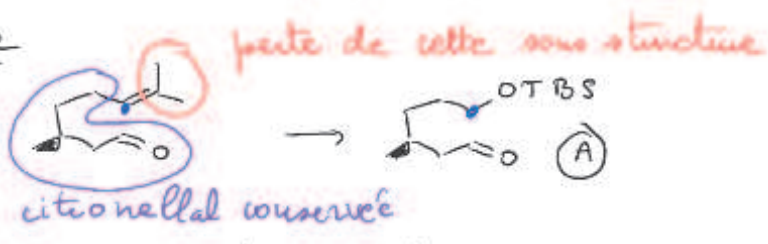


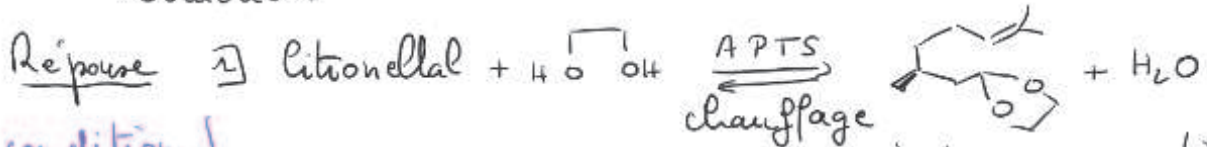
Stratégie de synthèse

1) molécule (A)



Idee . Réaliser une coupure de Lemieux-Johnson .

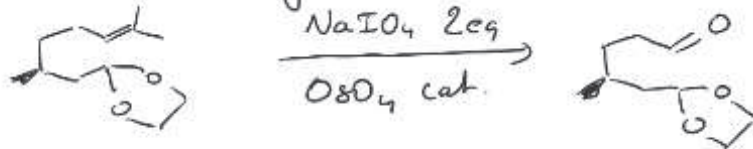
- Le carbone "bleu" se trouve alors sous forme d'aldéhyde qui doit être réduit.
- L'aldéhyde du citronellal doit être protégé lors de cette réduction.



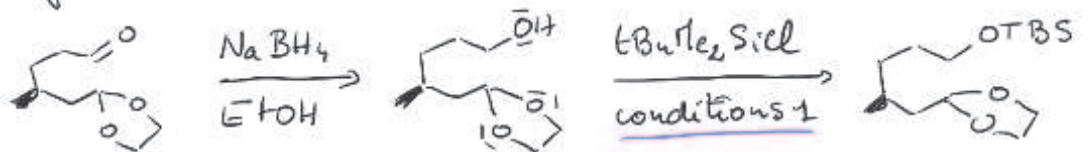
conditions 2

La réaction est rendue quantitative par distillation hétéroaéotrope eau/toluène dans un décanteur Dean-Stark.

2) coupure de Lemieux-Johnson



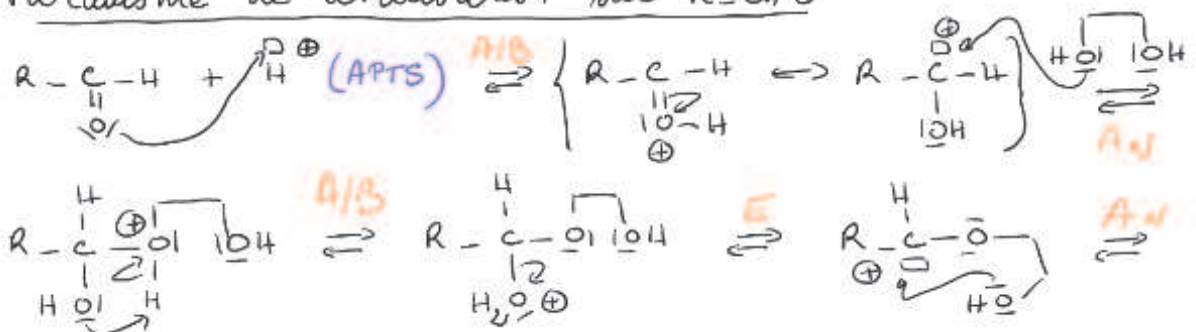
3) Réduction de l'aldéhyde puis protection de l'alcool formé.

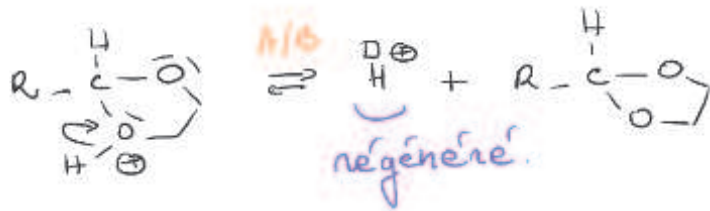


4) Déprotection de l'éther par hydrolyse acide à chaud → chauffage au reflux, H_2O , H_2SO_4 .

