

Sujet Howard ZIMMERMAN 2

1 Synthèse du twistane

You know you twist so fine
Come on and twist a little closer now
Twist and Shout, The BEATLES, 1961.

1.1 Synthèse de WHITLOCK

En 1962 le professeur Howard WHITLOCK, qui travaillait dans la même Université que H. ZIMMERMAN, synthétisa une molécule dont la structure est présentée ci-dessous. En suivant l'exemple de son collègue, il voulu lui donner un nom trivial. Vu que cette molécule contient un cycle dont la conformation est intermédiaire entre celle du bateau et de la chaise, il hésita entre les noms « screwane » (screwed en anglais signifie vissé) ou « twistane » (twisted en anglais signifie torsadé). Finalement c'est ce dernier nom, en hommage à la danse populaire à cette époque, qui fut retenu.

La synthèse originale de cette molécule fut publiée dans la revue *Journal of the American Chemical Society* en 1962. Notons que le titre retenu pour cette publication est le nom en nomenclature usuelle : tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]décane.

Le schéma synoptique de la synthèse est présenté figure 1.

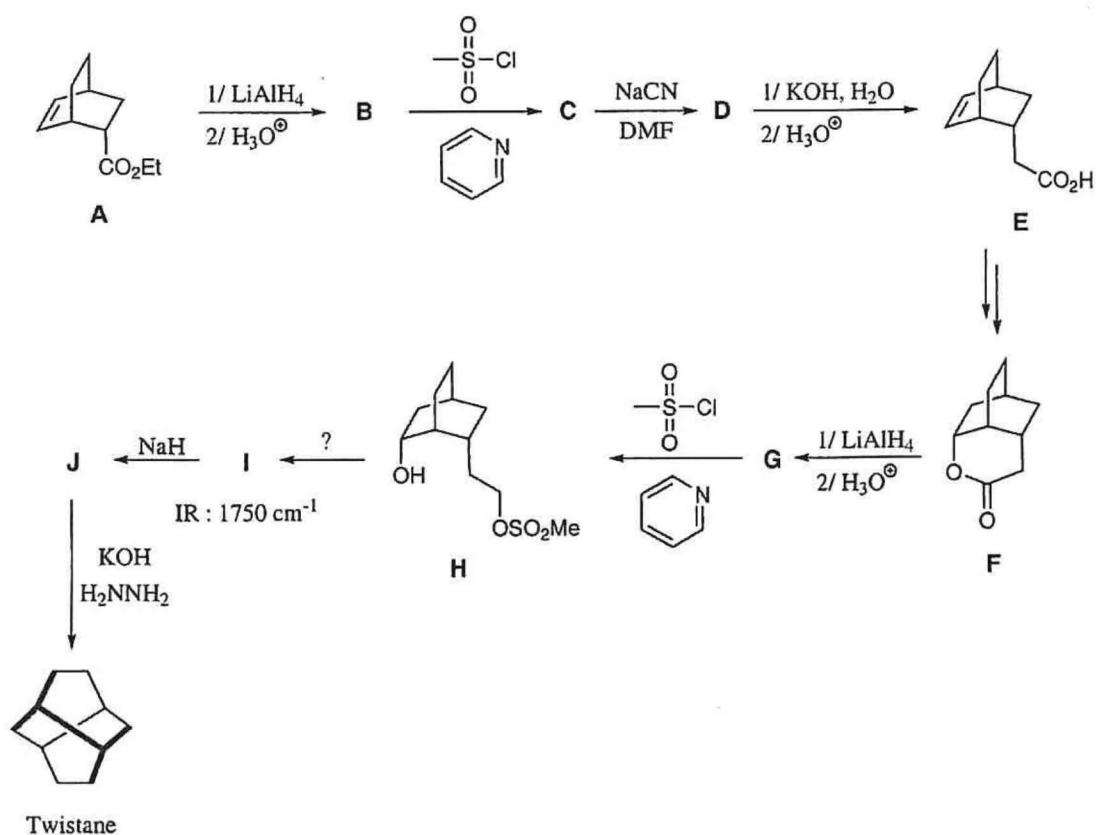
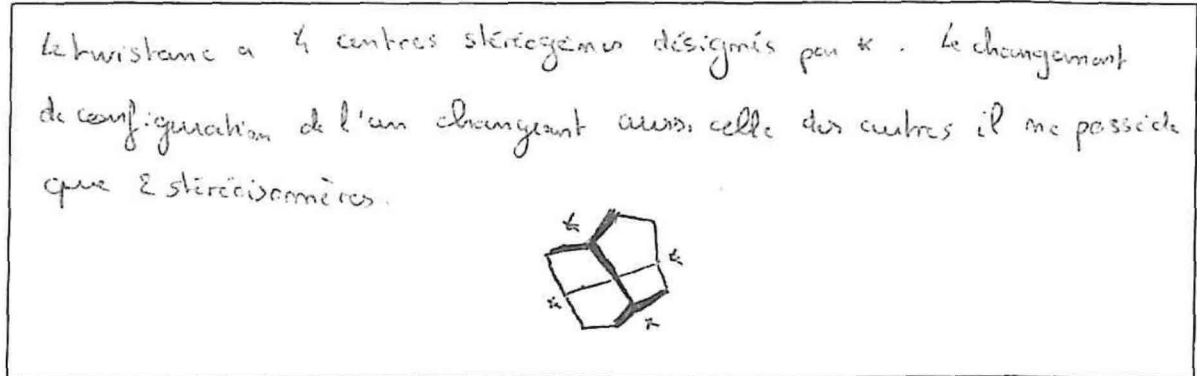
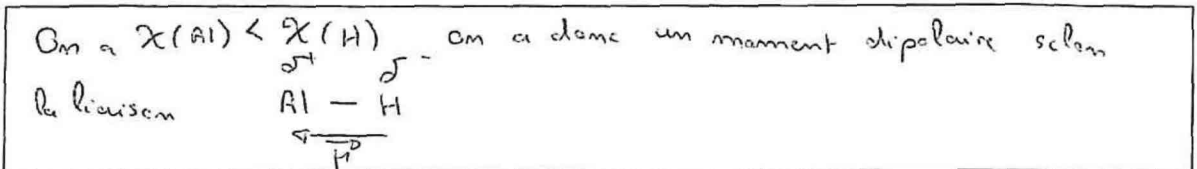


