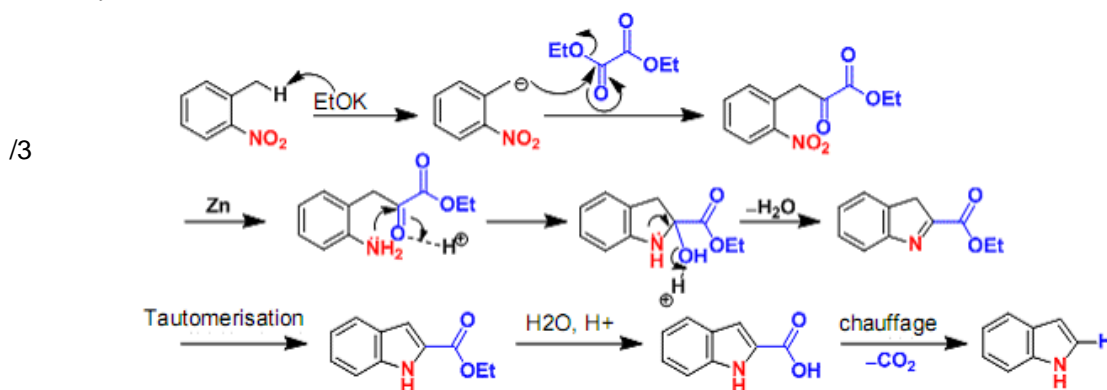


## Corrigé session 2 (2016)

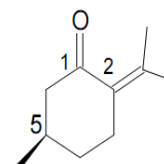
### I) Questions de cours

- 1) L'alcaloïde est une substance organique, basique, azotée, généralement hétérocyclique, d'origine végétale (rarement animale).
- 2) Exemples de molécules naturelles : la strychnine, la quinine, la morphine, la nicotine, la cocaïne.
- 3) Familles des alcaloïdes : pyrroles, indoles, pyridines, quinoléines, iso-quinoléines
- 4) Réaction de Reissert



### II) Synthèse de pulegone

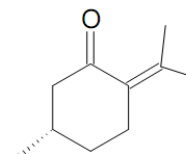
- 1) La molécule est chirale : elle présente 1 C\* ; elle ne présente ni plan de symétrie, ni centre d'inversion
- Configurations absolues : 5R



(5R)-5-methyl-2-(propan-2-ylidene)  
cyclohexanone

- 2) le signe (+) signifie que la molécule est dextrogyre : elle a la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite.

- 3) La structure stéréochimique de la (-)-pulegone est :

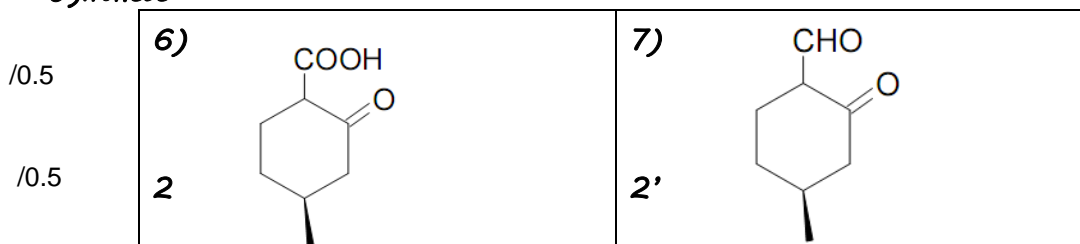


(5S)-5-methyl-2-(propan-2-ylidene)  
cyclohexanone

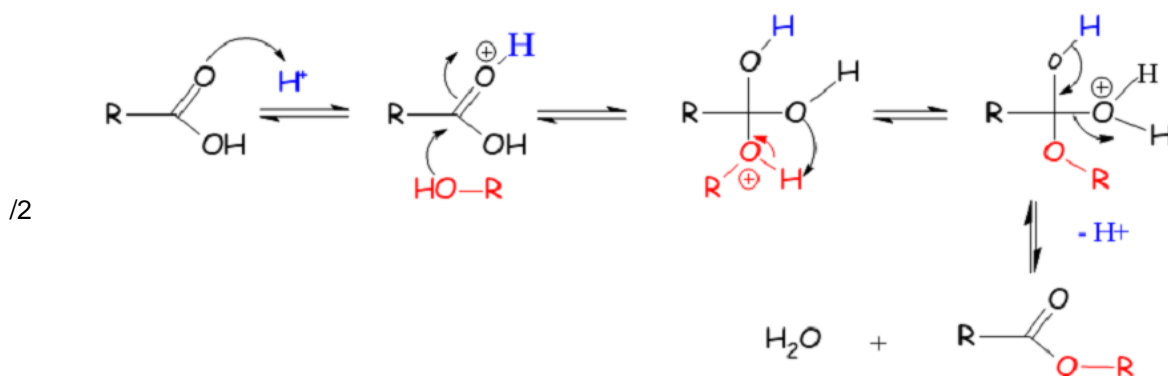
- 4) Les pulegones (+) et (-) sont des énantiomères. Les pouvoirs rotatoires sont opposés.

