

Corrigé du TD 03

Interconversion de fonctions *via* des réactions d'oxydo-réduction

QCM DE COURS

1/ **Faux** : ils ne sont pas nucléophiles.

2/ **Vrai**

3/ **Faux** : si le tétrahydroaluminate de lithium doit l'être, ce n'est pas le cas du tétrahydroborate de sodium, qui doit l'être en solvant protique (éthanol, méthanol ou mélange méthanol-eau).

4/ **Faux** : l'alcool primaire obtenu par réduction de l'ester serait réoxydé en acide carboxylique selon toute probabilité, en présence d'un oxydant à base de chrome au degré d'oxydation (+VI) en milieu aqueux comme le réactif de Jones.

5/ **Faux** : seul un demi-équivalent est strictement nécessaire (en pratique on en met un excès par rapport à ce 0,5 équivalent).

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 : REDUCTIONS CHIMIOSELECTIVES PAR LES HYDRURES COMPLEXES

1/ On peut proposer une transformation en ester puis une réduction chimiosélective en aldéhyde (ne marche pas toujours) :

i) SOCl₂ (activation électrophile en chlorure d'acyle) ii) EtOH (acylation avec l'éthanol) iii) H-DIBAL

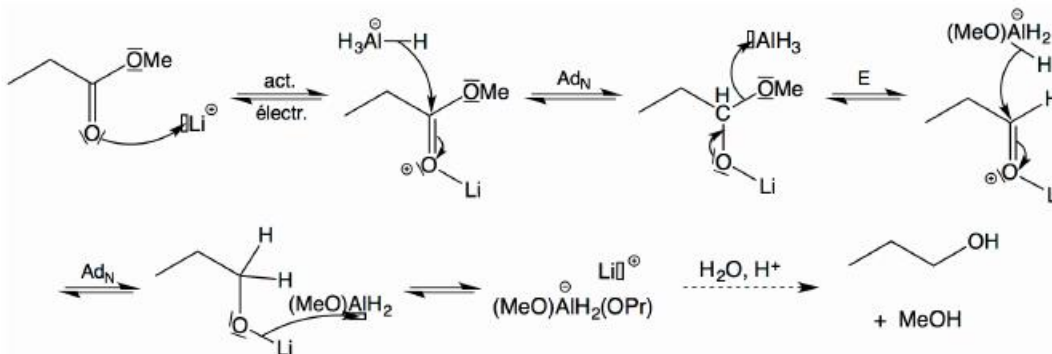
On peut aussi réduire l'ester formé en alcool primaire puis le réoxyder en aldéhyde (ne marche pas toujours) :

i) SOCl₂ ii) EtOH iii) LiAlH₄ dans le toluène iv) CrO₃·(pyridine)₂ dans CH₂Cl₂ (« réactif de Collins »)

Par contre, on ne peut pas réduire directement l'acide carboxylique par action du borane...

NB : qui saurait dire pourquoi on n'emploie pas les conditions d'estérification de Fischer non plus pour transformer l'acide carboxylique en ester ? Que se passerait-il pour la liaison double C=C ? (réaction totalement hors-programme)

2/ L'ester n'est pas suffisamment nucléophile pour subir une réduction en présence de NaBH₄ en solvant protique. Il est en revanche réduit en l'alcool primaire propan-1-ol (plus du méthanol comme sous-produit) par LiAlH₄ dans le toluène.



