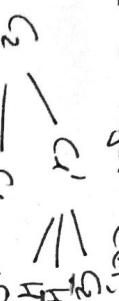


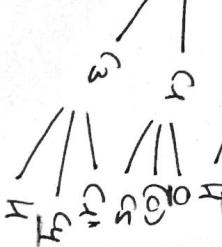
Etude stéochimique



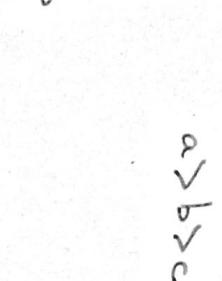
Donnez les règles CIP:



a



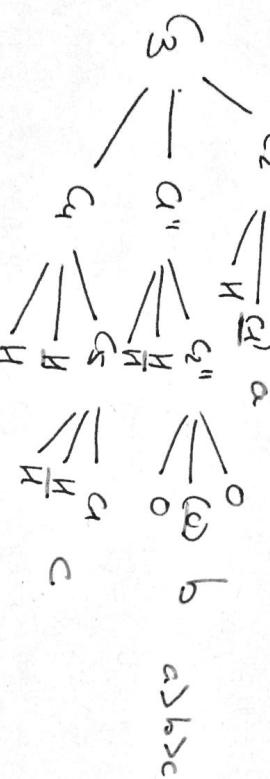
b



c

$a > b > c$

$\Rightarrow \text{C}_2 \text{ est } (\text{S})$



$a > b > c$

$\Rightarrow \text{C}_3 \text{ est } (\text{R})$

De la même façon, $\text{C}_1 = \text{C}_3$ est de configuration 2.

2. $\text{I} \gamma \alpha 2^3 = 8$ stéréoisomères de configurations possibles

Préparation du cyclo pent - 2 - éne - 1 - one:

$$3. \quad \text{N}_\text{I} = \frac{2n - n_\text{H} + 2}{2}$$

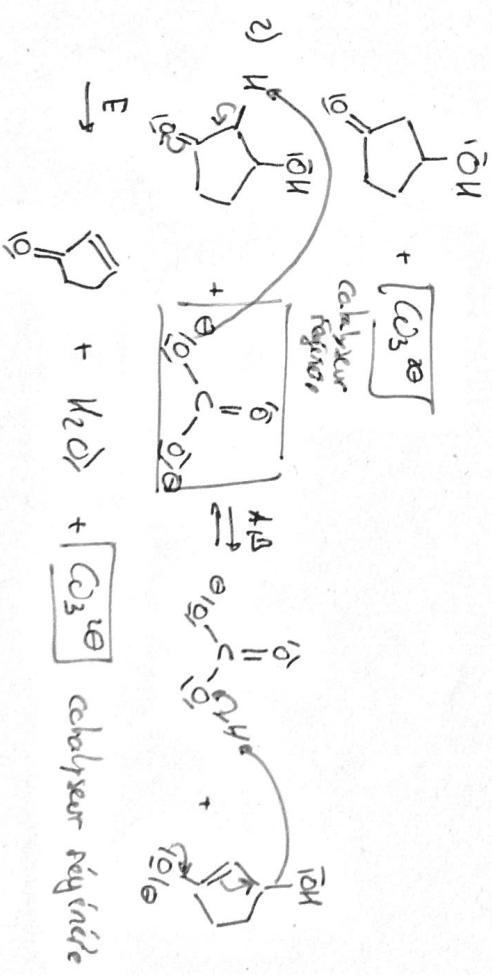
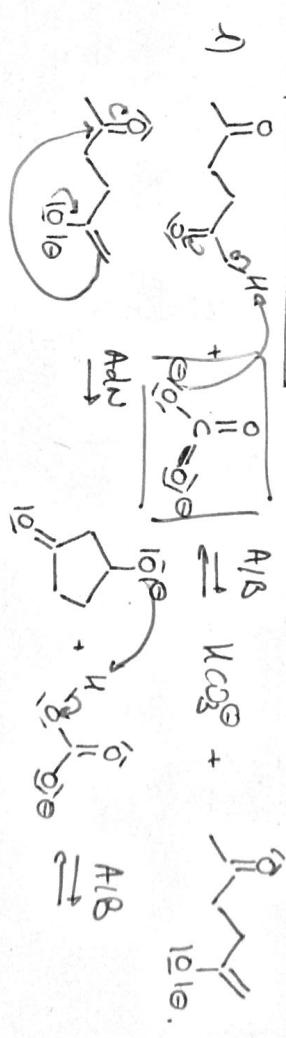
$$\text{A.N. : } \text{N}_\text{I} = 2$$

4. RMN: $\alpha \leftrightarrow ^1$
 $\beta \leftrightarrow ^3$
 $\gamma \leftrightarrow ^4$
 $\delta \leftrightarrow 1$

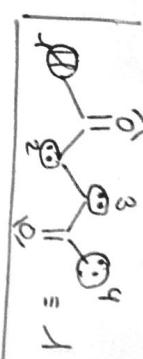
$b \leftrightarrow 3$
 $c \leftrightarrow 4$
 $d \leftrightarrow 1$

5. Le signal est de multiplicité doublet de triplet
 6. Le carbonate permet de réaliser une céto-kétone

Proposition de mécanisme:

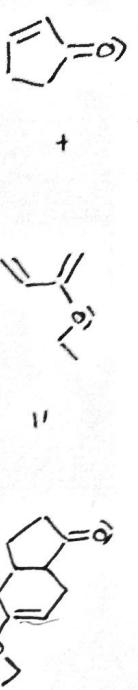


IR:
 $\bar{\nu} (\text{C=O}, \text{al}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$; amidur
 $\bar{\nu} (\text{C=O}, \text{at}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$; de carbone
 $\bar{\nu} (\text{C-H, alcone}) = 2930 \text{ cm}^{-1}$.
 $\bar{\nu} (\text{C-H, al}) = 2760 \text{ cm}^{-1}$. deux



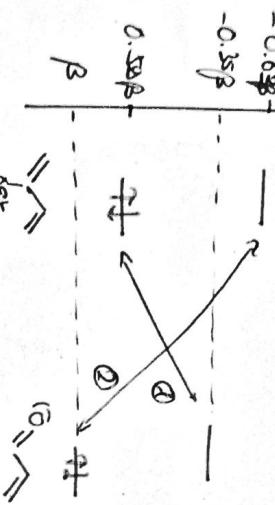
Réaction de la cyclopent-2-én-1-one avec un diène

7.



