

# Corrigé du TD 01

## Interconversion de fonctions mettant en jeu des dérivés éthyléniques/acétyléniques

### OCM DE COURS

1/ **Faux en général** : le groupement -OH se retrouve sur le carbone correspondant au carbocation le plus stable, qui peut être stabilisé par conjugaison...

2/ **Faux** : elle est avant tout sous contrôle stérique.

3/ **Vrai** (cf. carbocation stabilisé par conjugaison avec le groupement -Ph pour l'hydratation acido-catalysée ; cf. gêne stérique minimisée pour l'hydroboration)

4/ **Faux** : les deux sont stéréospécifiques *syn*.

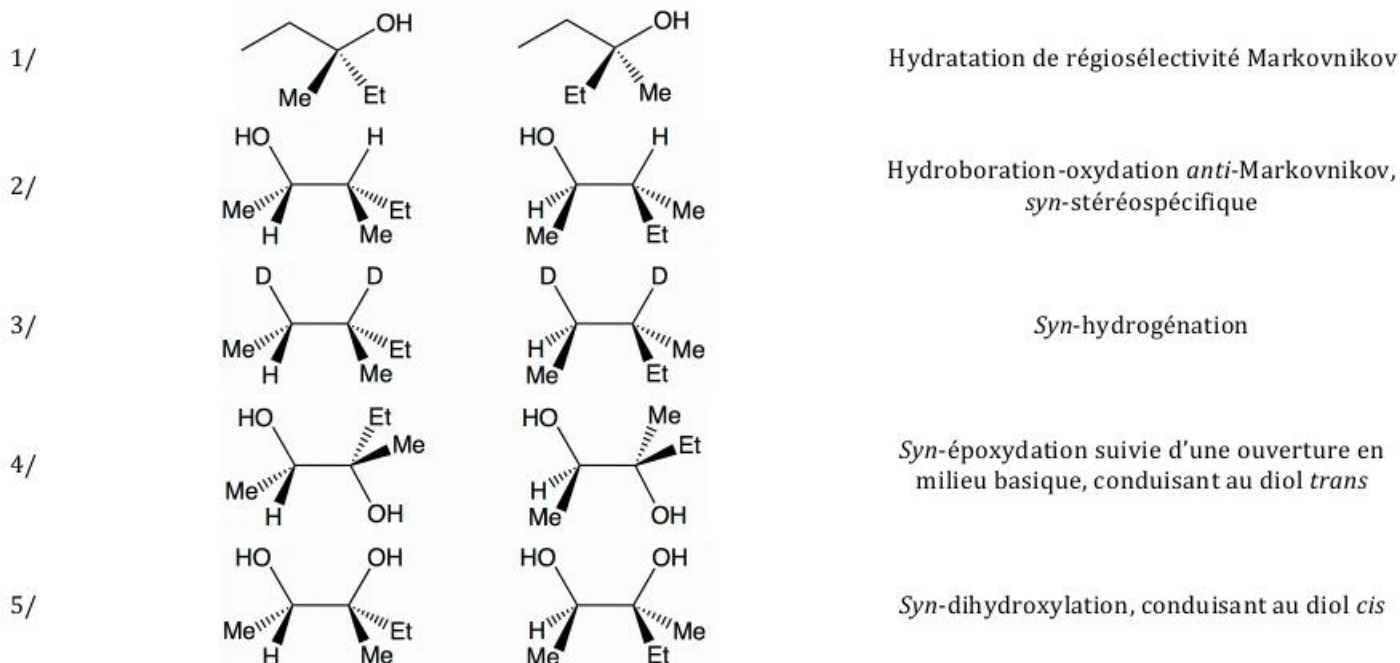
5/ **Faux** : on obtient le composé *meso*, achiral.

6/ **Faux** : elle conduit à un époxyde par *syn*-addition.

7/ **Vrai** : tous deux conduisent à deux énantiomères.

### EXERCICES DE COMPETENCES

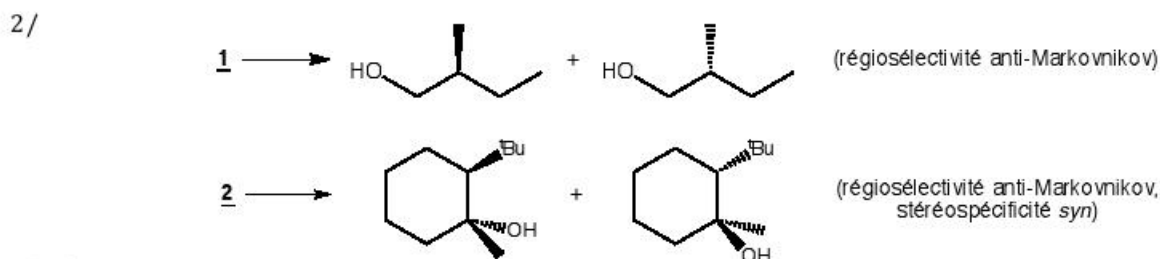
#### EXERCICE 1 : BILANS DE REACTIONS SUR LES ALCENES