On obtient (A).

2) Mécanisme de cétylation sur $R-CHO$





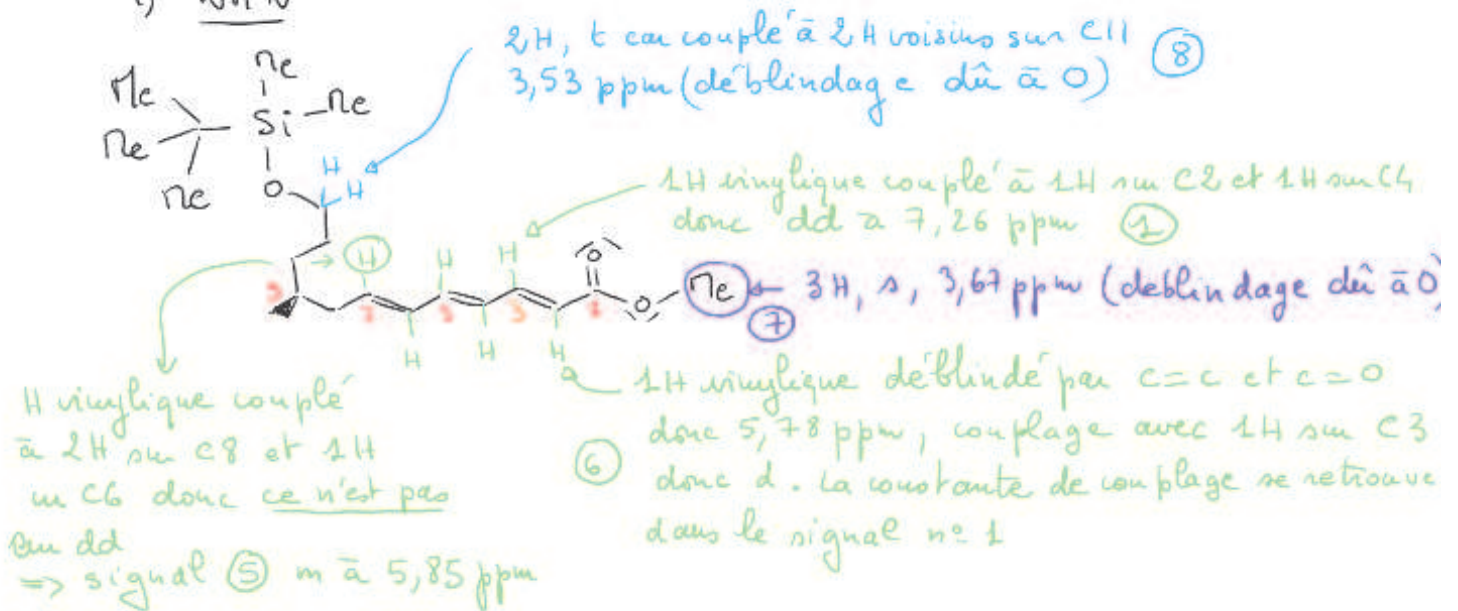
Dean-Stark voir question 1).

Synthèse de G

3) (A) → (B) n'appartient à une réaction de Wittig.

la liaison C=C créée peut être Z ou E. (B) est donc obtenu sous forme de deux diastéréoisomères.

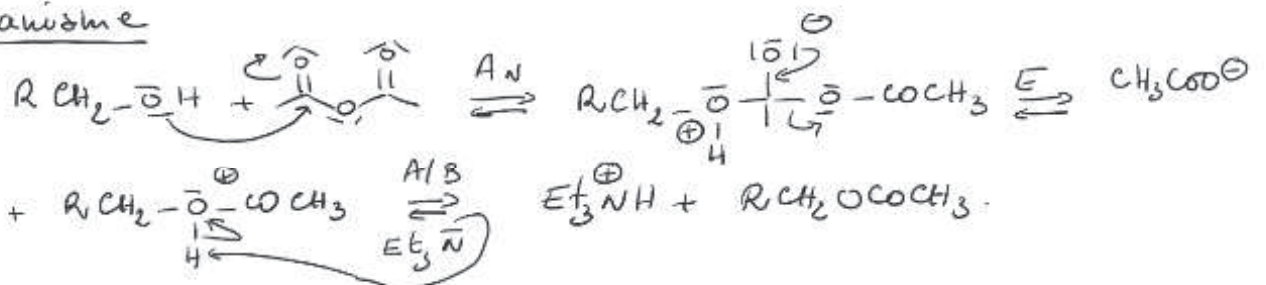
4) R1N



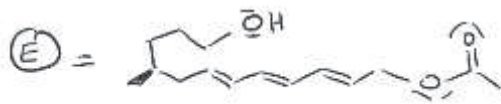
5) les spectres IR de (B) et (C) montrent que la fonction ester est réduite en alcool (bande O-H à 3356 cm⁻¹). (C) =

6) Formation de (D) (D) =
L'alcool primaire noté RCH₂OH a été estérifié.