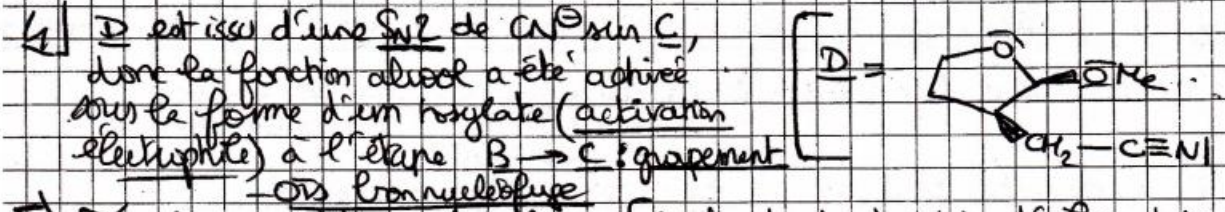
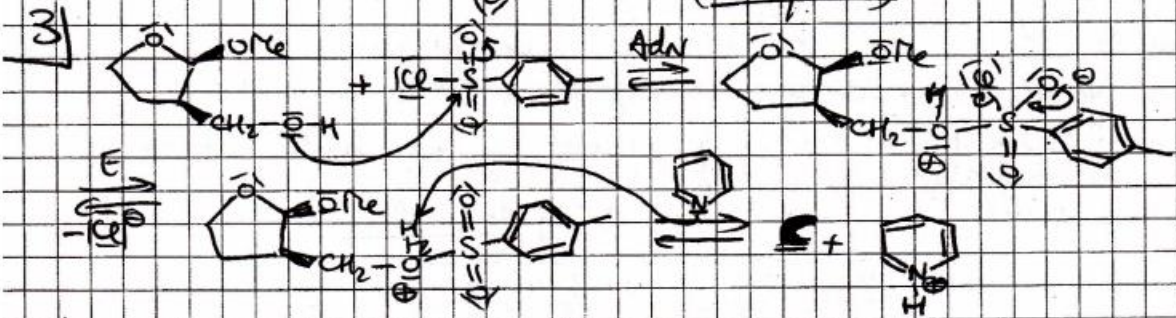
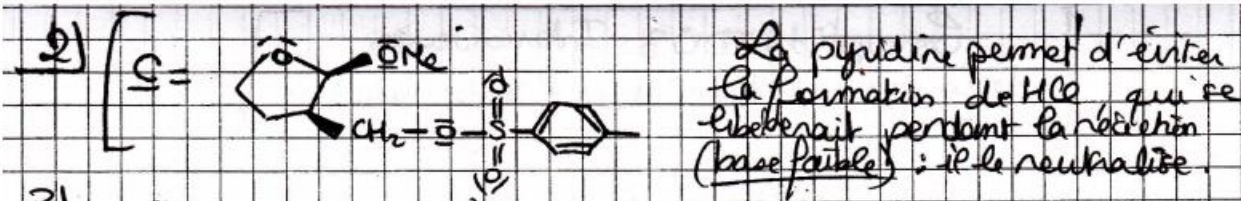
3/ La réaction de réduction par le H-DIBAL est chimiosélective car :

- il réagit avec des fonctions ester, mais pas avec des fonctions acides carboxyliques ;
- pouvant obtenir *a priori* un alcool primaire (propan-1-ol) et un aldéhyde (propanal) à partir du propanoate de méthyle, on n'obtient que l'aldéhyde, comme en attestent le spectre IR (pas de bande de vibration d'élongation de liaison O-H d'alcool, présence en revanche d'une bande de vibration d'élongation C=O d'aldéhyde) et le spectre RMN ¹H (triplet à 9,8 ppm : H porté par le carbone fonctionnel de la fonction aldéhyde du propanal).

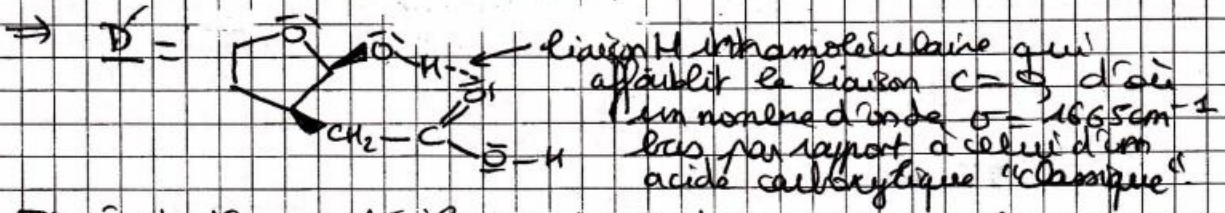
SYNTHESE ORGANIQUE

EXERCICE 2 : SYNTHESE DU 2-METHOXYHEXAHYDROFUROFURANE

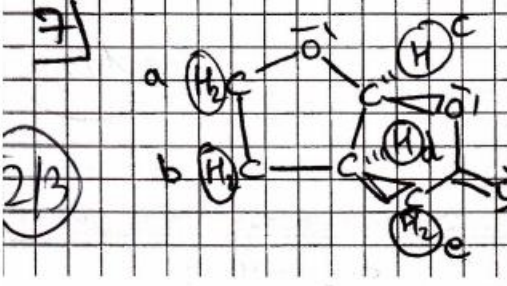
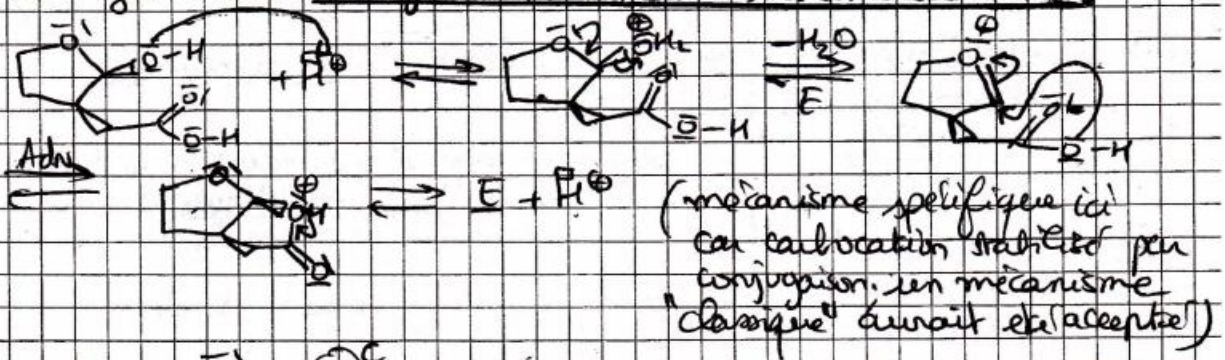
Il y a eu réduction de l'ester en alcool primaire. L'hydrolyse acide est suffisamment douce pour ne pas ouvrir le cycle (fonction acétal pouvant être hydrolysée en milieu acide)