#### EXERCICE 2 : HYDROBORATION DES ALCENES

1/ Première étape (hydroboration) : traitement par le borane ( $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  bullé dans le THF)

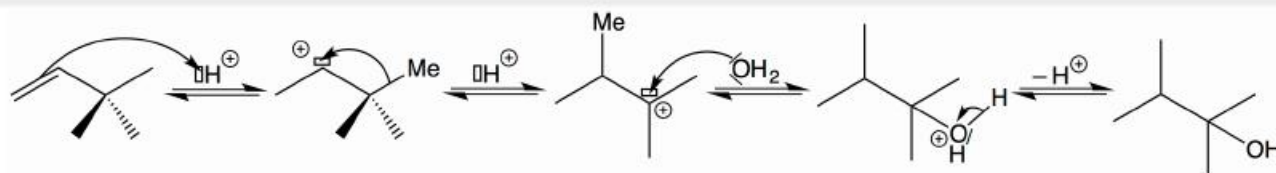
Seconde étape (hydrolyse oxydante basique) : eau oxygénée + NaOH



3/ Cf. cours...

#### EXERCICE 3 : REGIOSELECTIVITE D'UNE REACTION D'HYDRATATION

Il y a formation d'un carbocation secondaire qui, par transposition, peut conduire à un carbocation tertiaire, plus stable :



#### EXERCICE 4 : HYDROGENATION CATALYTIQUE

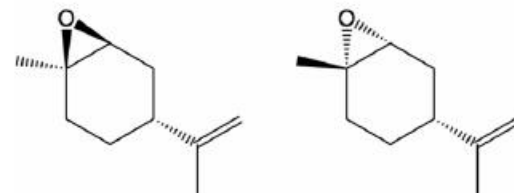
1/ Le produit est le butane. Pour le mécanisme, voir le cours !

2/

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
|   |  |  |  |
| a |  |  |  |
| b |  |  |  |

#### EXERCICE 5 : OXYDATION DES ALCENES EN SYNTHÈSE

1/ Le *m*CPBA est un acide peroxy-carboxylique (ou peracide carboxylique). Il permet la formation d'un époxyde, sur la liaison double C=C la plus nucléophile (c'est un réactif électrophile), ici celle la plus substituée. On obtient *a priori* deux stéréoisomères, dont le premier est issu de l'approche en *anti* du groupement isopropyle, et sera selon toute vraisemblance majoritaire (gêne stérique à l'approche du *m*CPBA par-dessous le cycle).



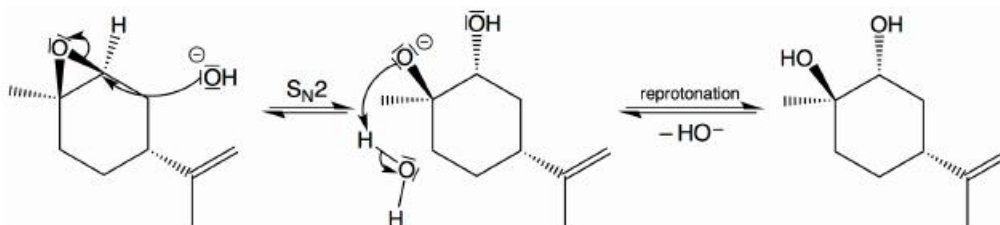
2/ Ce traitement en milieu faiblement basique permet d'éliminer le sous-produit, l'acide *mé*ta-chlorobenzoïque, ainsi que l'excès de *m*CPBA, de la phase organique : c'est un lavage basique.

3/ On cherche d'abord à convertir **A** en diol vicinal, par ouverture de l'époxyde en milieu aqueux basique, puis on procède à l'oxydation non ménagée de ce diol vicinal (oxydation de Lemieux-Johnson), en prenant garde de conserver la seconde liaison C=C intacte (pas de catalyse acide pour l'ouverture de l'époxyde sous peine d'hydratation, pas de catalyseur permettant sa *syn*-dihydroxylation lors de l'oxydation de Lemieux-Johnson).

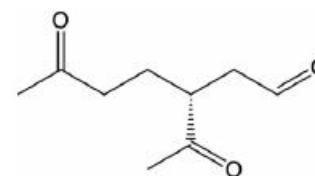
Conditions de **A** → **B** : (Na<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>), H<sub>2</sub>O

Conditions pour obtenir le produit final : NaIO<sub>4</sub>

4/ L'attaque de HO<sup>-</sup> sur l'époxyde se fait en *anti* sur l'atome de carbone le moins encombré (S<sub>N</sub>2) :

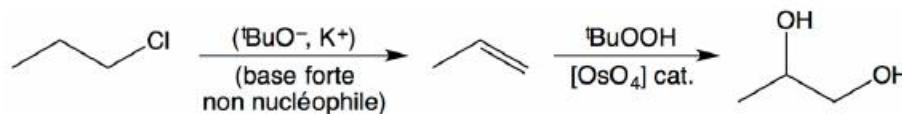


5/ Dans ce cas, on clive par *syn*-dihydroxylation suivie d'oxydation de Lemieux-Johnson, les deux liaisons doubles C=C. Sont obtenus le méthanal et le produit ci-contre. Les trois étapes de synthèse permettent de contourner ce problème en utilisant la sélectivité de la *syn*-époxydation au *m*CPBA.