Il s'agit d'une réaction de Diels-Alder

8.9. Calcul de l'écart relatif en énergie



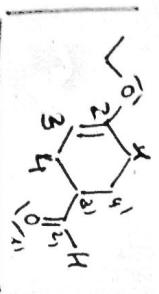
$$\begin{cases} \Delta E_A = 0.99 |\beta| \\ \Delta E_2 = 1.63 |\beta| \end{cases} \Rightarrow |\Delta E_1 < \Delta E_2$$

\Rightarrow l'interaction orbitale ① donne

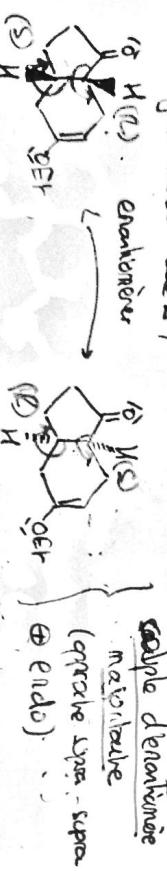
diène est le nucléophile

propenal est l'électrophile

Régio-sélectivité: En regardant le recouvrement maximal, on a:



10. Par analogie avec l'acryl,



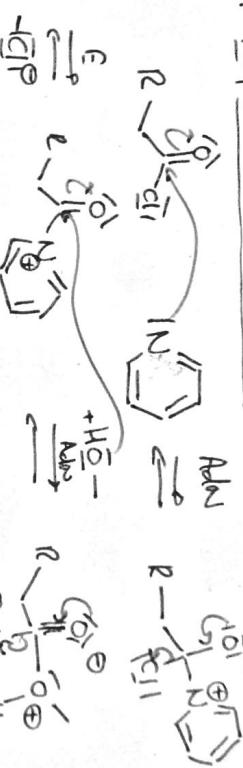
Le cyclopent-2-én-1-one est un mélange racémique car on ne peut isoler de la chiralité à partir de résultats achiraux

Exercice 6 : Synthèse de la chlorophénole

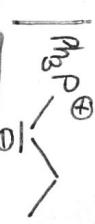
1. Formule de 6 :



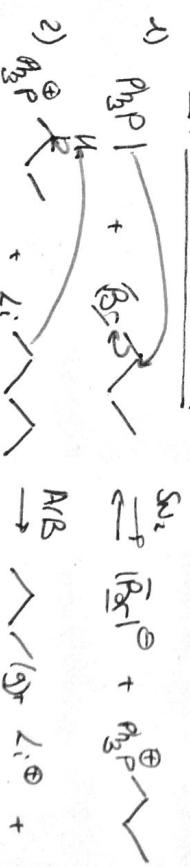
2. Proposition de mécanisme



3. Structure de 9.



Proposition de mécanisme



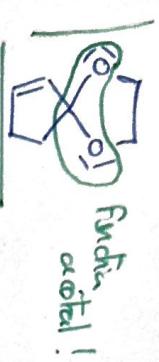
4) Il faut utiliser un solvant négatif, plutôt le thioné pour ne pas détruire le lithium.

(Oxydante = corps oxydant, mêm effet que Lemieux-Johnson)

S. Réaction de Wittig

Une dernière synthèse avec cyclisation intermédiaire:

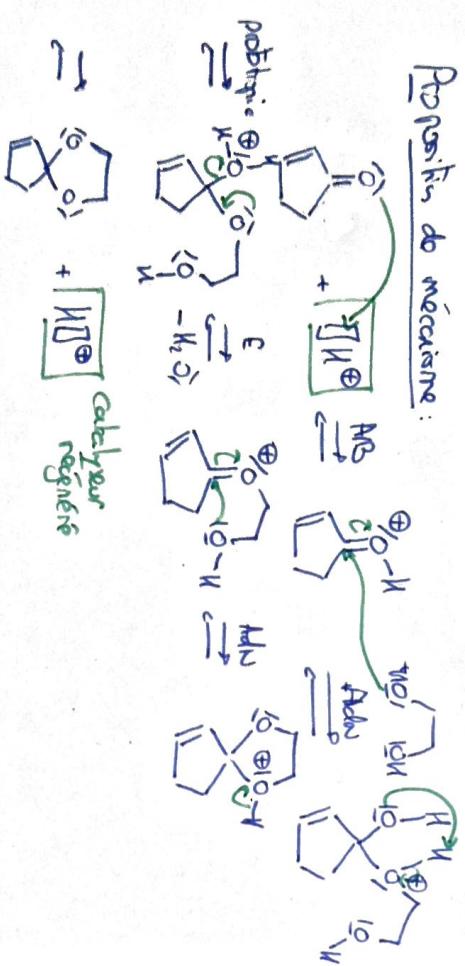
1. Structure de LO :