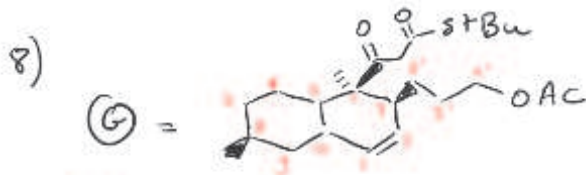
mécanisme



7) (E) résulte de la déprotection du groupe silylé.



le groupe TBS sert à protéger l'alcool
 * d'une réaction acido-basique avec LiH/DMS
 * = estérification avec Ac₂O.



En effet : ④ : C4 > (C3, C5) > Me

~ C3 = (C2, C'2, H) avec C2 = (C1, C, H) et C'2 = (C'3, C, H)
 C5 = (C6, C10, H) = C6 = (C7, H, H) et C10 = (C1, C5, H)
 donc C3 > C5.

au final C4 = C0 > C3 > C5 > Me et C4 est R

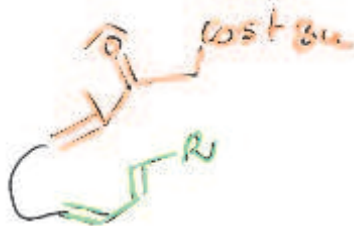
③ : C4 > (C2, C'2) > H

~ C2 = (C1, C, H) avec C1 = (C10, C, H) et C10 = (C5, C9, H)
 C'2 = (C'3, C, H) = C'3 = (C'4, C, H) et C'4 = (O, H, H)

donc C'4 > C10 => C'3 > C1 => C'2 > C2

=> C3 = C4 > C'2 > C2 > H et C3 est R

9) ⑥ est formé par réaction de Diels-Alder intramoléculaire
 entre un dienophile pauvre en électrons
 et un diène riche

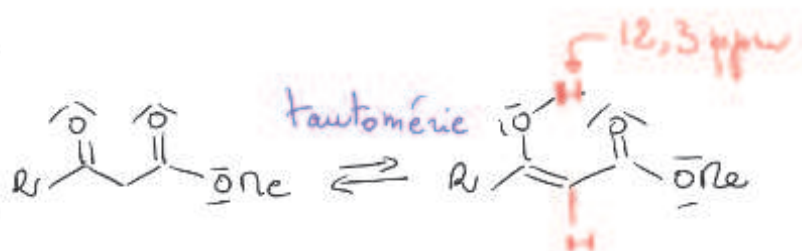


BF₃ est un catalyseur électrophile
 qui apparait le dienophile en
 formant un adduit de Lewis avec

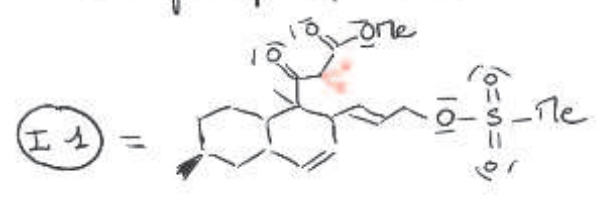
Complexe du palladium.