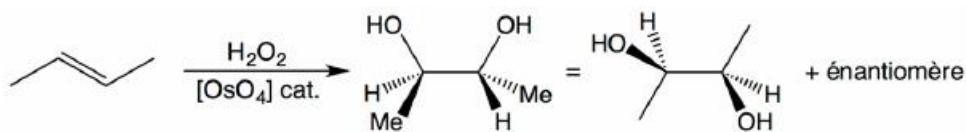


#### EXERCICE 6 : SYNTHÈSES SÉLECTIVES D'ALCOOLS ET DE DIOLS

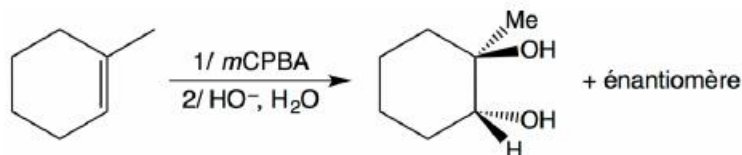
1.a/



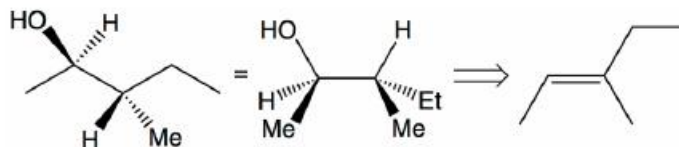
1.b/



1.c/



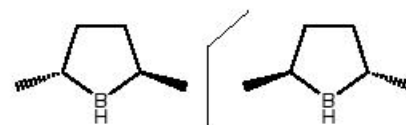
2/



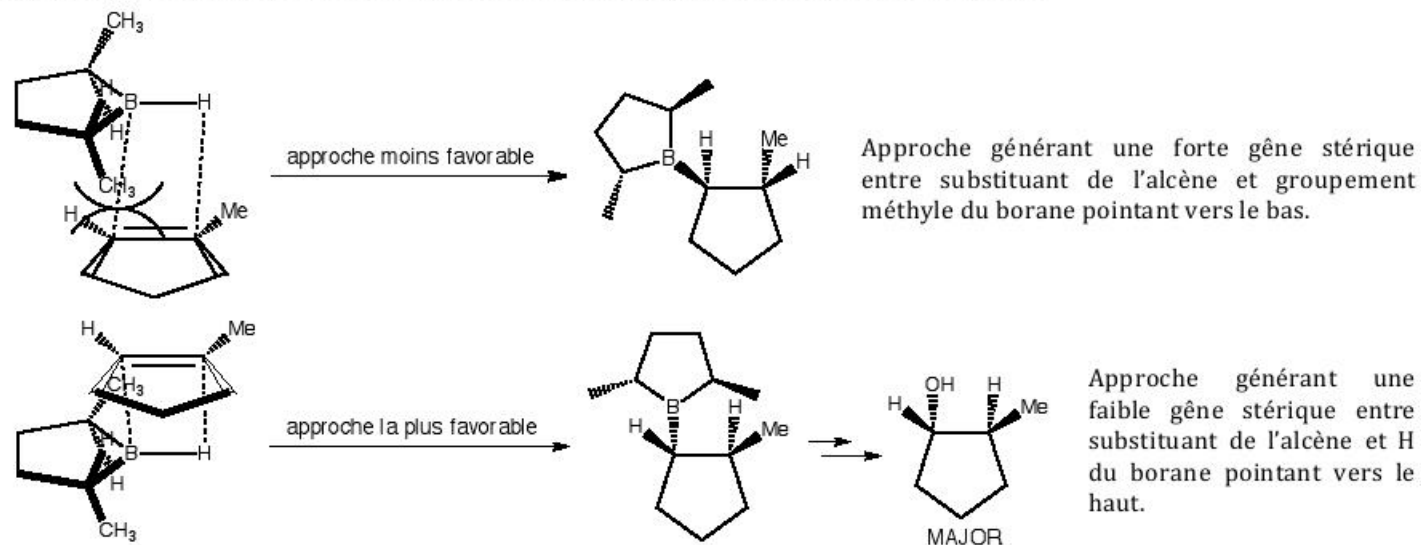
### EXERCICES DE REFLEXION

#### EXERCICE 7 : HYDROBORATION ASYMETRIQUE

1/ Cette espèce est chirale car non superposable à son image spéculaire :



2/ On considère les deux approches *syn* et respectant la régiosélectivité anti-Markovnikov :