2. APTS:

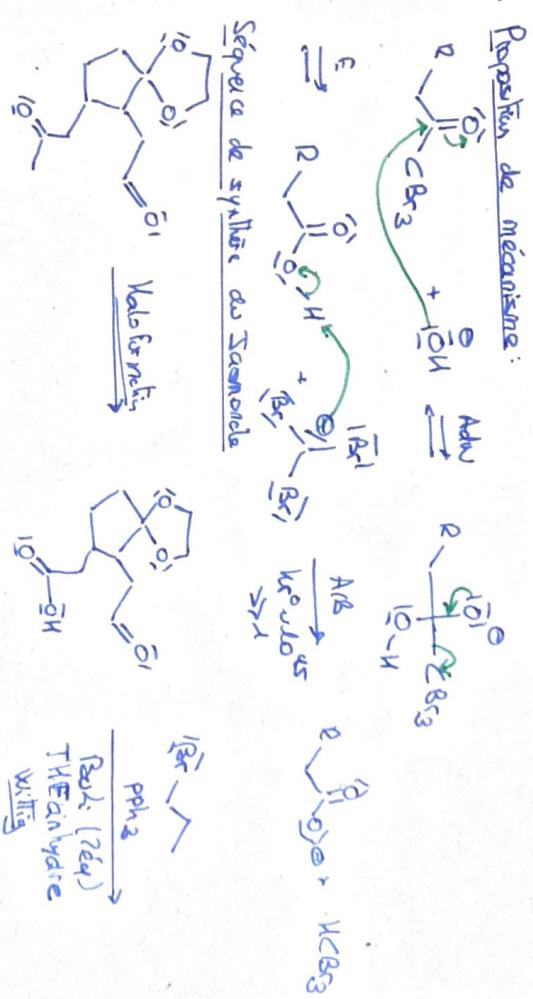
- acide fort
- solide
- soluble en milieu organique
- emploi comme catalyseur

Proposition du mécanisme:

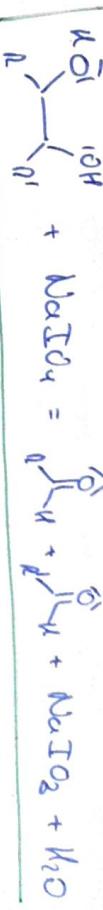


3.

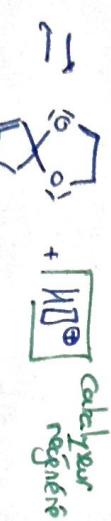
Séquence de synthèse du Taxanole



On peut proposer la périodate de sodium (NaIO_4)

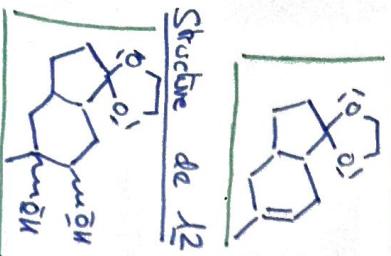


3. Structure de M :



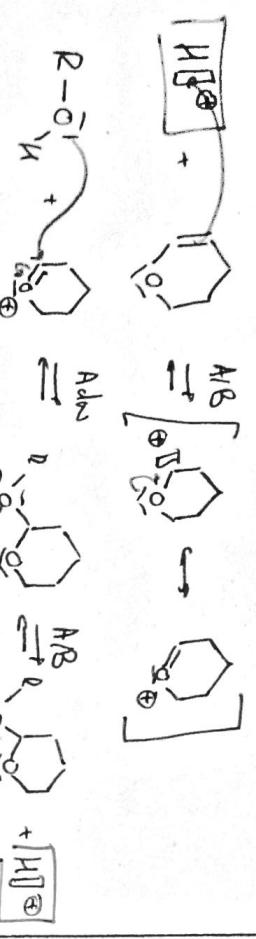
$\text{R}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{OAr}$ Il y a largage de l'eau dans le méthanol, la déprotection passe donc de toute C^+ priori. Si on mette deux étapes: Formation de l'ester méthyle puis déprotection

4. Structure de L :



I. Synthèse de l'acide ricinolique:

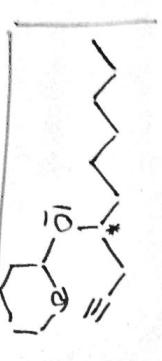
a. Proposition de mécanisme:



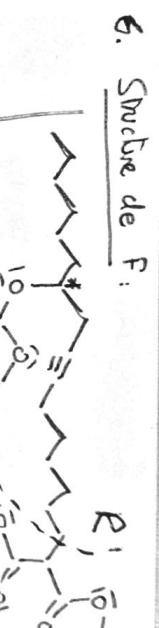
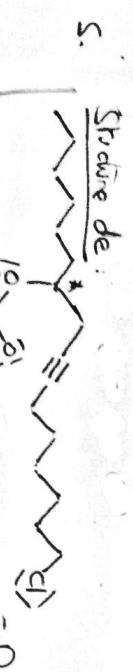
b. Réacteur possible:

Les réactifs sont quaternaires nucleis, selon le nom de Paster, les produits sont donc quaternaires inactifs

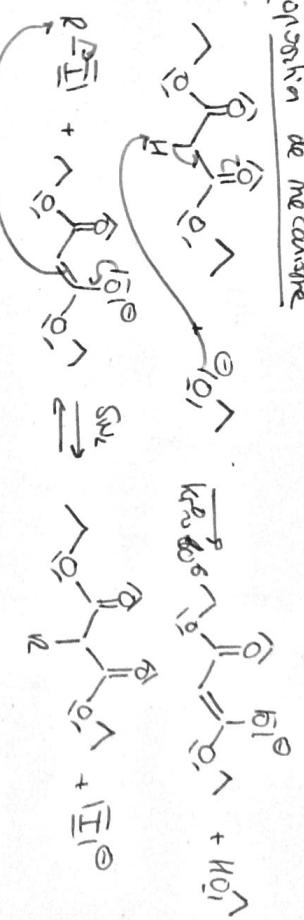
c. Structure de C:



4. I^{\ominus} est plus gros que C^{\ominus} , la liaison est donc plus polarisable \Rightarrow rend le réactif plus réactif (réactif plus réactif)



d. Propriétés de mécanisme

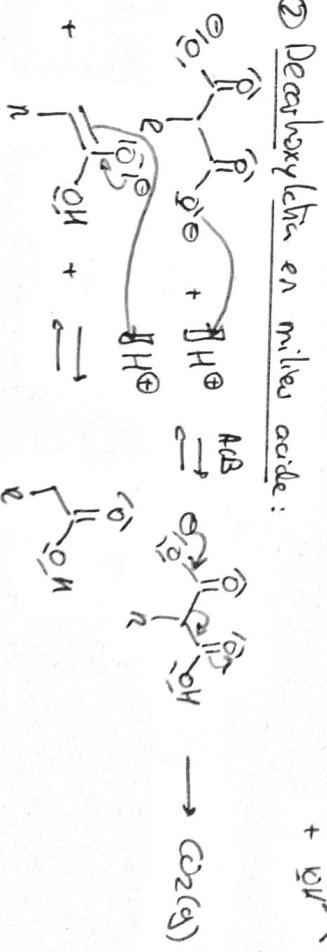
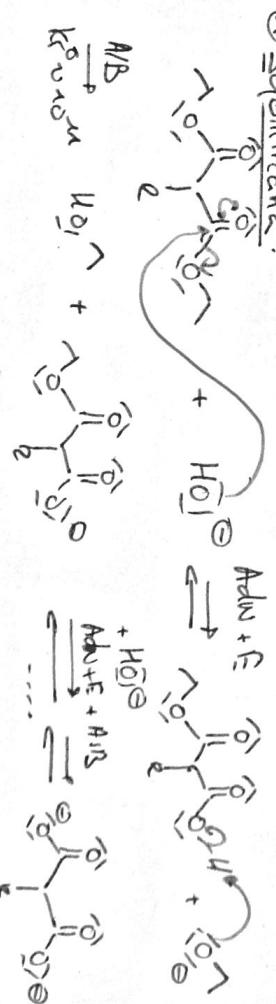


$$\eta_{\text{II}} = \frac{2\eta_{\text{C}} + 2 - \eta_{\text{H}}}{2}$$

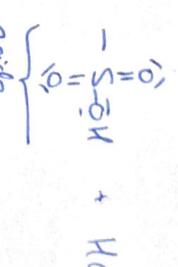
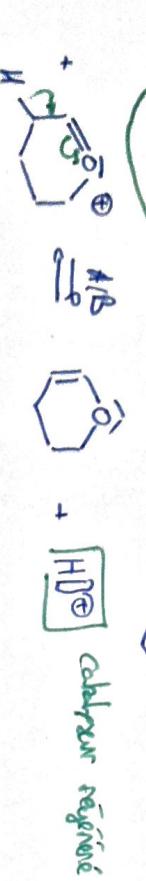
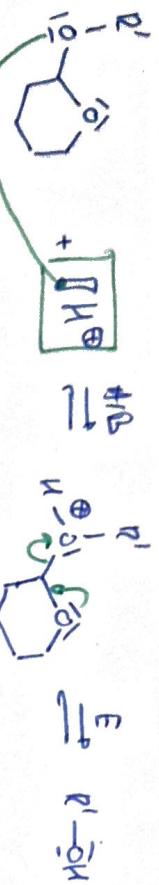
L'hydroxyde de sodium pourra marquer la saponification du diester

$$\eta_{\text{II}} = 2\eta_{\text{C}} + 2 - \eta_{\text{H}}$$

e. Structure de F:



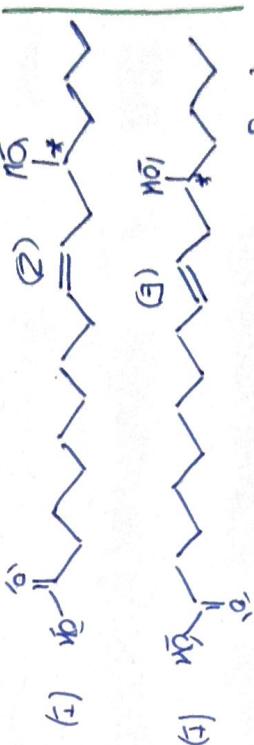
③ Dépolucidation de l'acétal en milieu acide:



Structure de G:

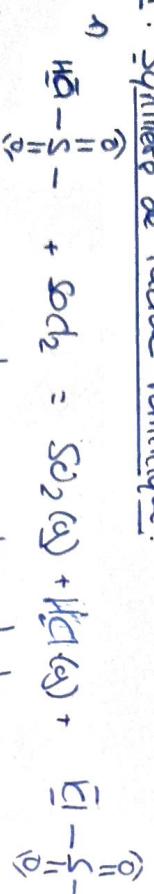


8. Après hydrogénéation:



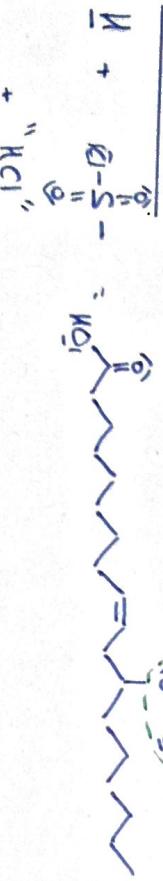
On obtient un mélange racémique de 2 diastéréoisomères
⇒ absence activité optique.

III. Synthèse de l'acide ruméique:



par analogie avec les alcols

Équation de réaction



Rg: Il y a de la triethylamine dans le milieu qui empêche à minima la polym.

2) Empêcher la formation de $\text{HCl}(g)$ ou captiver le produit. (tak une bax).

b) - Hydrolyser le chlore de mesyle restant qui a été placé à large excès (3 équivalents de H)



- Eliminer la bax restante par protonation, favoriser rompage en phase aqueuse lors de l'extraction liquide-liquide.

c) Extraction liquide-liquide : cherche ici à recueillir la phase organique

On a parage du composé organique, de par son affinité dans la phase organique.

