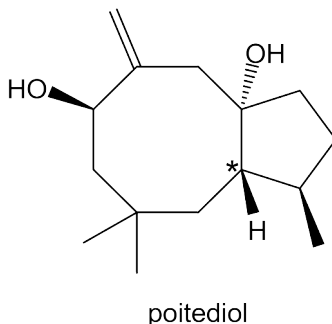


**TD Préparation DS5
CHIMIE ORGANIQUE**

Problème : Synthèse du poitediol

Ce problème porte sur le début d'une synthèse du poitediol, rapportée dans un article de R.C. Gadwood et de son équipe, publiée en 1984 :



1. À propos du poitediol

1.1. Quelle est la formule brute du poitediol ?

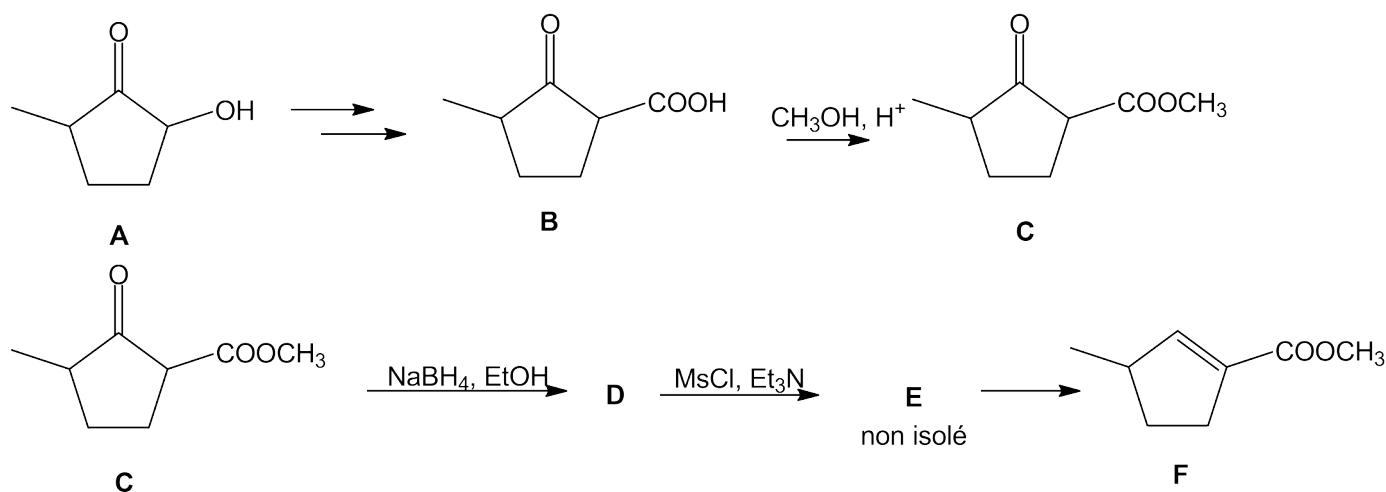
1.2. En déduire son nombre d'insaturations et vérifier la cohérence de ce résultat avec la structure du poitediol.

1.3. Quelles sont les fonctions présentes dans le poitediol ?

1.4. Combien de stéréoisomères présente le poitediol ? Représenter l'énantiomère du poitediol.

1.5. Indiquer, en le justifiant, le stéréodescripteur du carbone noté *.

Le début de la synthèse est la suivante :



2. Préparation de B.

Proposer une suite réactionnelle, en plusieurs étapes, permettant de synthétiser **B** à partir de **A**. Argumenter sur le choix et l'intérêt des différentes étapes (10-15 lignes).

L'acide carboxylique **B** est ensuite converti en ester **C**.

3. Formation de **D**

3.1. Donner la structure du produit **D**, de formule brute $C_8H_{14}O_3$.

3.2. Pourquoi n'aurait-on pas pu utiliser $LiAlH_4$, qui est un réducteur puissant ?

3.3. Écrire le mécanisme d'obtention de **D**.

3.4. Indiquer l'intérêt du passage par l'ester **C**. Préciser ce qu'il se produirait si l'étape $B \rightarrow C$ n'était pas réalisée et donc si **B** était mis dans les conditions de réaction de **C**.

4. Formation de **F**

4.1. Donner la structure du produit **E** intermédiaire qui n'est pas isolé et donner la formule semi-développée du chlorure de mésyle $MsCl$.

4.2. Quel est l'intérêt de la formation de **E** ?

4.3. Quels sont les rôles de la triéthylamine Et_3N ?

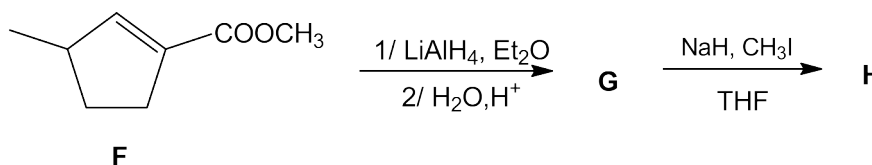
4.4. Préciser la nature de la transformation $E \rightarrow F$ et justifier sa régiosélectivité. Représenter l'autre produit susceptible d'être formé, noté **F'**.