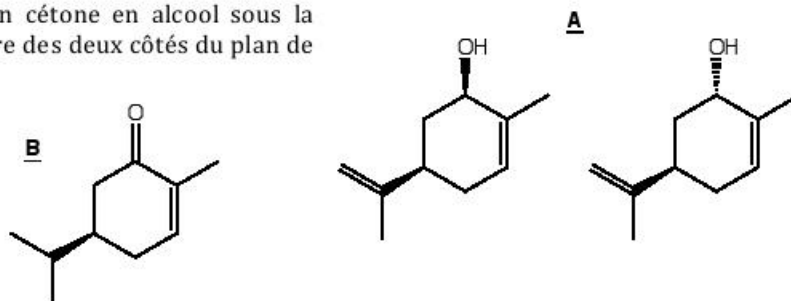


3/  $ee = \frac{\% (S,S) - \% (R,R)}{100} = 0,97$  soit  $\% (S,S) - \% (R,R) = 97\%$  et  $\% (S,S) + \% (R,R) = 100\%$ . D'où, en combinant ces deux relations :  $\% (S,S) = \% B = 98,5\%$ .

#### EXERCICE 8 : REACTIONS DE REDUCTION ET D'OXYDATION DE LA CARVONE

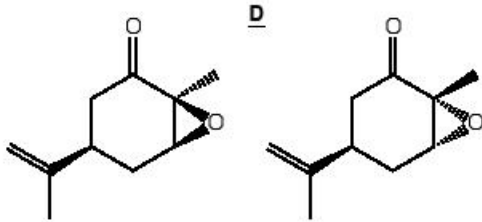
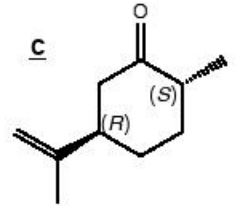
1/ On obtient le produit de réduction de la fonction cétone en alcool sous la forme de deux diastéréoisomères (attaque de l'hydrure des deux côtés du plan de la liaison double C=O).

2/ On compte  $i = \frac{(10 \times 2 + 2) - 16}{2} = 3$  insaturations. On a donc réduit une seule liaison double C=C. La réaction étant sous contrôle stérique, on obtient probablement le produit majoritaire ci-contre: cette réaction est régiosélective.



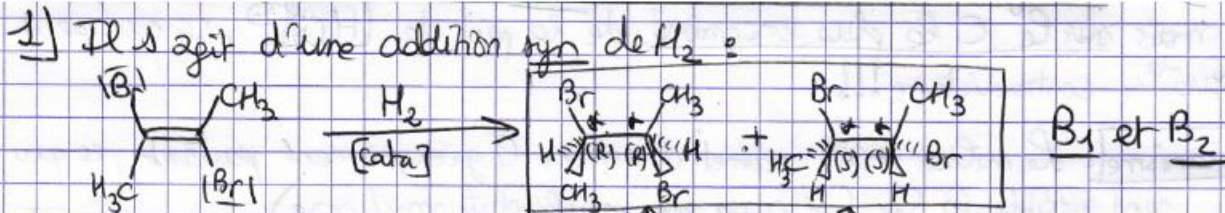


3/ Une insaturation a également disparu. Ce n'est pas la liaison C=O. En revanche, dans **C**, cette liaison s'en trouve renforcée (IR). Elle n'est donc plus conjuguée. On a donc réduit la cétone conjuguée (« α-énone ») en cétone non conjuguée **C**, de façon diastéréosélective d'après l'énoncé :

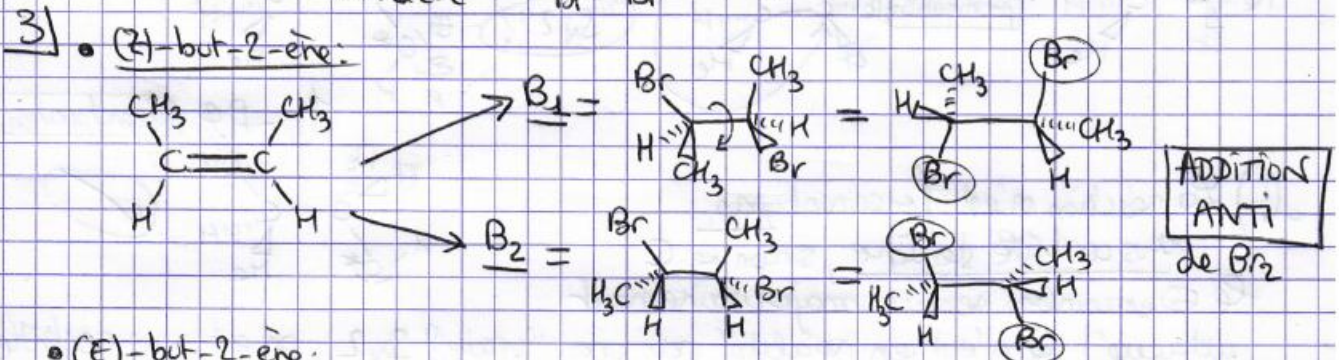
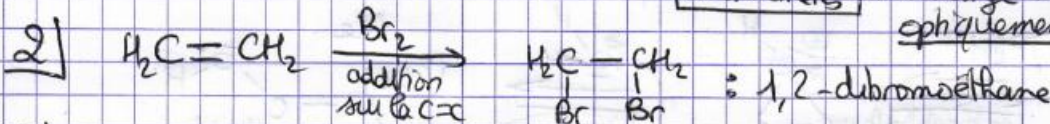


4/ La liaison C=C la plus électrophile est celle présente sur la fonction cétone conjuguée, du fait de l'effet inductif et mésomère attracteur du groupement C=O adjacent. On forme de façon régiosélective deux époxydes diastéréoisomères (stéréospécificité syn).