Agiter etrouve plusieurs fois l'extraction des thiolates organiques à l'aide d'une emulsion à décailler, la majorité des autres espèces sont passées de par leur affinity à milieu aquatique.

d) Evaporateur rotatif pour faire une évaporation du solvant à base froide et bonne température

On a alors,

- gain énergétique
- gain de temps
- moins de risque d'endommager le produit de synthèse à haute température



e) Il est le réceptif lumineux

$$\eta = \frac{\eta_{\text{Produit}}}{\eta_{\text{réactif}}} = \frac{376}{298} = 0.935 \dots$$

$$\eta = 94\%$$

7)



perchlorate de potassium

On va réaliser une élimination bimoléculaire, formation de l'alcool thermodynamiquement le plus stable (Raïtsov)



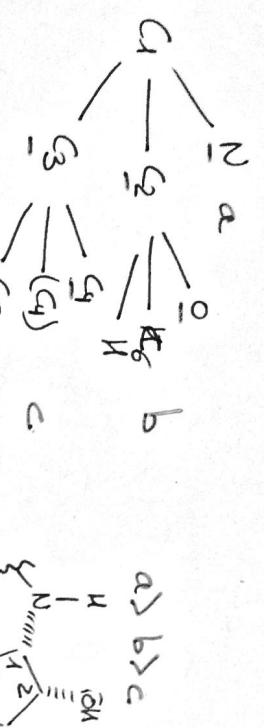
- 8) On peut envisager de se placer en condition acide froid (type H_2SO_4) à chaud ($\Delta \sim 220^\circ$) afin de réaliser une déshydratation de type E1 de l'alcool.
On va sûrement avoir une isomérisation Z/E de l'autre liaison.

Exercice 10

Y a Scarbones asymétriques, soit 2S, 3R stéréo-

-isomères possibles.

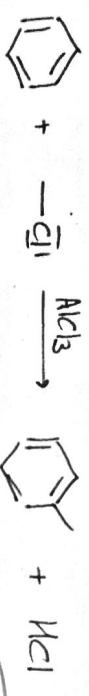
2. D'après les règles CIP,



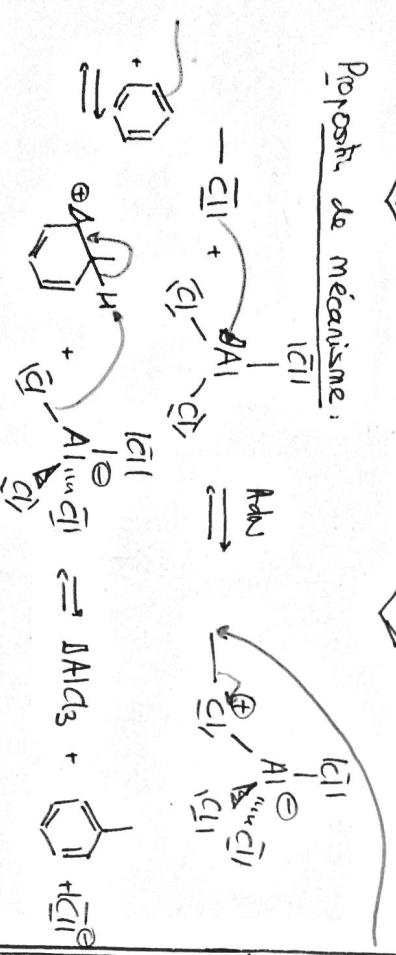
\Rightarrow C1 est (S)

Synthèse du système A:

1. Alkylation de Friedel-Crafts:



Proposition de mécanisme:

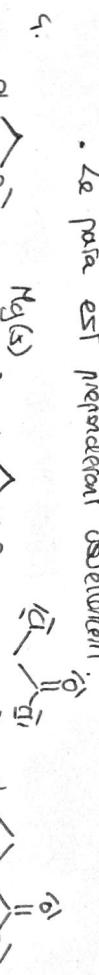
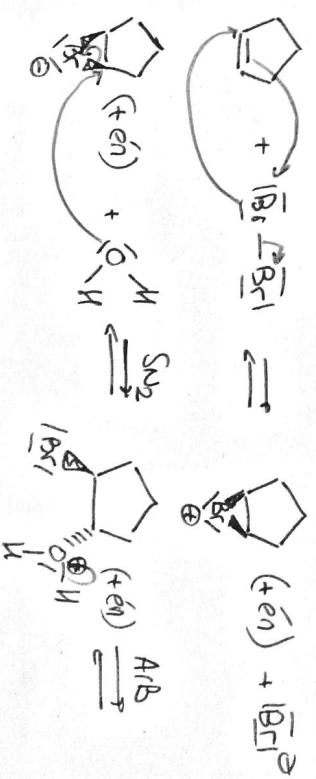


Système à 6e⁻ π \Rightarrow d'après la règle de Nickel,
le système est aromatique

2. a. Structure du produit:

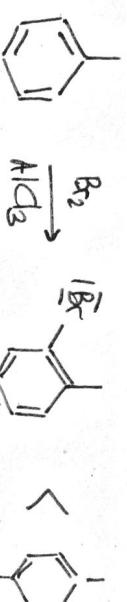


Proposition de Mécanisme



Synthèse du système B:

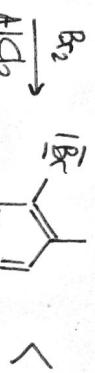
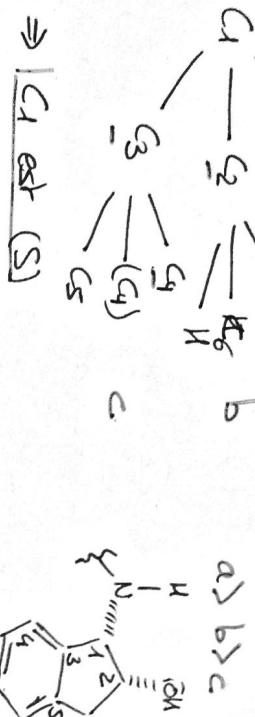
1. Structure de la pyridine:



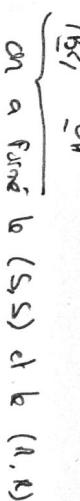
Ex.: On utilise plutôt FeBr₃ que AlCl₃ selon un chloro pourtant cadditionnel

• On peut avoir facilement le groupement en mèta et para à la fois

• Le para est prépondérant seulement

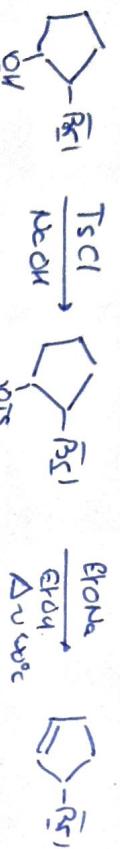
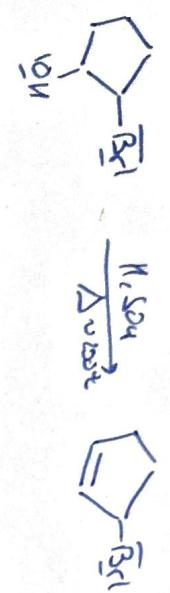


2. Spécie 1: Ph-CH₂Br
 - Spécie 2: Toluène
- Le bromé est électrophile, le nio du CH₂ est donc plus délocalisé

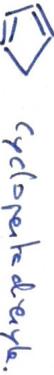


On obtient un mélange racémique \Rightarrow oligomère instatif.

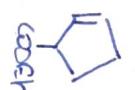
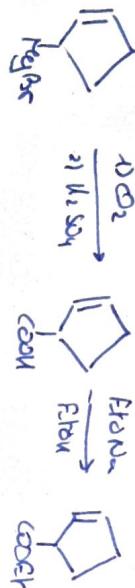
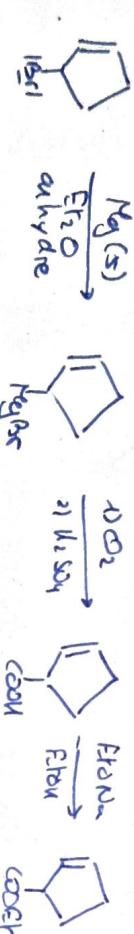
b. Conditions spéciales:



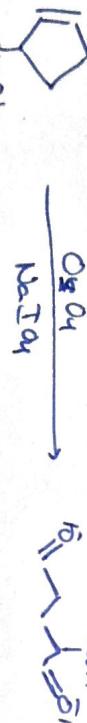
Pg: Si on laisse trop longtemps, risque de faire double élimination.



c) Réaction de Schénck:

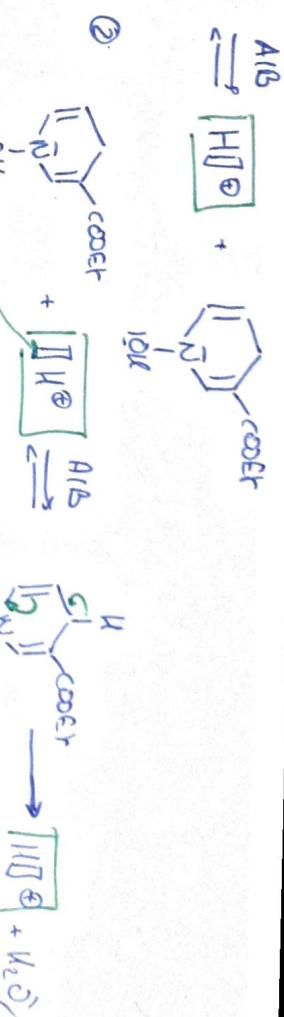
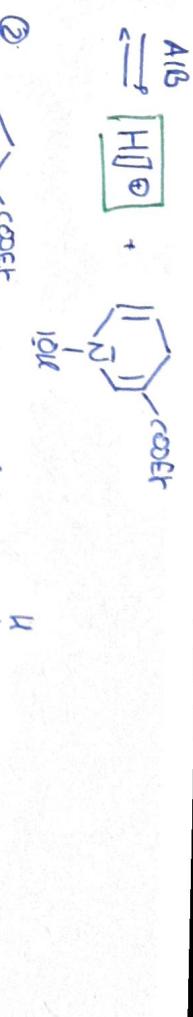
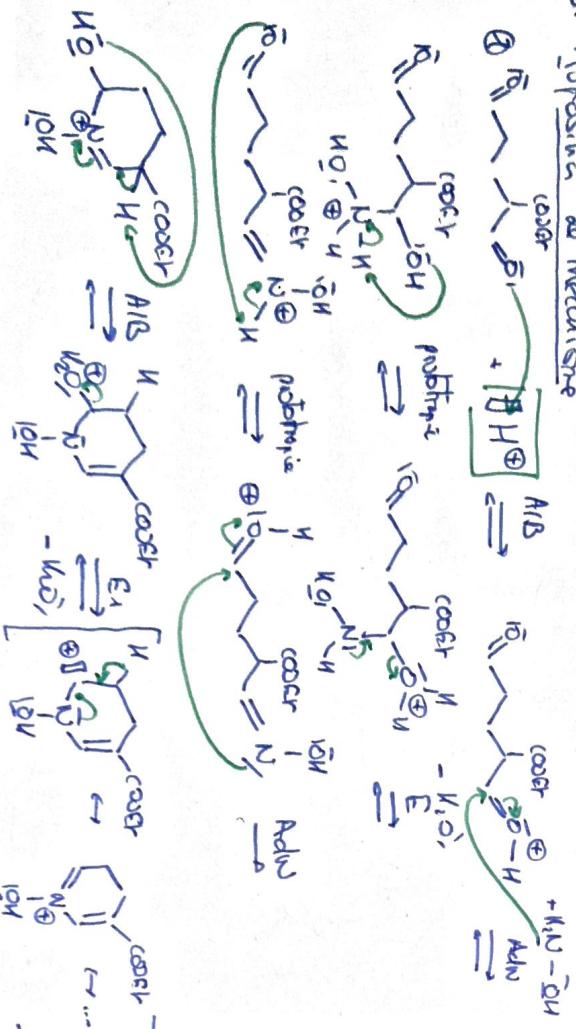