FIGURE 1 – Schéma synoptique de la synthèse du twistane.

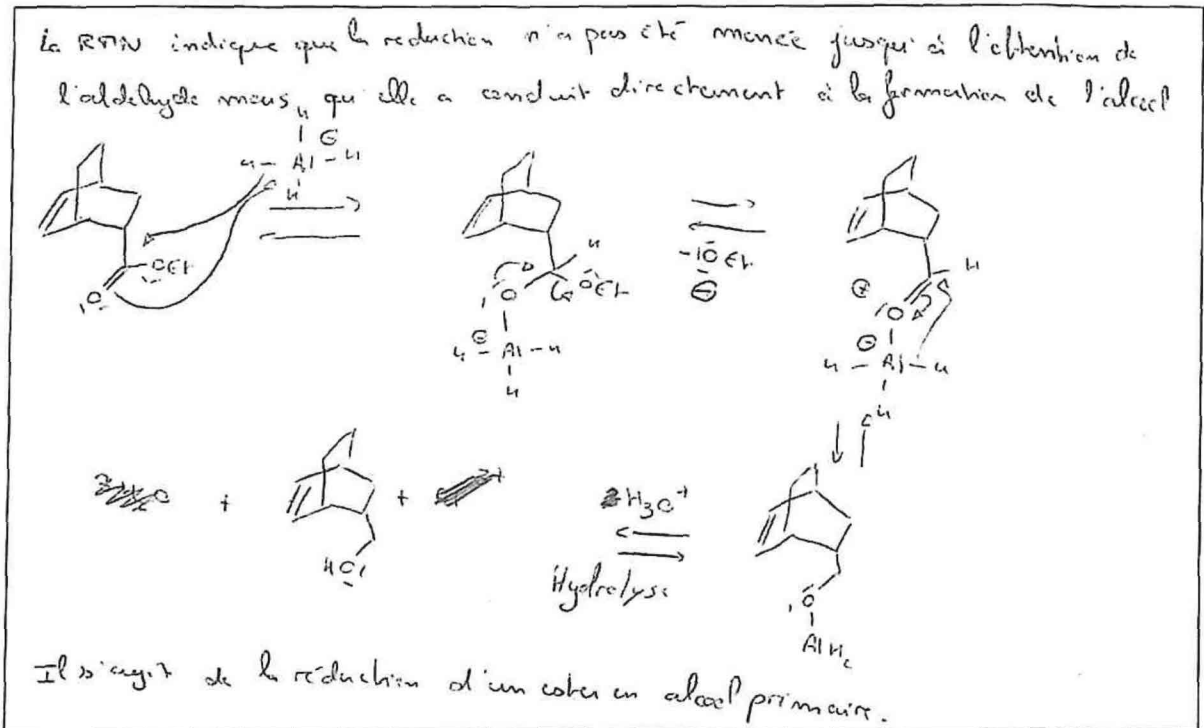
1. Indiquer les centres stéréogènes de la molécule de twistane. Combien de stéréo-isomères la molécule de twistane présente-t-elle ?



