

Préparation du squelette du patchoulol

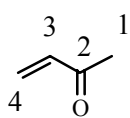
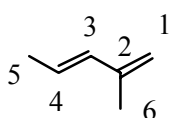
Le patchoulol est un alcool de formule brute $C_{15}H_{26}O$. Il est issu d'une huile essentielle d'une famille de plante, les patchoulis, voisines des menthes, et utilisé en parfumerie.

- 1- La réaction de Diels-Alder entre un cyclohexadiène disubstitué et la but-3-én-2-one fournit le composé A et B ($C_{12}H_{18}O$) :



- a- Préciser la formule semi-développée et la nomenclature du cyclohexadiène de départ. Quels sont les produits *endo* et *exo* ?
- b- Le produit majoritaire est le produit *endo*. Préciser, sans la justifier, l'approche des deux réactifs conduisant au composé *endo*. Quel est le mécanisme de la réaction ?
- c- Quels produits secondaires obtient-on en effectuant la réaction ?
- 2- On donne les orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel sur le cyclohexadiène disubstitué modélisé par le 2-méthylpenta-1,3-diène et sur la but-3-én-2-one. Le substituant méthyle est décrit dans cette modélisation comme un hétéroatome à deux électrons défini par les paramètres : $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$; $\beta_{C-Me} = 0,7\beta$. L'atome d'oxygène est défini par les paramètres : $\alpha_O = \alpha + \beta$; $\beta_{CO} = \beta$.

On rappelle que β est une grandeur négative.



Numérotation des atomes dans les calculs de Hückel

E	$\alpha + 2,38\beta$	$\alpha + 2,24\beta$	$\alpha + 1,30\beta$	$\alpha + 0,48\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	$\alpha - 1,69\beta$
C_1	0,163	- 0,075	0,346	- 0,648	0,546	0,361
C_2	0,387	- 0,168	0,451	- 0,309	- 0,309	- 0,608
C_3	0,263	0,046	0,560	0,400	- 0,337	0,584
C_4	0,239	0,272	0,279	0,501	0,632	- 0,376
C_5	0,439	0,803	- 0,281	- 0,230	- 0,163	0,071
C_6	0,710	- 0,496	- 0,454	0,142	0,101	0,116

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π du 2-méthylpenta-1,3-diène

E	$\alpha + 2,41\beta$	$\alpha + 1,58\beta$	$\alpha + 1,00\beta$	$\alpha - 0,41\beta$	$\alpha - 1,58\beta$
O	0,326	0,594	- 0,577	0,390	- 0,234
C ₁	0,787	- 0,584	0	0,160	- 0,118
C ₂	0,460	0,347	0	- 0,550	0,603
C ₃	0,231	0,364	0,577	- 0,275	- 0,637
C ₄	0,096	0,223	0,577	0,665	0,403

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π de la but-3-én-2-one

- a-** Identifier les orbitales des deux molécules. Quelle est l'interaction prédominante entre ces orbitales ?
- b-** En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fasse intervenir les atomes qui ont le plus gros coefficients dans chacune des orbitales interagissantes, justifier le fait que A est le produit majoritaire de la réaction.
- c-** Expliquer la la stéréosélectivité endo de la réaction.