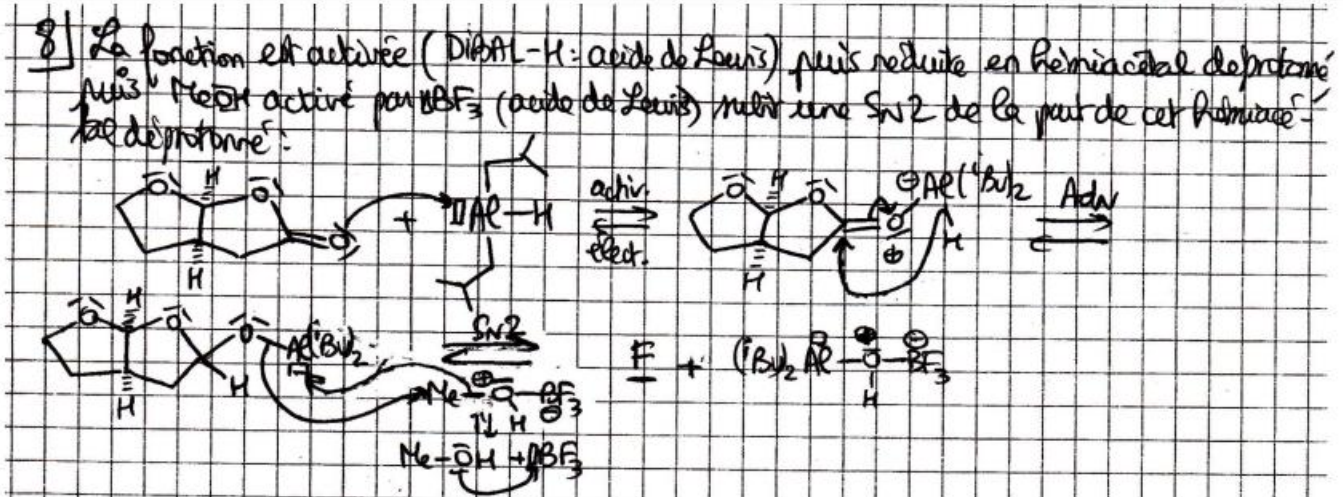
5) D est un acide carboxylique [\rightarrow bande de vibration d'élongation de la liaison O-H entre 2500 et 3200 cm^{-1} \rightarrow bande de vibration d'élongation de la liaison C=O à 1665 cm^{-1}]. De plus, la formule brute indique également la perte d'un atome de C : hydrolyse du nitrile en acide carboxylique et de la fonction éther méthylique



6) Il s'agit d'une estérification de Fischer intramoléculaire



δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution + justification
6,10	1H	doublet	Hc (couplé à Hd)
4,00	2H	triplet	Ha (couplés à 2Hb)
3,17	1H	multiplet	Hd (couplés à 2Hc, 1He)
2,65	2H	doublet	Hd (couplés à 1Hd)
2,00	2H	t.d.e.d	Hb (couplés à 1Hd et 2Ha)



EXERCICE 3 : SYNTHÈSE D'UNE PHEROMONE DE COLEOPTERE

A → B : réduction de la fonction ester en aldéhyde (bande IR à 1730 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison C=O d'un aldéhyde ; bande IR à 2760 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison C-H de la fonction aldéhyde ; bande IR à 3300 cm^{-1} : vibration de valence de la liaison C-H de la fonction alcyne terminale).

B → C : protection de la fonction aldéhyde en acétal cyclique par acétalisation acido-catalysée.

C → D : déprotonation du H terminal sur l'alcyne par l'organomagnésien qui joue ici le rôle de base forte. On génère un organomagnésien acétylénique.

D → E : Addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'éthanal conduisant à un alcool secondaire après hydrolyse.

E → F : Hydrogénation catalytique de la fonction alcyne en alcène (Z).

F → G : *Syn*-époxydation de l'alcène, on obtient un époxyde. A la seconde étape, l'époxyde est ouvert en milieu basique, conduisant à un diol *trans*.

G → H : *Trans*-acétalisation intramoléculaire.