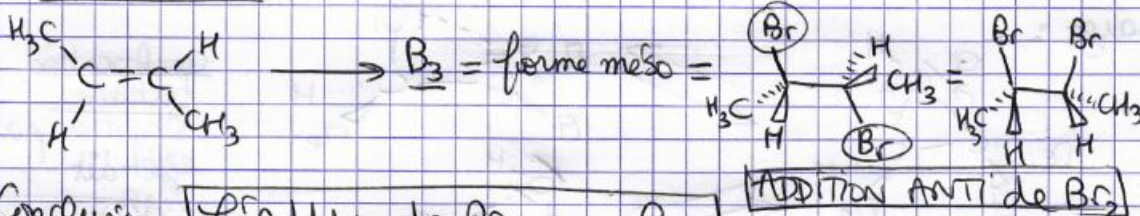
**EXERCICE 9 : STEREOCHIMIE D'ADDITION DU DIHYDROGENE ET DU DIBROME**



énantiomères : mélange racémique optiquement inactif

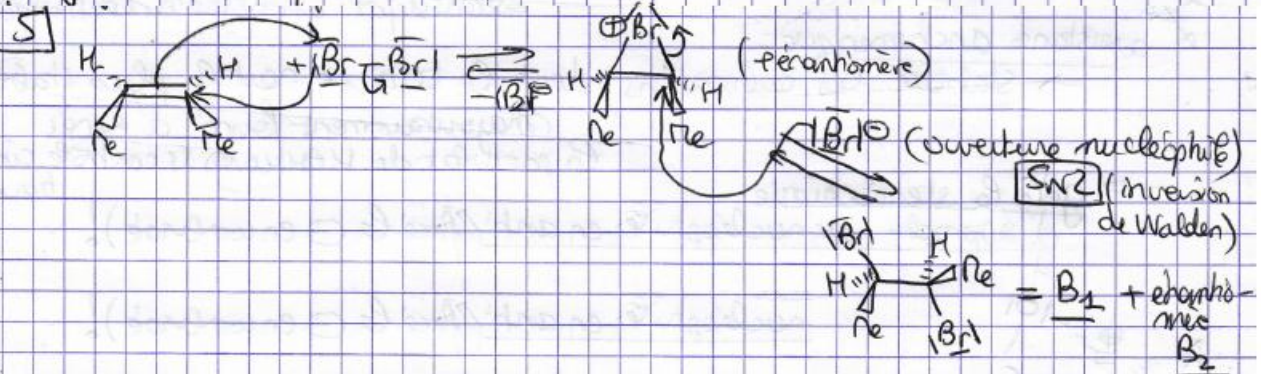


• (E)-but-2-ène :



**Conclusion:** L'Addition de Br<sub>2</sub> sur les alcènes est anti-stéréospécifique

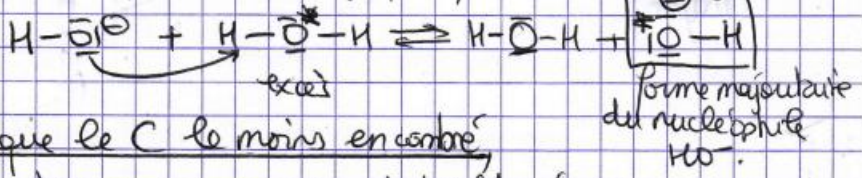
4) Cf ci-dessus: forme méso, achirale donc sans énantiomère.