d. Conditions spéciales: Coupe oxydante



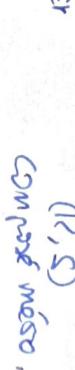
Couper

3. Proposition du mécanisme



Synthèse du synthon C:

1.



2. a. Il faut utiliser le (-) hanté pour former:



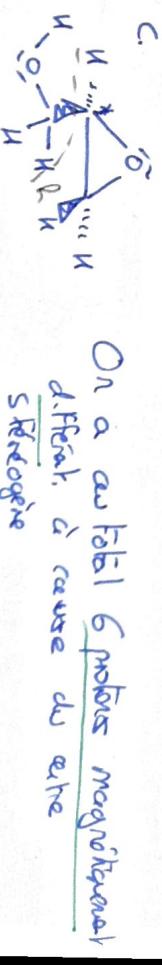
selon le modèle de Sharpless

$x_R = 0.57$

$x_S = 0.02$

b. On a: $\begin{cases} x_R + x_S = 1 \\ x_R - x_S = 0.54 \end{cases}$

x : fraction molaire

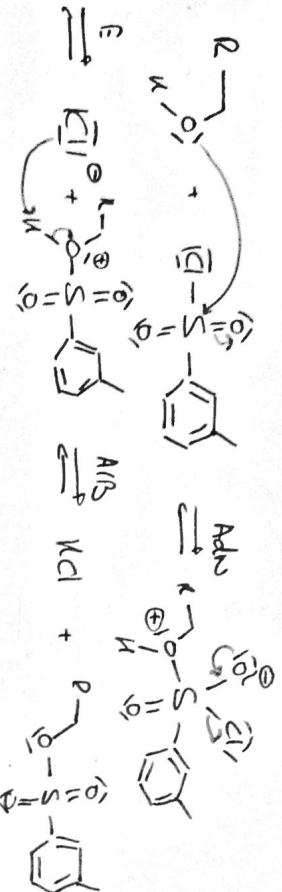


On a au total 6 protons magnétiques

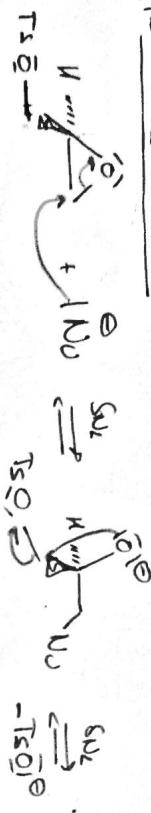
d'Héat, à cause du eure stéréogène



Proposition de mécanisme:



Proposition de mécanisme:

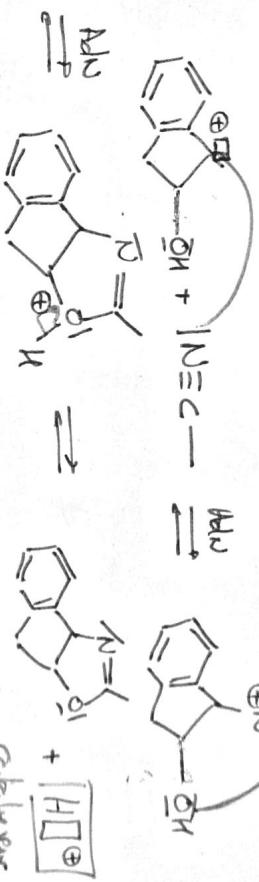


3. a. Structure de 1S:

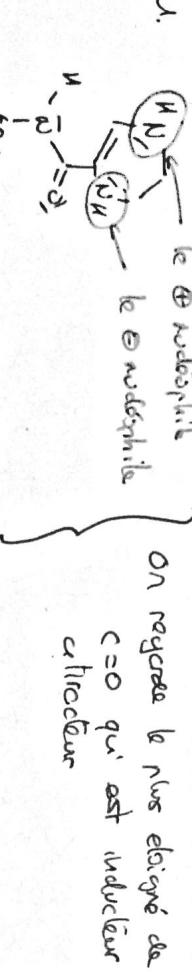


Le carbocation se forme en position benzylique du cycle aromatique.

b. Proposition de Mécanisme:



Synthèse du synthon D:



(cas)

On doit alors faire réagir H^+ avec I^2

2.a. Ni(3)/Al(C₂H₅)₃ nikel de Raney.
Formation diastéréoselective des composés syn.

b. Non, on obtiendra aussi l'énantiomère de D

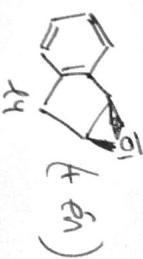
Synthèse du synthon E:

1. Le cycle de gauche est -plan
-conjugaison $\pi/\sigma/\pi/\sigma/\pi/\sigma$

- $\text{C}_6\text{H}_4+\text{C}_6\text{H}_4-$

selon la règle d'Hückel, ce composé est aromatique.