- 5) La pulegone est de formule brute :  $C_{10}H_{16}O \implies n = 10/5 = 2$   
La pulegone possède 2 unités d'isoprène, elle est donc mono-terpène.

## Synthèse



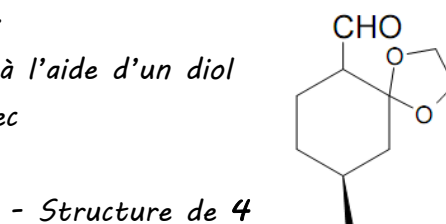
8) Mécanisme ( avec écriture simplifiée ) : il s'agit d'une réaction d'estérification



9) - Passage de 3 à 4 : réaction d'acétalisation.

/0.5

- Elle sert à protéger le carbonyle cétonique à l'aide d'un diol (éthan-1,2-diol) pour éviter sa réaction avec l'organomagnésien.



10) Mécanisme de formation de 5 ( avec écriture simplifiée ) : action de  $RMgX$  sur un ester

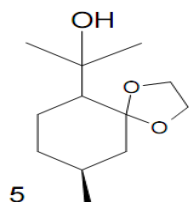
1<sup>ère</sup> étape :



2<sup>ème</sup> étape : réaction se poursuit

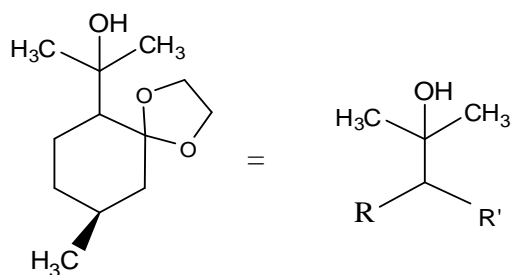


Structure de 5 :

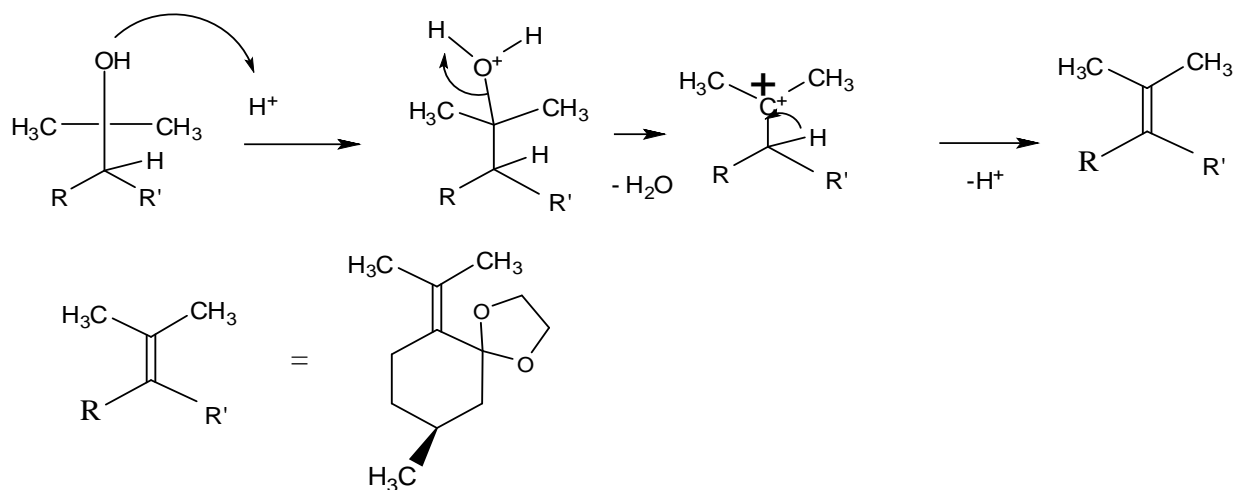


11) Passage 5 à 6 : - déshydratation de l'alcool 5 en milieu acide et  
- déprotection de la fonction cétone

Mécanisme de la déshydratation de 5

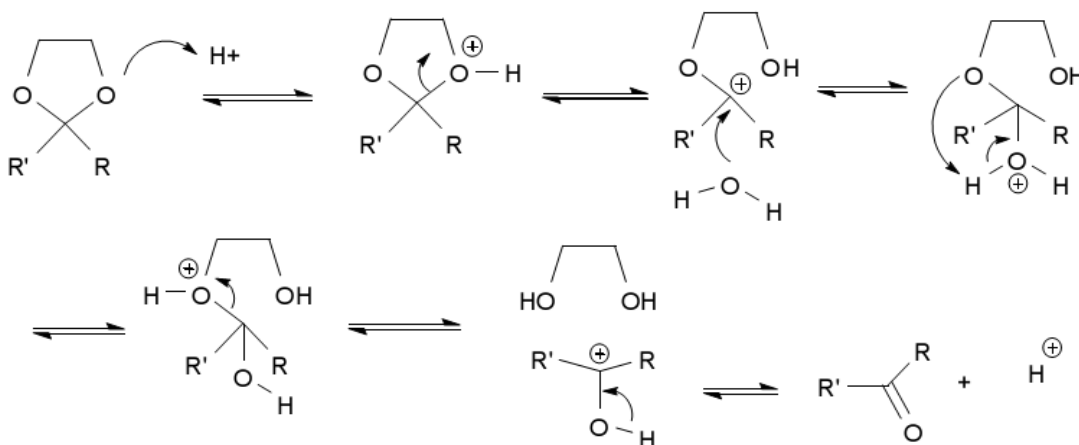


/2



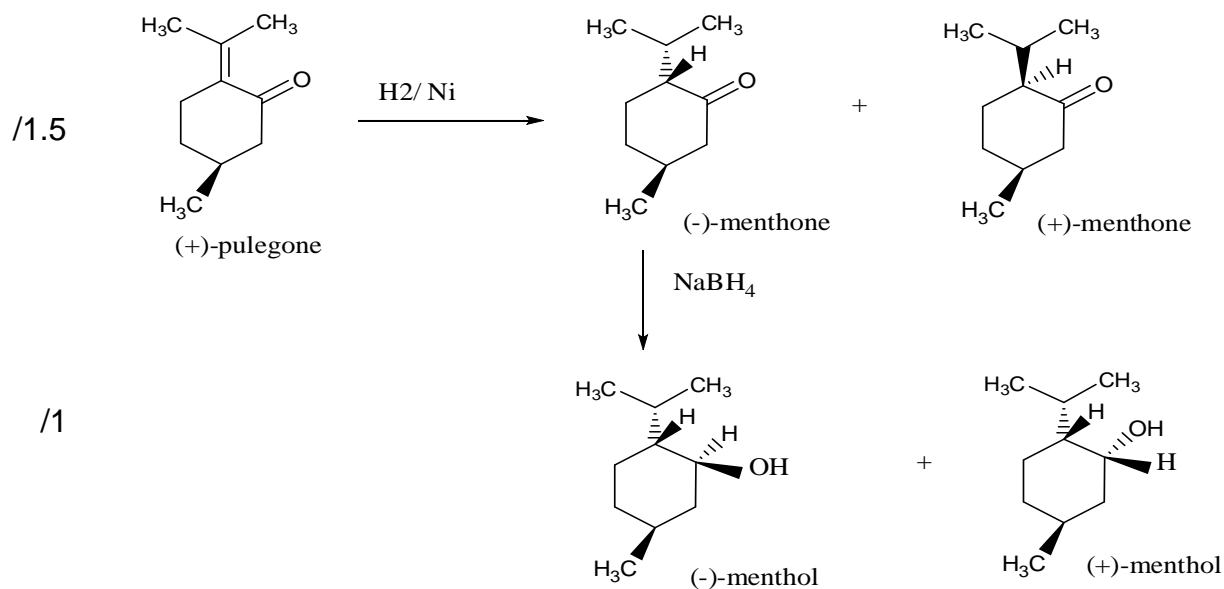
La déprotection de la fonction cétone s'effectue par hydrolyse acide :

/1



12) a) Passage de (+)-pulegone à (-)-menthone : hydrogénation catalytique ( $H_2/Ni$ ) de 6.

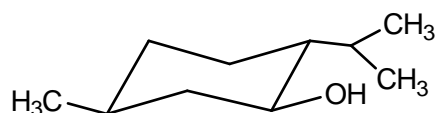
- La réduction de la (-)-menthone par  $NaBH_4$  conduit à un mélange de deux énantiomères : (-)-menthol et (+)-menthol



/1 b) Nom systématique de (-)-menthol : (1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-méthylcyclohexanol

c) le conformère le plus stable est celui qui présente les substituants en position équatoriale.

/1



=====