**EXERCICE 10 : SELECTIVITE DE L'OUVERTURE D'UN EPOXYDE**

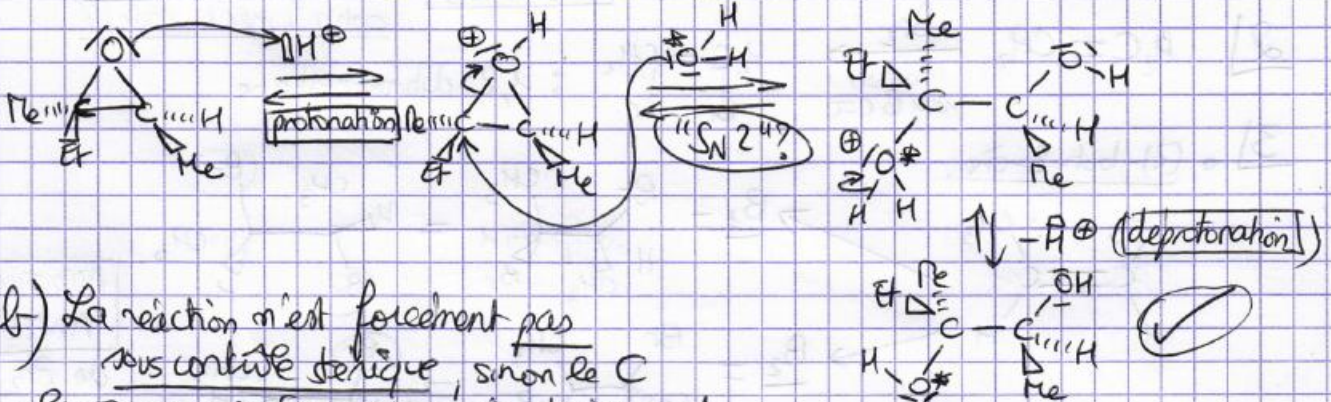
1) Dans la solution  $\text{HO}^-$  est en quantité catalytique, donc s'échange avec l'eau marquée :



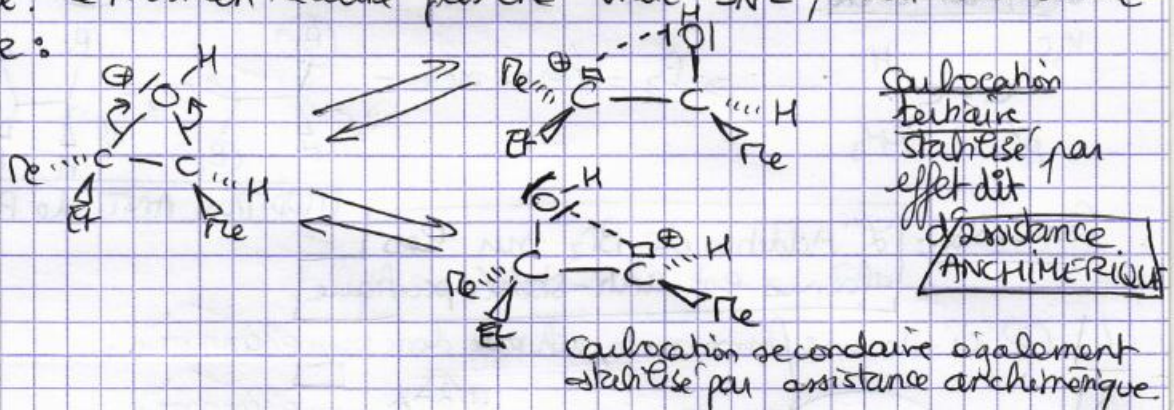
Le nucléophile a donc attaqué le C le moins encombré, selon une  $\text{S}_{\text{N}}2$  car on observe une inversion de Walden (confirme au cours)

2) a) Cette fois-ci, on observe une  $\text{S}_{\text{N}}2$  (inversion de Walden), mais sur le C le plus encombré, de la part de  $\text{H}_2\text{O}^*$ , ce qui peut paraître contradictoire!!!

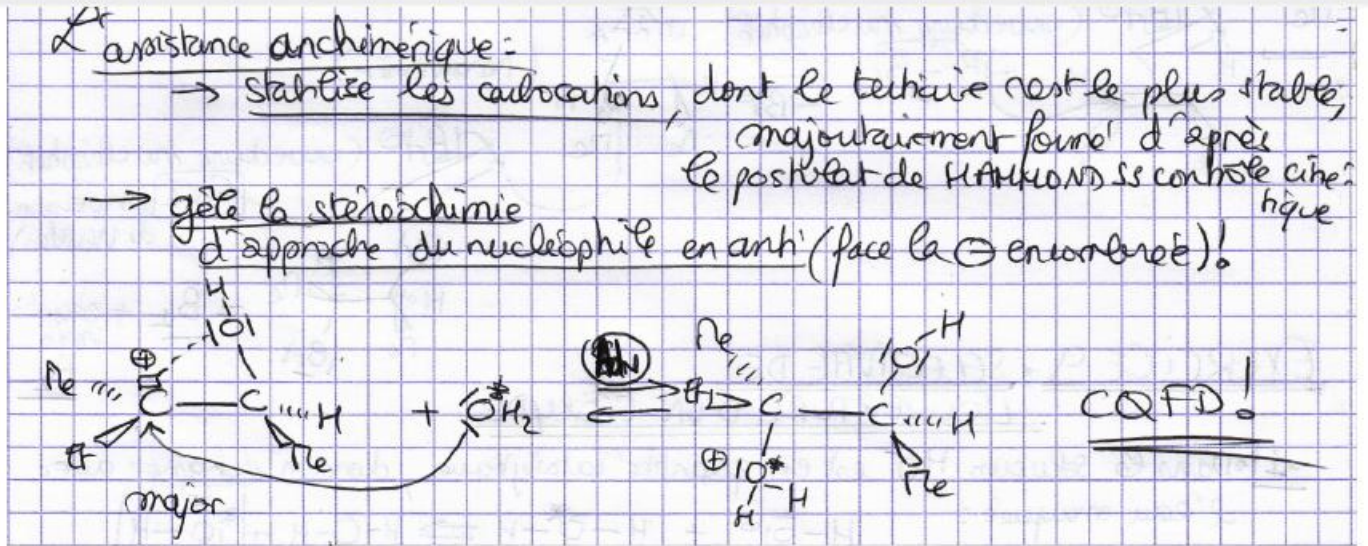
**Mécanisme:** Le milieu acide permet d'activer le groupement partant, ce qui rend possible la  $\text{S}_{\text{N}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  est un nucléophile médiocre).