10) β-cétoester ①

Notons ① sous la forme

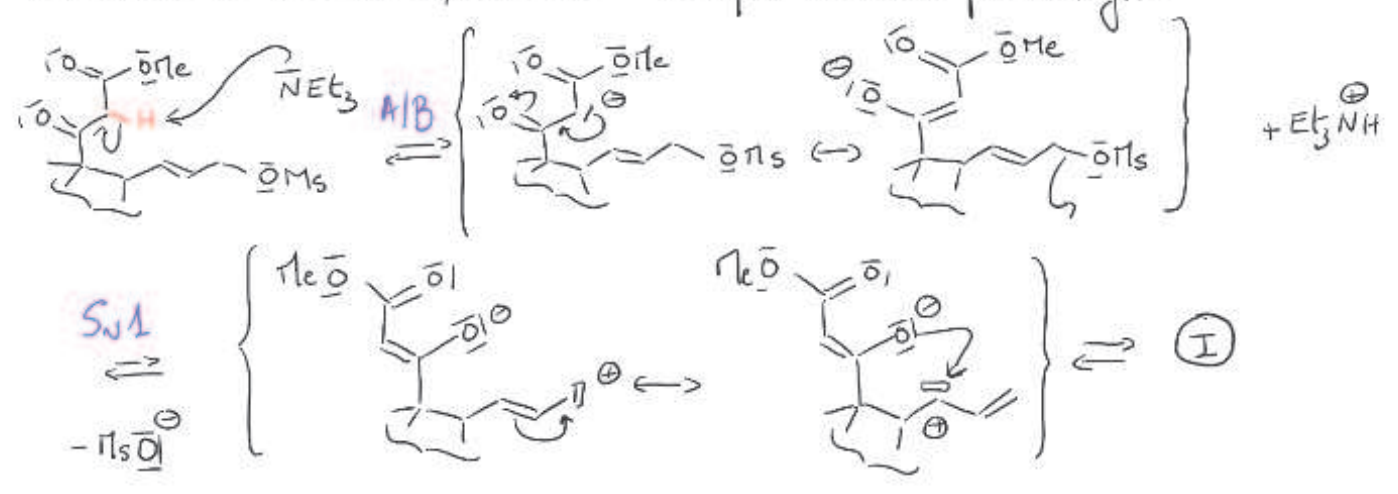


11) L'action de $Me-SO_2-Cl$ sur $R-OH$ conduit à un ester d'acide sulfurique $Me-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-R$ qui présente un bon groupe partant $MeSO_3^-$.



12) Passage (I1) → (I)

(I1) présente des H en α de $C=O$ relativement acide (en rouge ci-dessus). L'excès de NEt_3 permet de former l'ion énolate nucléophile qui va réaliser une S_N1 , le milieu basique n'étant pas très fort.



- 13) Cycle catalytique
- Etape 1 : ajout de ligand
 - Etape 2 : S_N
 - Etape 4 : perte de ligand

14) Complexe X^+

La configuration électronique de X^+ est $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2$
 On voit que ψ_1, ψ_2, ψ_4 sont liantes et ψ_3 antiliante.
 On voit aussi que ψ_1 et ψ_3 sont formées à partir de mêmes orbitales fragments.
 ψ_2 et ψ_4 sont donc responsables de la stabilité de X^+ .

ψ_2 provient de l'interaction entre d_{xy} et π_3 .

$\psi_4 = = = d_{xz}$ et π_2 .

15) Dans l'étape 3, le ligand C_6H_5^- est électrophile puisqu'il réagit avec Nu^\ominus .

Nu^\ominus riche en électrons va interagir avec ψ_5 (la BV de X^+).

ψ_5 a une énergie plus basse que π_3 . X^+ est plus électrophile que C_6H_5^- .

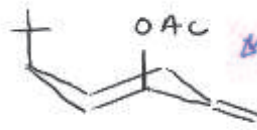
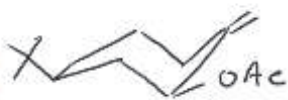
16) Régiosélectivité

ψ_5 est une OI développée sur l'allylure, elle-même développée sur les atomes extrêmes du ligand d'où la liaison formée $\text{C}-\text{Nu}$.

17) Document 1

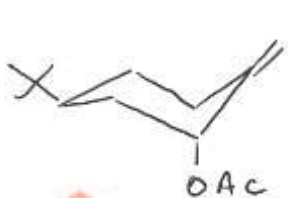
L'étape 2 consiste en une Substitution de $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$.

exemple 1



conformation qui n'existe pas car le groupe tBu est trop volumineux pour se placer en position équatoriale.

on observe que cette conformation n'est pas réactive; on en déduit que le groupe OAc doit être en position axiale pour être substitué (analogie avec $\text{S}_\text{N}2$).



conformation qui n'existe pas.

conformation réactive; le complexe X^+ se forme puis réagit avec l'ion cholate; cela confirme que OAc doit être en position axiale.

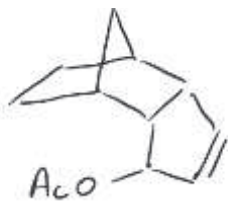
exemple 2

face endo encombrée



face exo moins encombrée

PdL_2 ne peut pas s'approcher en ANTI de OAc



PdL_2 peut s'approcher en ANTI de OAc

L'étape 2 est stéréospécifique ANTI.

18) Document 2

les résultats montrent que l'étape 3 est régiosélective (A/B = 92/8) et stéréospécifique ANTI.

globalement, les deux étapes (n=2 et n=3) sont donc SYN.