4.5. La vitesse de la réaction $E \rightarrow F$ dépend de la concentration en triéthylamine Et_3N . En déduire la nature du mécanisme limite puis l'écrire.

4.6. Expliquer comment il est possible de distinguer les deux produits **F** et **F'** à l'aide de leur spectre infrarouge.

5. Formation de **H**

Le produit **F**, traité par $LiAlH_4$, donne un alcool primaire **G** après hydrolyse. L'alcool **G**, traité par l'hydrure de sodium en présence d'iodure de méthyle dans le THF, donne ensuite le produit **H**.



5.1. Donner la structure des produits **G** et **H**.

5.2. Comment se nomme la réaction de passage de **G** à **H** ?

5.3. Quel est l'intérêt de l'utilisation de NaH ?

5.4. Écrire le mécanisme de formation de **H** à partir de **G** en justifiant le mécanisme limite adopté.

6. Formation de I

Le produit **H**, traité dans les conditions de la réaction de Lemieux-Johnson, fournit **I**.
I est le 6-méthoxy-2-méthyl-5-oxohexanal.

6.1. Représenter la formule topologique de **I**.

Le spectre RMN ^1H de **I** est réalisé à 600 MHz, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

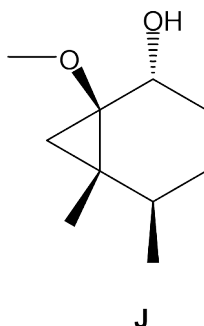
proton	déplacement chimique δ (ppm)	intégration	multiplicité
a	9,66	1	doublet
b	4,17	2	singulet
c	3,20	3	singulet
d	2,50	1	multiplet
e	2,43	2	triplet
f	1,73	2	multiplet
g	1,10	3	doublet

6.2. Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H aux protons de **I**.

6.3. Donner en le justifiant l'allure du signal f, les constantes de couplage étant égales.

7. Formation de K

I est converti en plusieurs étapes en **J**. Le produit **J**, traité par le réactif de Sarett (CrO_3 dans la pyridine), donne le composé **K**.



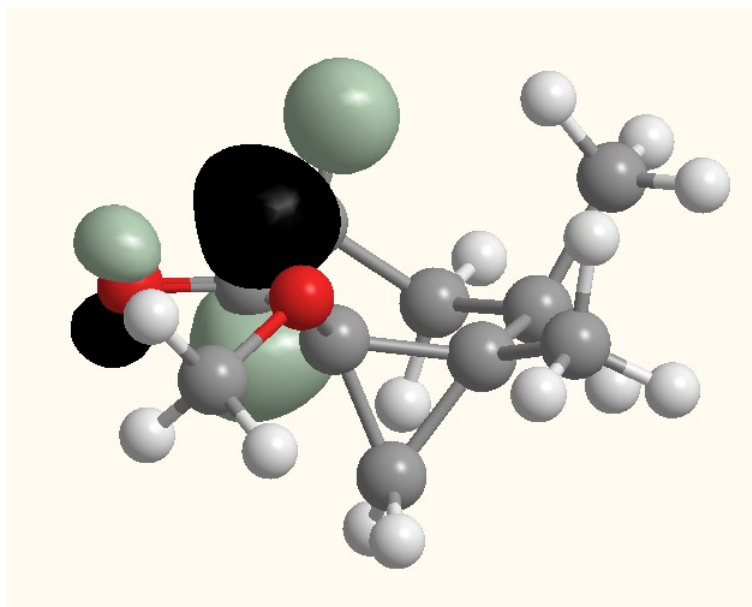
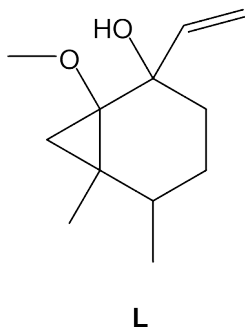
7.1. Donner la formule du produit **K**.

7.2. Quelle est la nature de la réaction subit par **J**? Le justifier par le calcul des nombres d'oxydation appropriés.

7.3. Écrire l'équation bilan équilibrée de la réaction (le chrome est récupéré sous la forme de H_2CrO_3).

8. Formation de L

K est ensuite converti en **L** (la stéréochimie des carbones asymétriques est volontairement non précisée).



8.1. Proposer une suite réactionnelle permettant de former **L** à partir de **K**.

8.2. Écrire le mécanisme de formation de **L**.

8.3. Sous combien de stéréoisomères **L** peut-il être obtenu ? Les dessiner en représentation de Cram. Quelle relation de stéréochimie lie ces composés ?

On donne une représentation tridimensionnelle de l'orbitale BV de **K**.

8.4. En discutant de la direction d'approche du nucléophile, en déduire le produit majoritairement obtenu et qualifier cette réaction en terme de sélectivité.

Données :

$$pK_a(\text{R-COOH/R-COO}^-) \approx 4-5$$

$$pK_a(\text{H}_2/\text{H}^-) = 35$$

Spectroscopie infrarouge :

liaison	nature	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	moyenne
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	forte
C=O (ester)	Élongation	1735-1750	forte
C=O (ester conjugué)	Élongation	1715-1730	forte
C=C	Élongation	1620-1690	moyenne

C_{tri} : C trigonal ; C_{tet} : C tétraédrique