b) La réaction n'est forcément pas sous contrôle stérique, sinon le C le  $\ominus$  encombré serait majoritairement attaqué! Ce n'est en réalité pas une "vraie"  $\text{S}_{\text{N}}2$ , on est sous contrôle de charge :





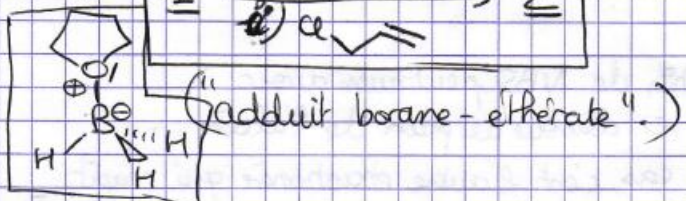
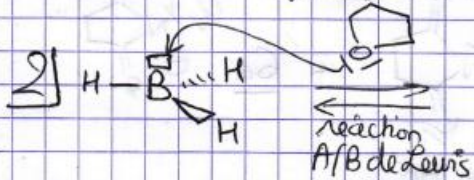
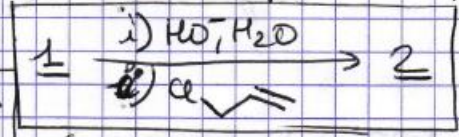


**SYNTHESE ORGANIQUE**

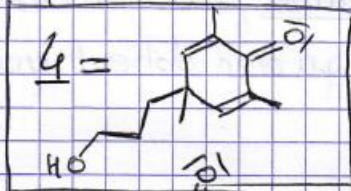
**EXERCICE 11 : SYNTHESE D'UN PRECURSEUR DE L'ERYTHRONOLIDE B (2)**

1) Un prohol a un pKa faible par rapport à un alcool et peut être déprotonné par  $\text{HO}^-$ .

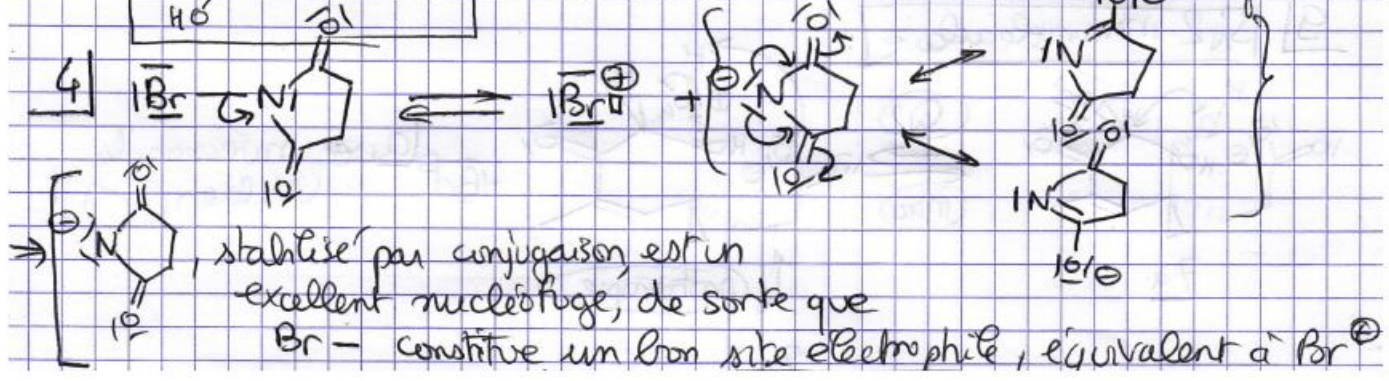
On réalise une synthèse de Williamson:



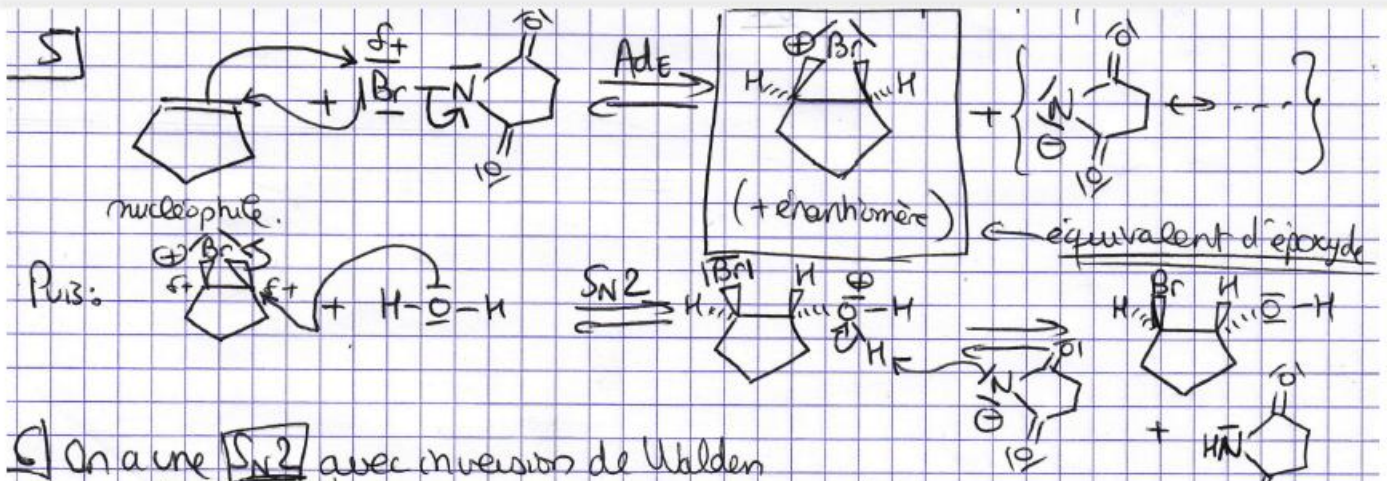
3) [Hydroboration-oxidation] conduisant dans un premier temps à l'addition anti-Markovnikov de  $\text{BH}_3$ , puis à l'alcool comportant le  $-\text{OH}$  sur le C le moins encombré de la liaison double  $\text{C}=\text{C}$ , la plus accessible stériquement étant la plus réactive (contrôle stérique):



Le traitement ii) est un traitement oxydant du borane intermédiaire formé.



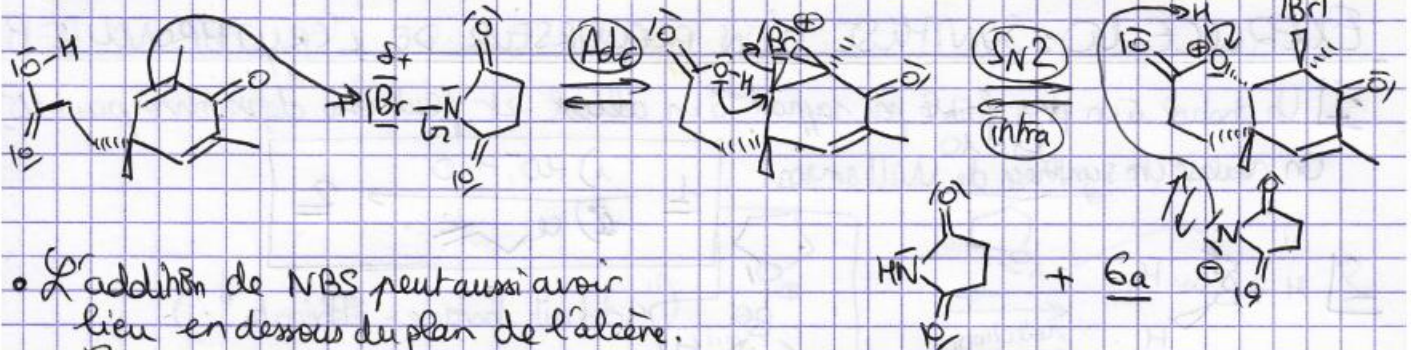




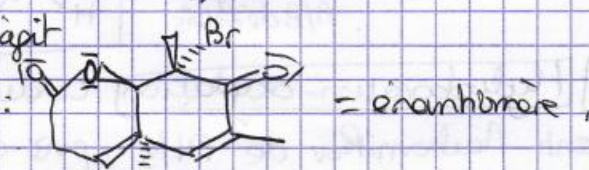
6] On a une  $S_N2$  avec inversion de Walden sur l'ion bromonium, ce qui explique que l'addition formelle de "Br-OH" soit de stéréospécifique anti

7] ① Formation de l'ion bromonium

②  $S_N2$  intramoléculaire:



- L'addition de NBS peut aussi avoir lieu en dessous du plan de l'alcène. En ce cas, c'est l'autre énantiomère qui réagit ( $\rightarrow CH_2-CH_2-COOH$ ), d'où la formation de:



- Le mélange obtenu est racémique, donc non optiquement actif

8] On aurait pu faire une simple syn-époxydation, mais en ce cas, on aurait obtenu 4 stéréoisomères alors qu'on n'obtient que 2 énantiomères 7a et 7b via la voie choisie!

9]  $S_N2$  intramoléculaire:

