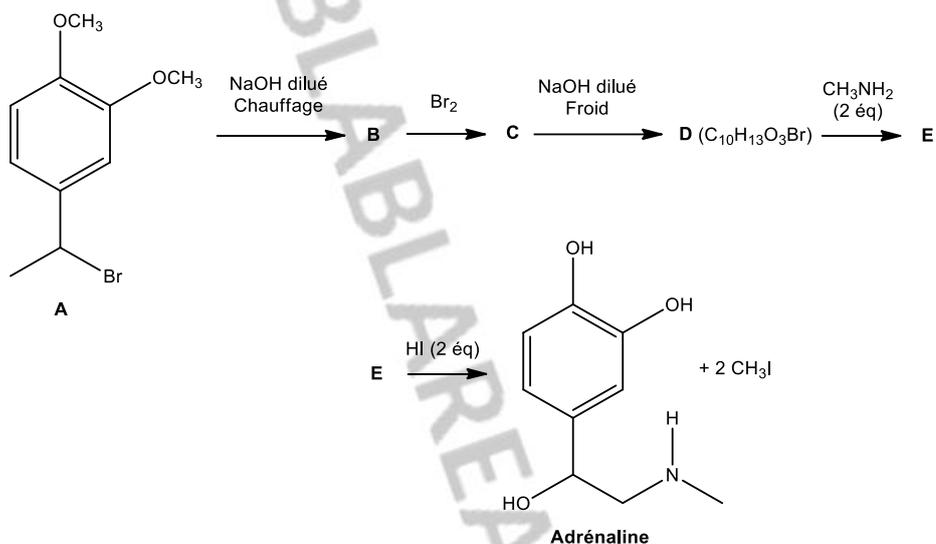


NOM Prénom :

Devoir Maison de chimie n° 1

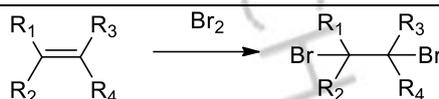
Exercice n° 1 : Synthèse de l'adrénaline

L'adrénaline, appartenant à la famille des catécholamines, joue un rôle fondamental comme médiateur de l'excitation du système nerveux central. Un excès d'adrénaline, provoqué par un état de stress ou lors d'une activité physique, entraîne une accélération du rythme cardiaque et une augmentation de la pression artérielle. Voici un schéma de synthèse possible de l'adrénaline à partir du composé **A** ci-dessous.



On donne la réaction suivante.

Action du dibrome sur un alcène



1. Donner l'équation de réaction de l'étape **A** \rightarrow **B**. L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme est monomoléculaire. Représenter ce mécanisme et proposer une explication.



2. Donner la structure des deux stéréoisomères de **C** qui ont été formés lors de l'étape **B** → **C**. Indiquer la relation d'isomérisie entre eux.



3. Un dérivé bromé du composé **C** réagit *via* un mécanisme S_N1 avec les ions hydroxyde. Quel carbone électrophile de **C** réagit le plus rapidement selon un mécanisme S_N1 ? Même question pour un mécanisme S_N2. En déduire, en justifiant, la structure du composé **D**.



4. Donner la structure de **E** ainsi que le mécanisme de sa formation. Pourquoi utiliser deux équivalents de méthanimine dans cette réaction ?

On rappelle l'ordre de grandeur du pK_a du couple ammonium / amine : $pK_a \sim 10$



5. Proposer un mécanisme pour la dernière étape.



6. Sachant que le pK_a du couple phénol / phénolate est de l'ordre de 10, proposer une méthode de préparation de **E** à partir de l'adrénaline.

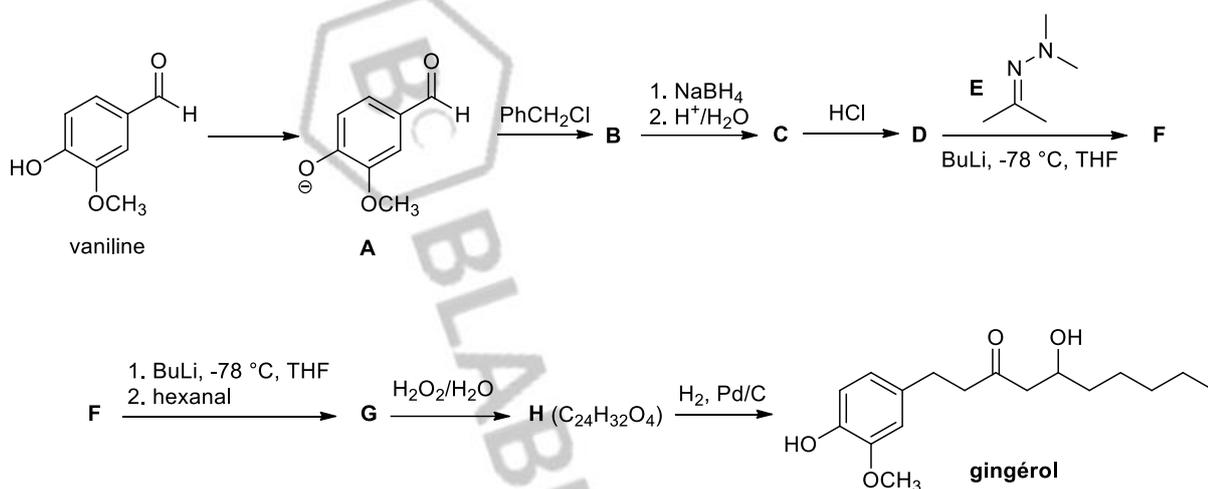


BC
BLABLAREAU
CHIMIE

Exercice n° 2 : Synthèse du gingérol

Lé gingérol est un composé de la famille de la vaniline au goût piquant. On le trouve principalement dans le gingembre et il possède une activité cardiotonique.

La synthèse du gingérol est réalisé selon la séquence suivante.



1. Le pK_a de la vaniline vaut 7,4 alors que le pK_a du phénol vaut 10. Commenter précisément (un raisonnement basé sur l'analyse des effets électroniques est attendu).

2. Proposer un réactif pour former **A** à partir de la vaniline.

3. Donner la structure de **B** et le mécanisme de la transformation de **A** en **B**.

4. Indiquer la structure des composés **C** et **D**. Donner le mécanisme de formation de **D**.

5. L'hydrazone **E** possède des hydrogènes acides et réagit avec le butyllithium BuLi (base très forte, prenez soin de repérer l'analogie avec un organomagnésien) par réaction acidobasique. En justifiant, identifier les protons acides de **E**, écrire la réaction acidobasique. L'anion ainsi formé étant nucléophile, il réagit avec **D** pour former **F** de formule brute C₂₀H₂₆N₂O₂. Représenter le mécanisme et donner la structure de **F**.

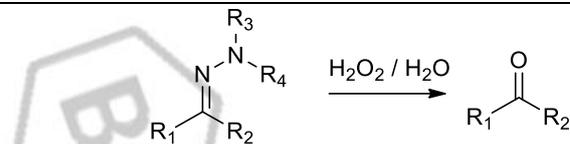


6. Le butyllithium réagit avec **F** par réaction acidobasique (en déprotonant la position la plus accessible). L'anion nucléophile ainsi obtenu réagit avec l'hexanal et il se forme un alcool. Représenter **G** ainsi que le mécanisme de sa formation.



7. L'hydrolyse de **G** par l'eau oxygénée à 30 volumes dans le méthanol à pH = 7, permet de transformer l'hydrazone en cétone (voir réaction donnée ci-dessous). Enfin, l'action du dihydrogène en présence de palladium sur charbon conduit au gingérol. Déterminer la structure de **H**.

Hydrolyse d'une hydrazone



8. Le gingérol possède-t-il des stéréoisomères de configuration ? Si oui, les représenter. Quelle est la relation d'isomérisme qui les lie.