2. Passage de R₃ à M:



Pg: H^+ est régulière de son emploi
sur l'aktivité de l'oxyde lors du passage de 14 \rightarrow 15

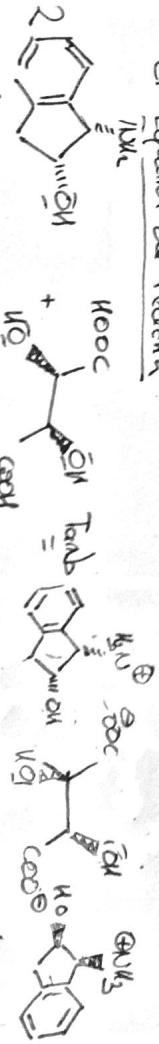
4.a. On peut les séparer par:

- résolution chilale
- chromatographie sur colonne à phase stationnaire diluée
- ...

b. Il faut utiliser un échanisseur pur Pr_2O ou SS pour former un diastéréoisomère avec D.

Ces deux diastéréoisomères auront des propriétés physico-chimiques différentes permettant de les séparer.

c. Équation du réaction:



Il est possible d'obtenir D par cette technique.

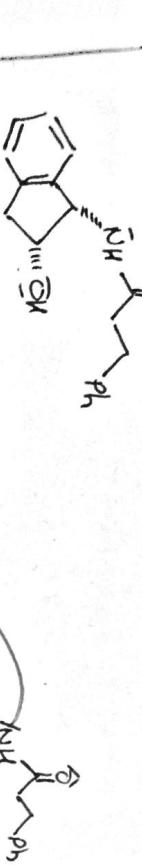
cela dépendra de la quantité d'acide technique.

Il n'y a pas de spécificité sur les conditions de l'hydrolyse, si on chauffe un formate à 100°C.

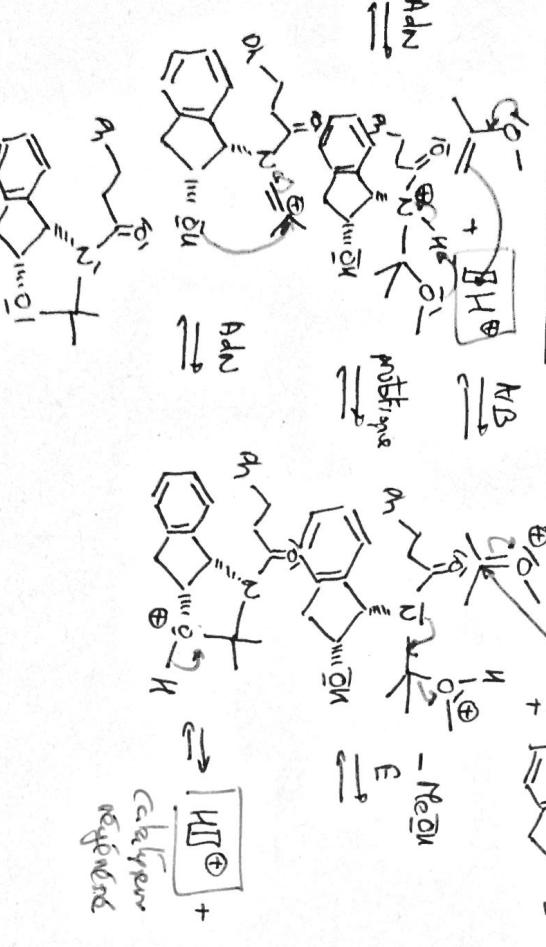
Usuellement, on préfère former des sels lors des réactions car il est simple de les séparer au stade de l'industrie.

1. L'amme est plus nucléophile que l'oxygène.

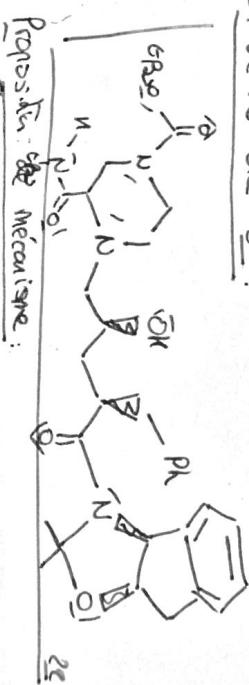
Structure de I^+ :



2. Propriétés de mécanisme:

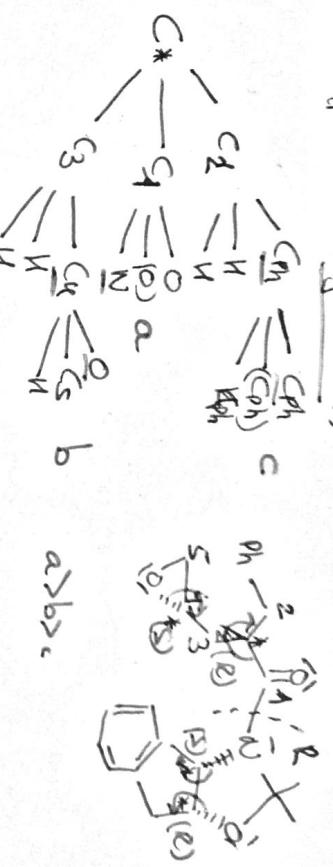


4. Structure de II^+ :



De même pour les autres.

NB: Ne justifier qu'une seule fois par rapport.



3.a.II faut utiliser une base forte pour déprotonner α et β de l'amide ($\text{pK}_a \approx 20$) soit LiAlD_4 ou BuLi .

Le tosylate sortant est un acide fort ($\text{pK}_a = -0.5$), il ne permet pas de régénérer la base \Rightarrow proportion stochiométrique.

- Il s'agit d'une connate l'hydrogène dans un milieu acide.
- On passe de $\frac{23}{23}$ ° indicatrice par substitution nucléophile d'iodure à (chlorure ou iodure benzylique, nucleophile rencontré)