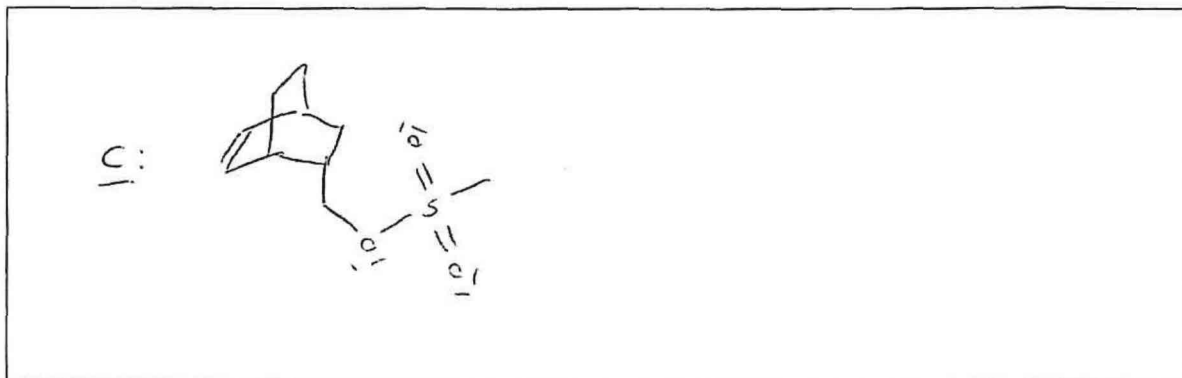
2. Rappeler la polarité de la liaison Al-H.



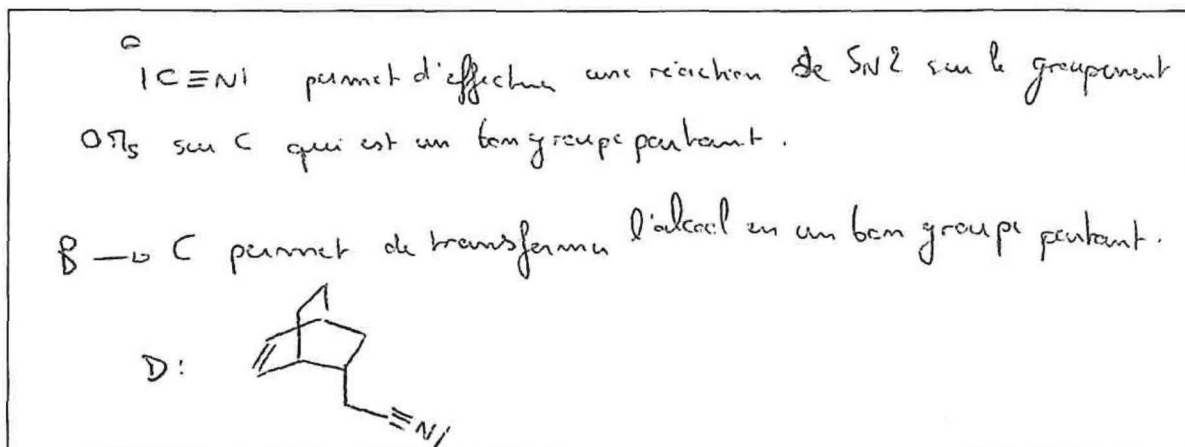
3. Le spectre de RMN ^1H du composé B ne présente pas de signaux au-delà de $\delta = 9$ ppm. Donner le mécanisme de formation du composé B. À quelle classe de réaction la transformation de A en B appartient-elle ?



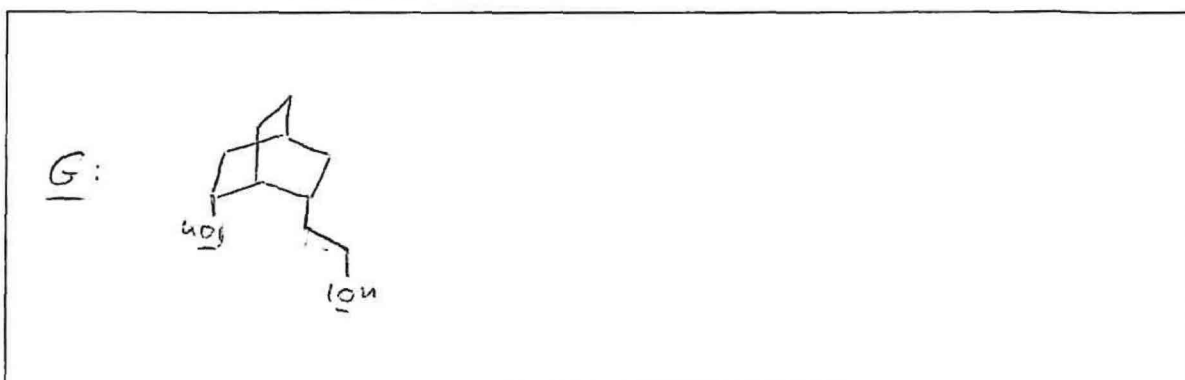
4. Donner le structure du composé C.



5. Représenter la structure de LEWIS de l'ion cyanure NC^- et préciser la nature du mécanisme mis en jeu ainsi que la structure du produit D. Discuter. Quel est l'intérêt de la transformation $\text{B} \rightarrow \text{C}$



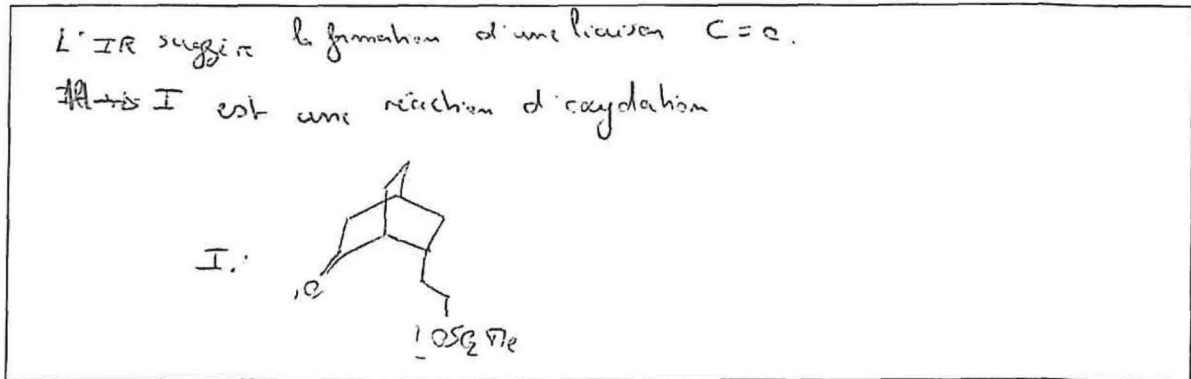
6. Donner la structure du composé G.



7. Quel type de sélectivité observe-t-on lors de la formation de H? La justifier.

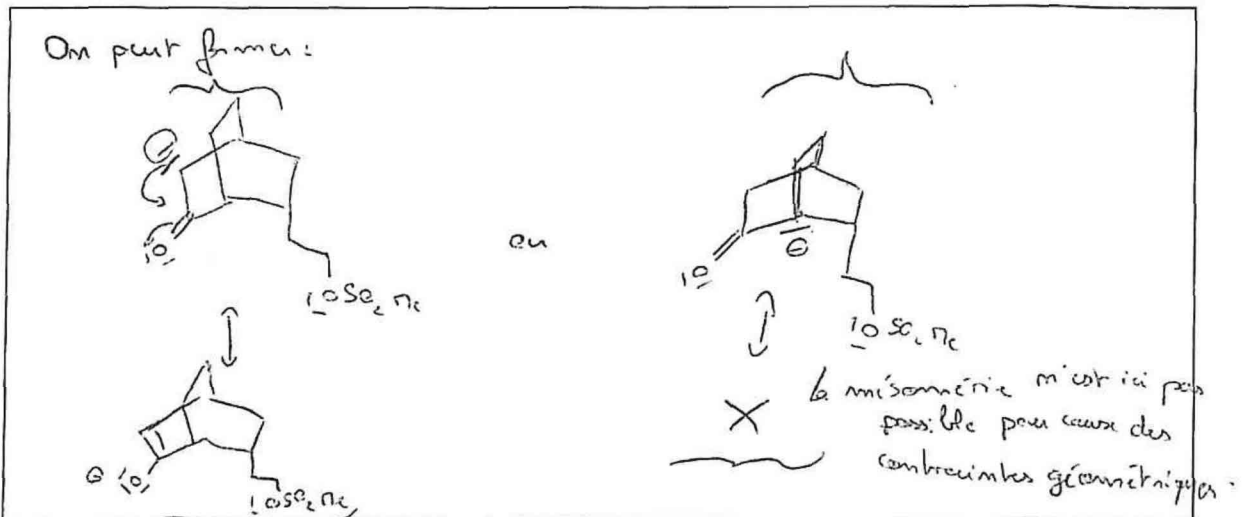
Il s'agit d'une chimiosélectivité entre une fonction alcool primaire moins encombrée et une fonction alcool secondaire qui l'est davantage.

8. Quel type de transformation est mise en jeu lors de l'étape H → I? Donner la structure du composé I.

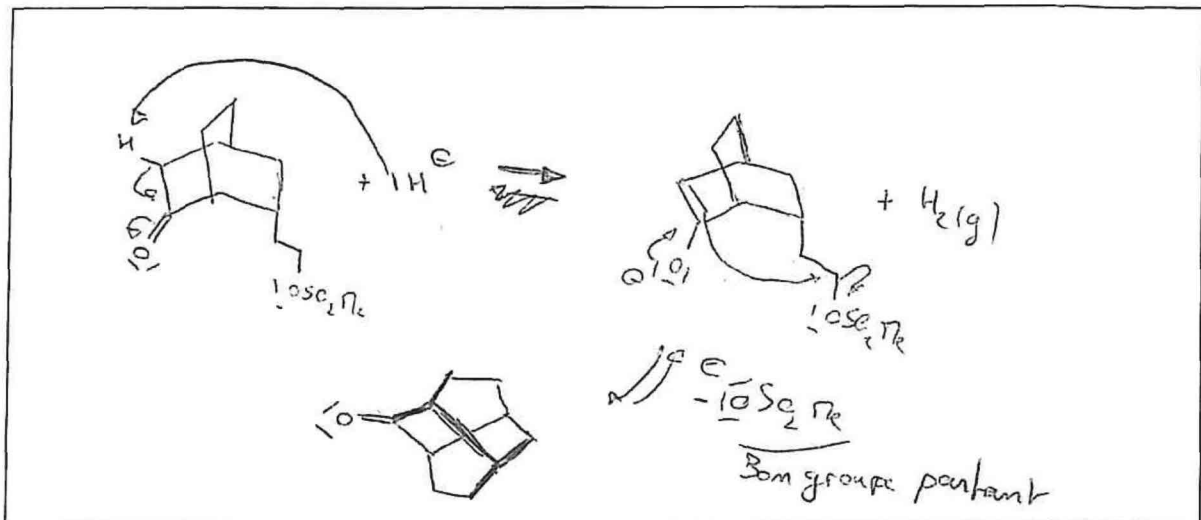


Le composé J présente également en IR une bande fine à 1750 cm^{-1} .

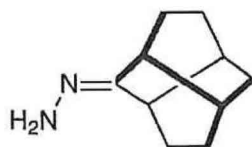
9. Donner la structure des espèces susceptibles de se former par action de NaH dans le diméthylformamide anhydre. Quelle est la force motrice de cette transformation? Pourquoi seule l'une d'entre elles se forme?



10. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation du composé J.

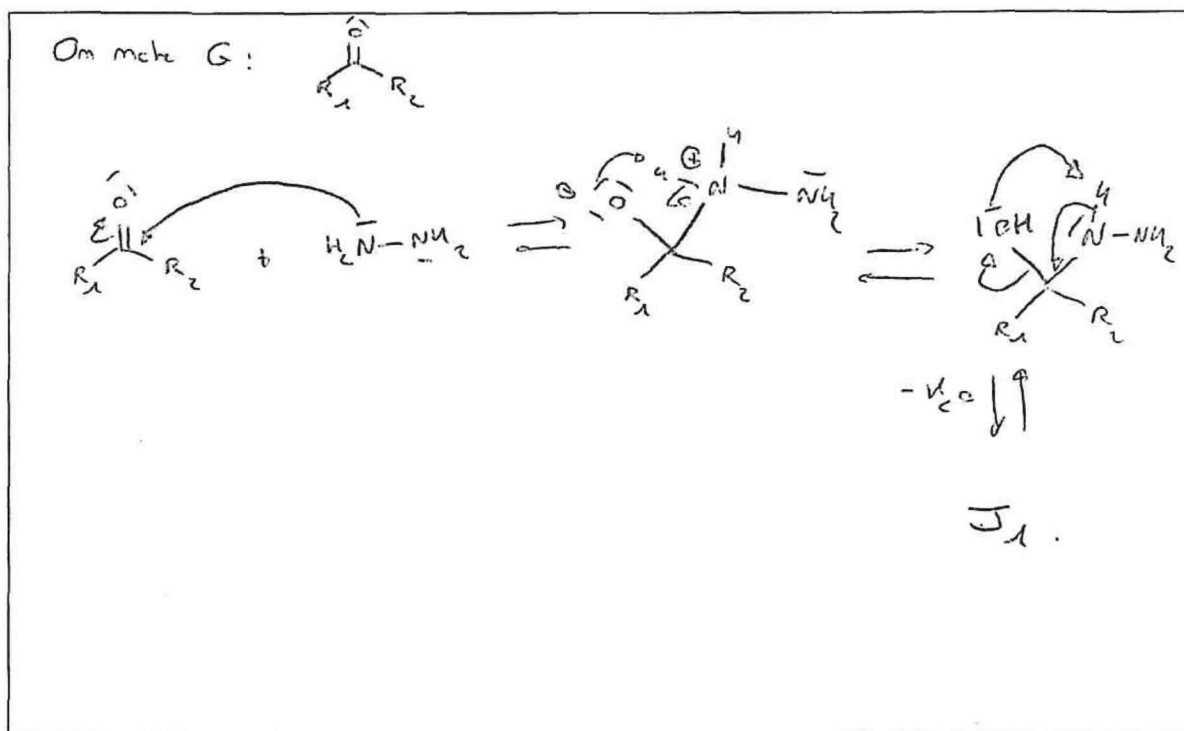


La dernière étape se déroule en deux temps. D'abord l'hydrazine H_2NNH_2 réagit avec J pour conduire à un intermédiaire réactionnel J1 dont la formule est proposée ci-dessous, se forme. Puis ce dernier est traité par une base.

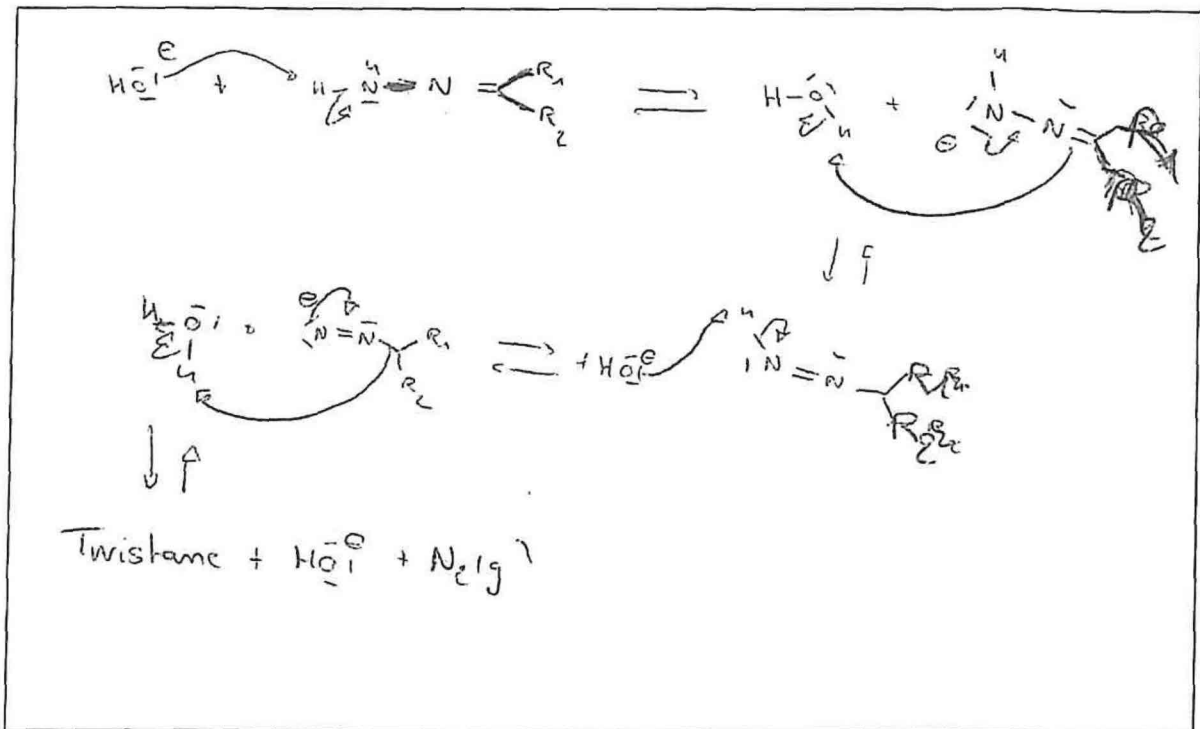


J1

11. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de J1 dans le milieu réactionnel. On pourra raisonner par analogie avec la réaction d'acétalisation.

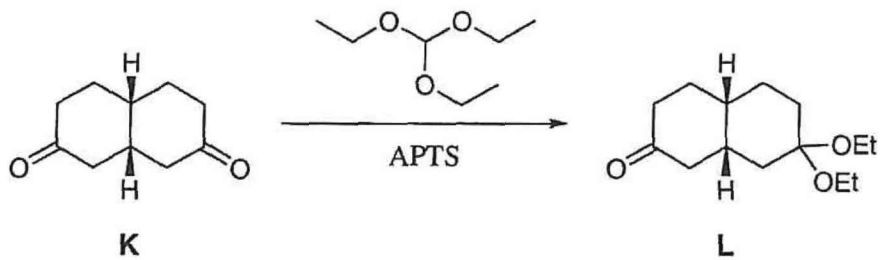


12. Les atomes d'hydrogène portés par l'atome d'azote de la molécule J1 sont acides. Proposer un mécanisme permettant d'obtenir le twistane à partir de J1 sachant que du diazote se forme au cours de ce processus.

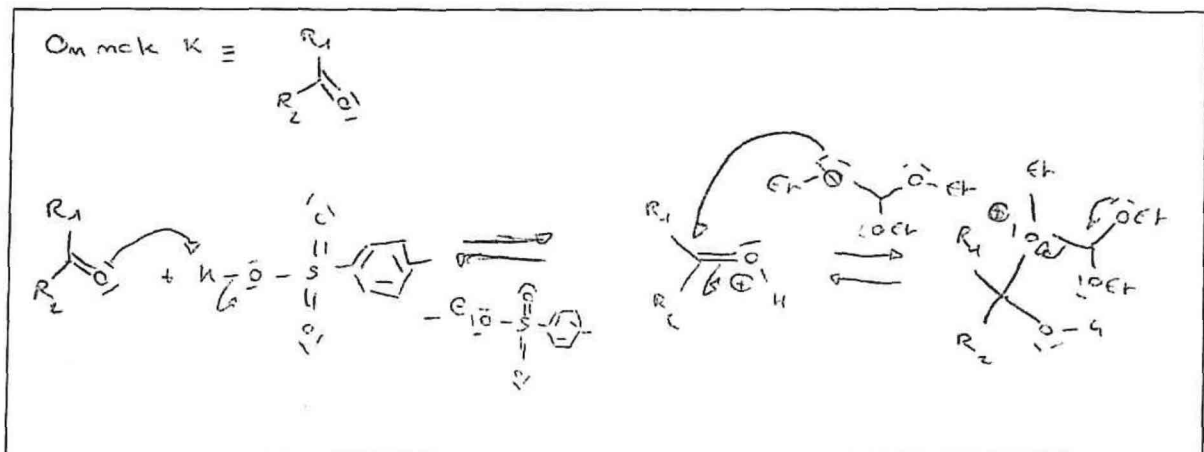


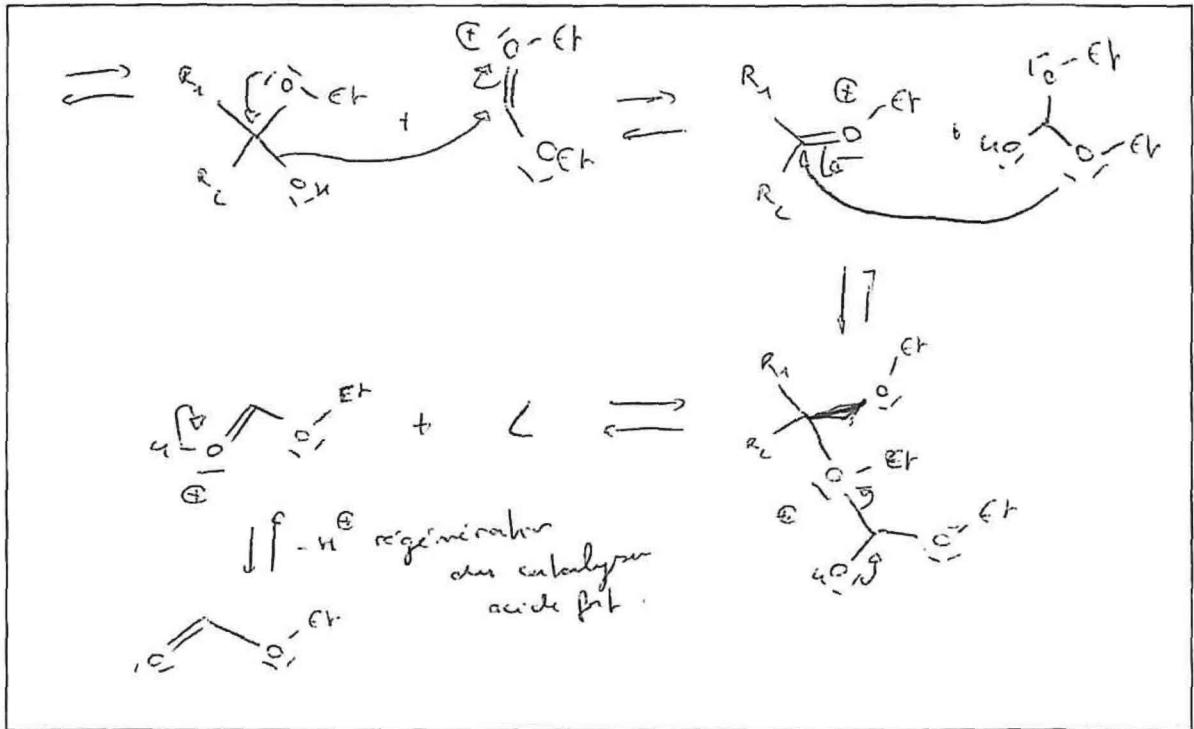
1.2 Synthèse de DESLONGCHAMPS

La synthèse proposée par DESLONGCHAMPS débute par la transformation suivante :

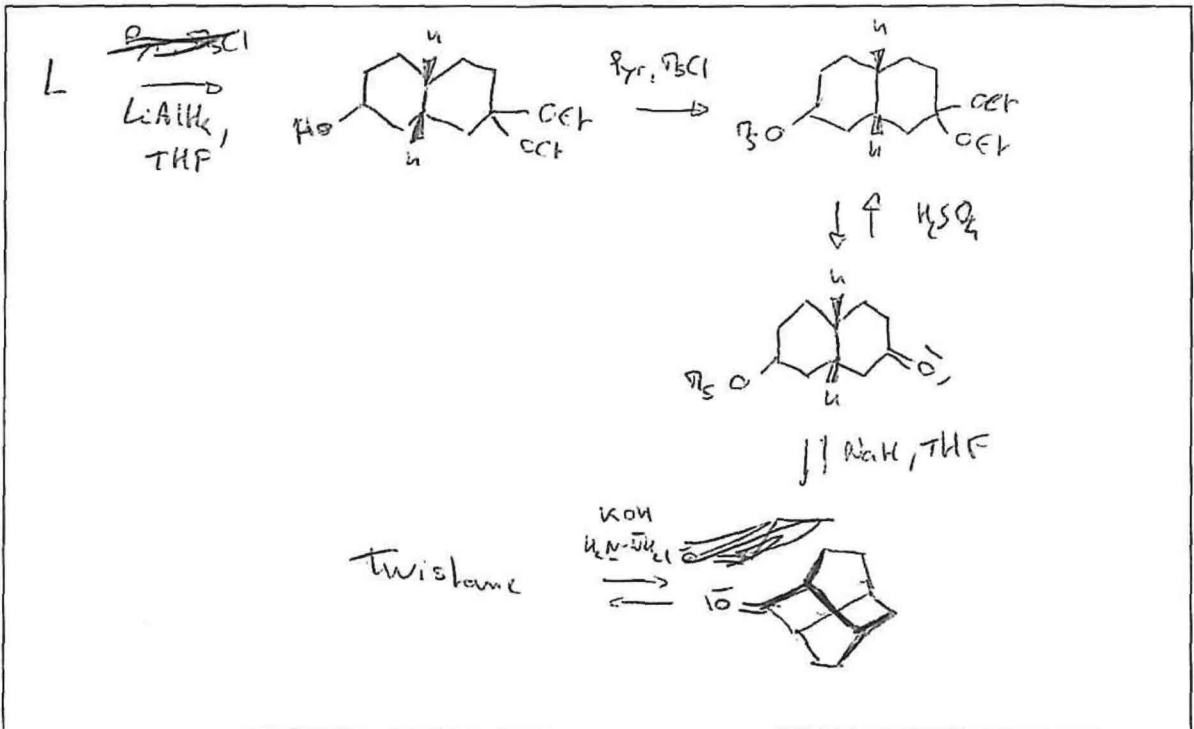


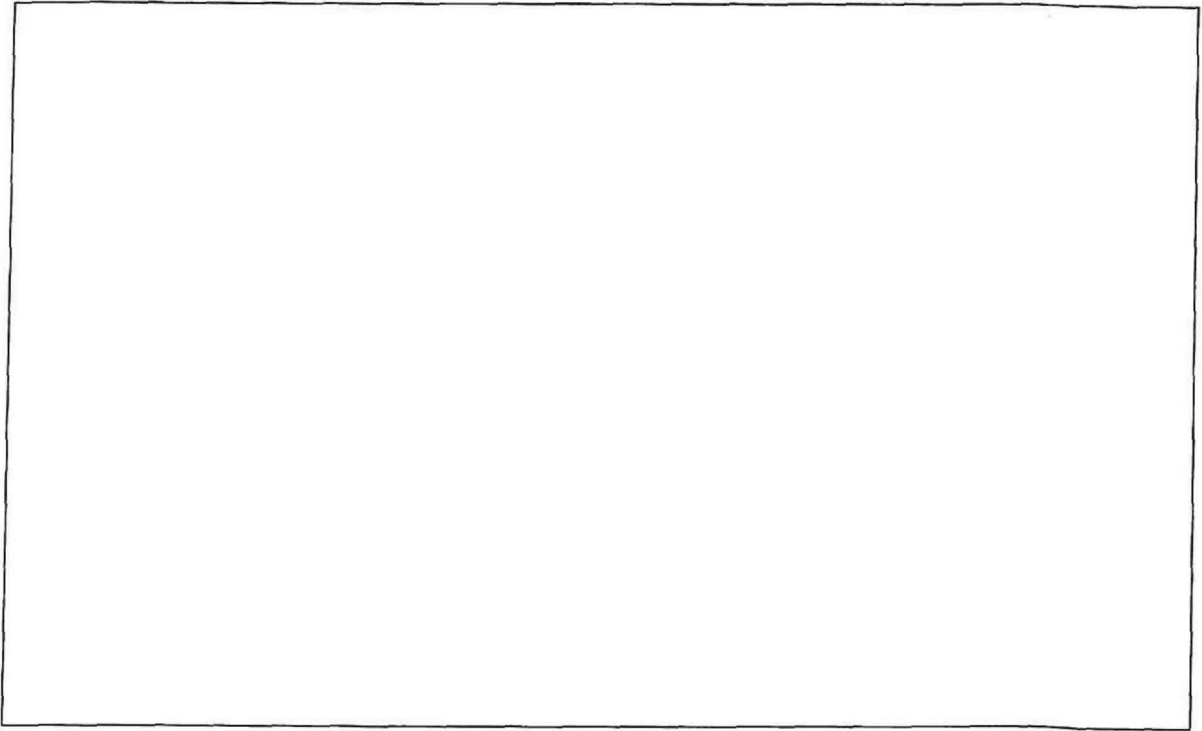
13. Donner le mécanisme d'obtention du composé L.





14. Par analogie avec la séquence réactionnelle proposée à la partie précédente (figure 1), proposer une méthode de synthèse du twistane à partir de L.





Données

- Électronégativité dans l'échelle de PAULING : $\chi_P(\text{H}) = 2,2$ et $\chi_P(\text{Al}) = 1,6$
- $\text{p}K_A(\text{H}_2/\text{H}^-) = 35$