

TD Préparation DS5 – CORRECTION
CHIMIE ORGANIQUE

Correction Problème : Synthèse du poitediol

1.1.

Poitediol : $C_{15}H_{26}O_2$

1.2.

$$n = ((2 \times n_C + 2) - n_H) / 2$$

$$n = 3$$

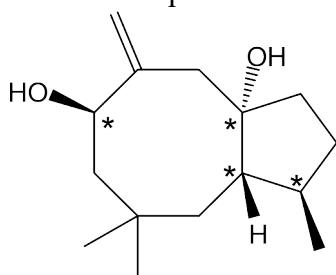
La molécule possède donc 3 insaturations qui correspondent aux deux cycles et à la double liaison.

1.3.

Elle possède deux fonctions **alcools** et une fonction **alcène**.

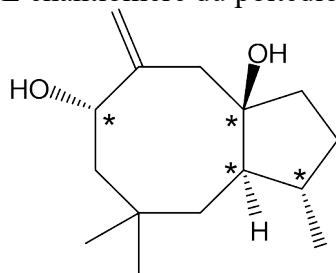
1.4.

La molécule possède 4 carbones asymétriques (notés *).



Donc en absence de tout plan de symétrie et de carbones asymétriques liés, la molécule présente $2^4 = 16$ stéréoisomères.

L'énantiomère du poitediol a tous ses C^* inversés :



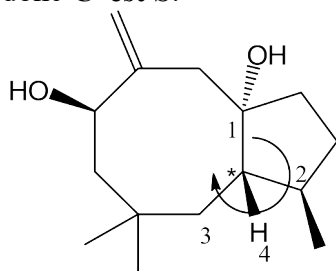
1.5.

L'ordre de priorité CIP est le suivant :



sens horaire mais H en avant

donc C^* est S.

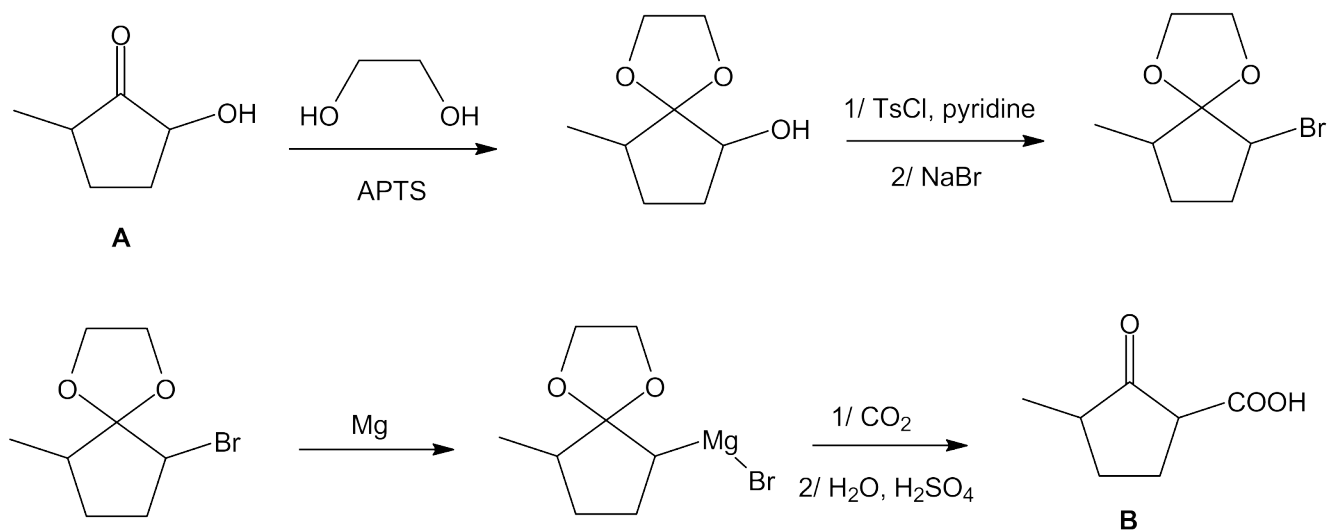


2.

Il faut introduire $-\text{COOH}$, cela est possible par l'action d'un organomagnésien sur CO_2 .

Il faut donc convertir $-\text{OH}$ en $-\text{Br}$ puis faire le magnésien.

Cependant, la fonction cétone n'est pas compatible avec l'organomagnésien, il est donc nécessaire de la protéger sous forme d'acétal.



1^{re} étape : protection de la fonction cétone en acétal

2^e étape : conversion de l'alcool en dérivé bromé. L'utilisation de HBr risque de déprotéger l'acétal.

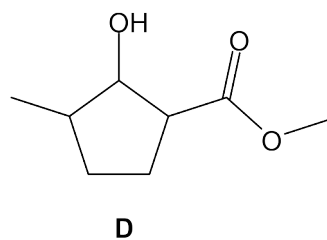
On choisit donc une voie plus douce.

3^e étape : formation de l'organomagnésien

4^e étape : réaction sur CO_2 , puis hydrolyse acide afin de former l'acide carboxylique et de déprotéger en même temps l'acétal.

3.1.

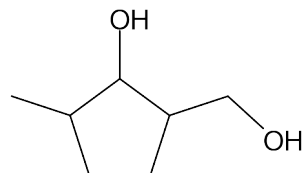
On réduit la cétone en alcool.



3.2.

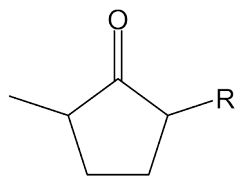
LiAlH_4 est un réducteur plus puissant qui réduirait aussi la fonction ester, ce qui n'est pas souhaité.

On obtiendrait :

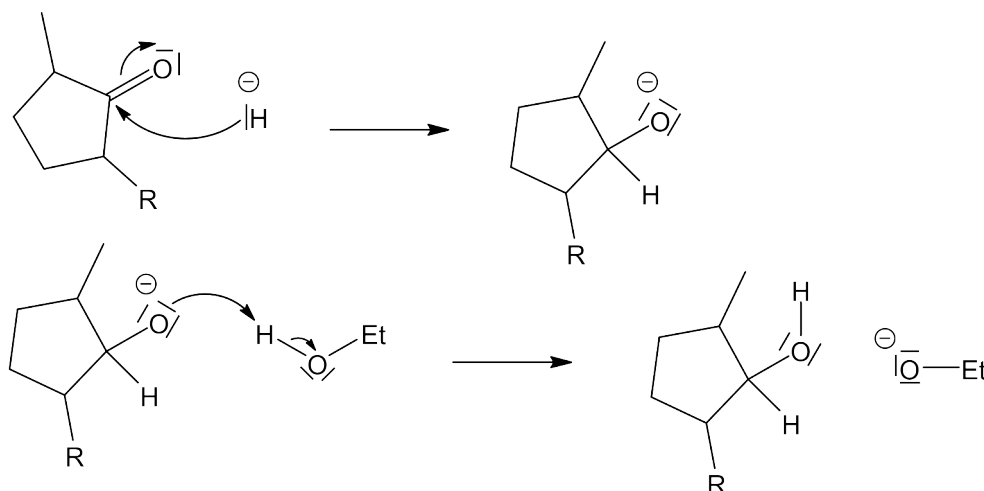


3.3.

En notant **C** :



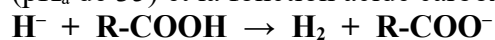
NaBH_4 est un donneur d'hydrure H^- .



3.4.

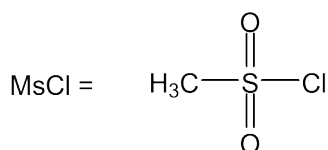
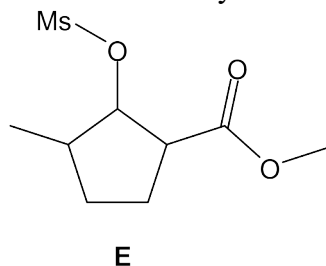
Le passage à l'ester consiste une **protection de la fonction acide carboxylique**.

Directement sur **B**, l'action de NaBH_4 donnerait une **réaction acide base** totale entre les ions hydrides (pK_a de 35) et la fonction acide carboxylation (pK_a 4-5).



4.1.

On forme le mésylate :



4.2.

On convertit $-\text{OH}$ en $-\text{OMs}$ qui est en **bien meilleur nucléofuge**.

4.3.

La triéthylamine a un triple rôle :

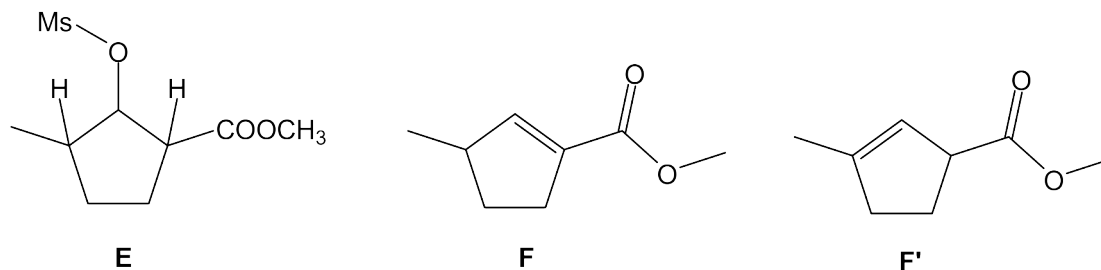
- elle **évite la formation de HCl** en captant H^+
- elle sert de **solvant**
- elle joue le rôle de **base dans l'élimination E** \rightarrow **F**.

4.4.

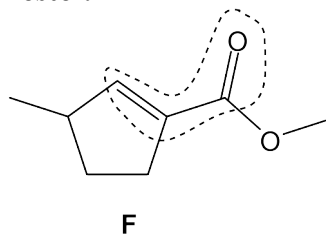
La transformation $E \rightarrow F$ est une **élimination**.

Elle suit la **règle de Zaitsev** : l'alcène majoritaire est le plus stable.

On pourrait former avec les deux H en β :

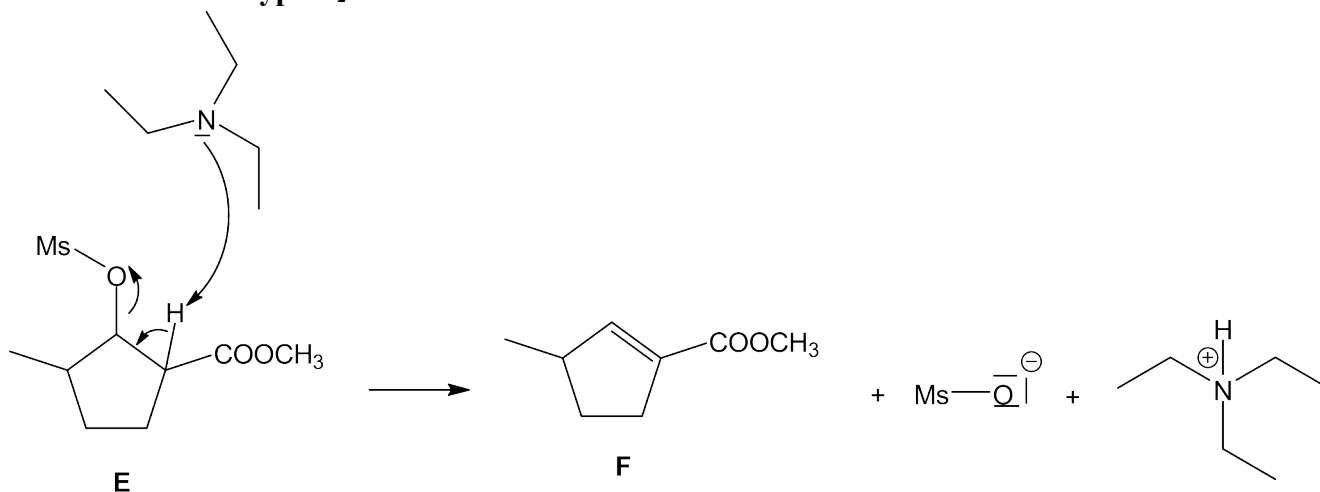


F est plus stable (donc majoritaire) car la double liaison $C=C$ formée est conjuguée avec la $C=O$ de l'ester.

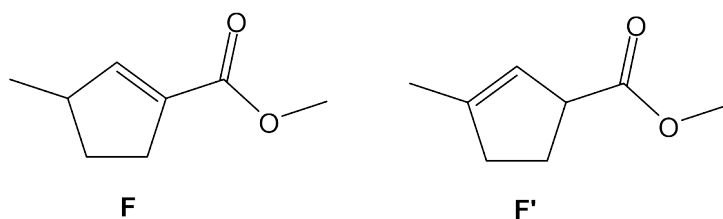


4.5.

La réaction $E \rightarrow F$ est une élimination. si sa vitesse dépend de la concentration de la base alors le mécanisme est de type E_2 .



4.6.

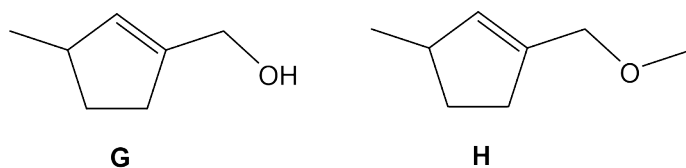


En **spectroscopie IR**, il est possible de distinguer **F** de **F'** en s'intéressant à la **vibration d'élongation $C=O$** .

Dans **F'**, c'est un **ester**, elle doit sortir entre $1735-1750\text{ cm}^{-1}$.

Dans **F**, c'est un **ester conjugué**, elle doit être abaissée et sortir entre $1715-1730\text{ cm}^{-1}$.

5.1.



5.2.

C'est la réaction de Williamson.

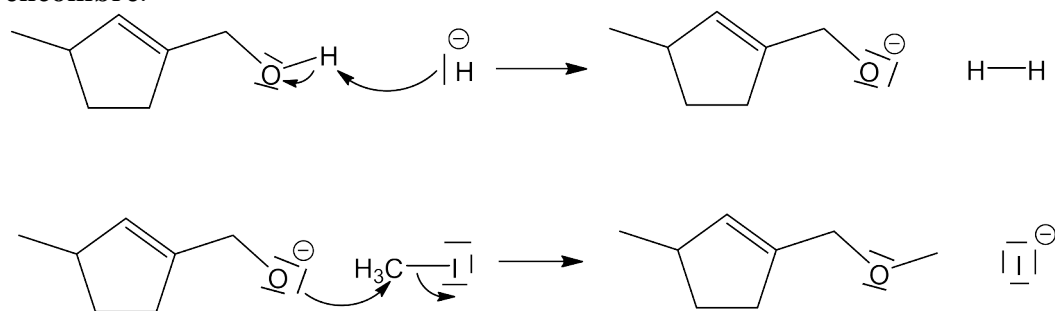
5.3.

L'ion hydruure (H^-) permet de déprotoner l'alcool pour **former l'alcoolate meilleur nucléophile**.

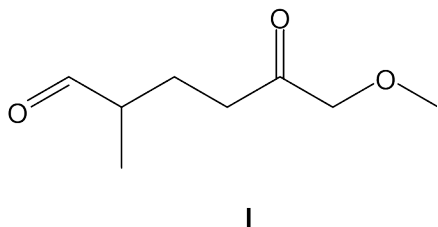
5.4.

On réalise une substitution nucléophile.

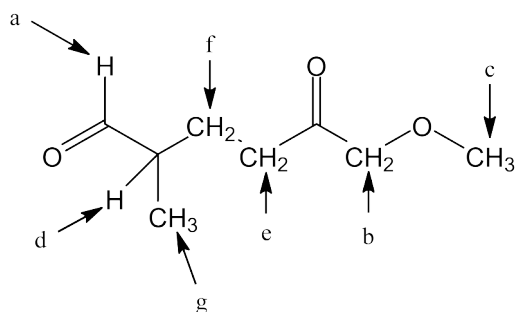
Elle est de type $\text{S}_{\text{N}}2$ car $\text{CH}_3\text{-I}$ nulaire ne donne **pas un carbocation stabilisé** et le **carbone est peu encombré**.



6.1.



6.2.



a : H aldéhyde à 9,66 ppm

b : CH_2 déblindé par O

c : CH_3 déblindé par O

d : CH

e : CH_2 triplet car couple avec 2 Hf

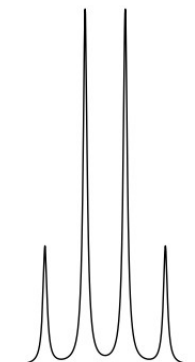
f : CH_2

g : CH_3 doublet car couple avec 1 Hd

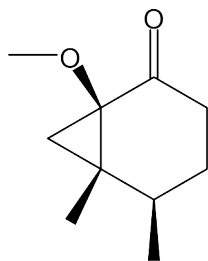
6.3.

Hf comme avec 2 He et 1 Hd.

Dans le cas où les constantes de couplage sont égales, cela donne un quadruplet (d'intensité 1:3:3:1).



7.1.



K

7.2.

J subit une oxydation.

J possède une fonction alcool : on se ramène à CH_3OH soit $\text{no}(\text{C}) = -\text{II}$.

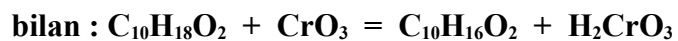
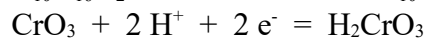
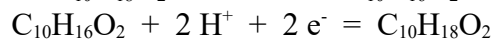
K possède une fonction cétone : on se ramène à CH_2O soit $\text{no}(\text{C}) = 0$.

no(C) augmente ce qui est cohérent avec une oxydation.

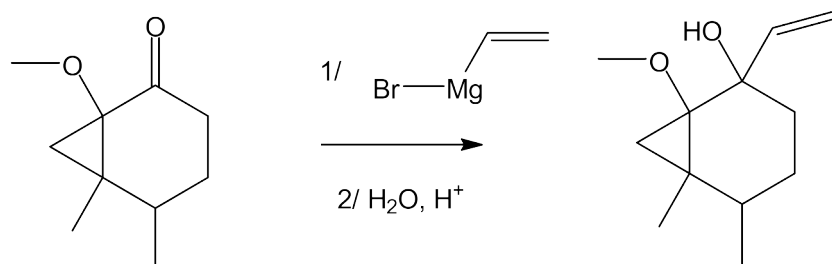
7.3.

J : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$

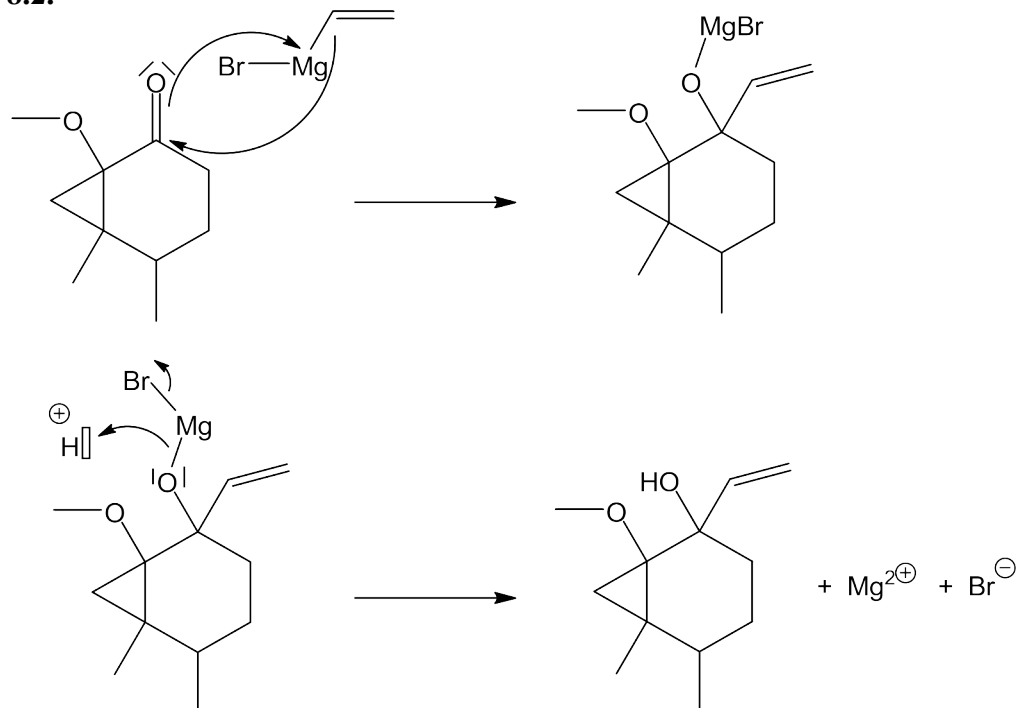
K : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$



8.1.

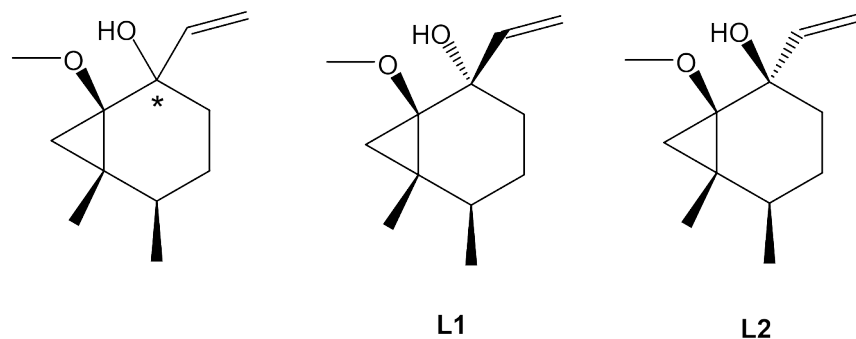


8.2.



8.3.

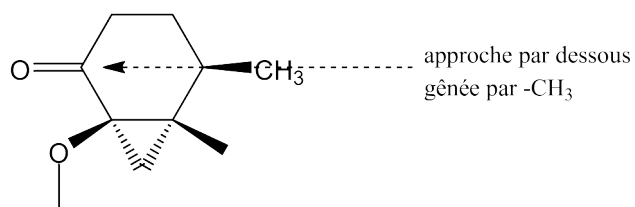
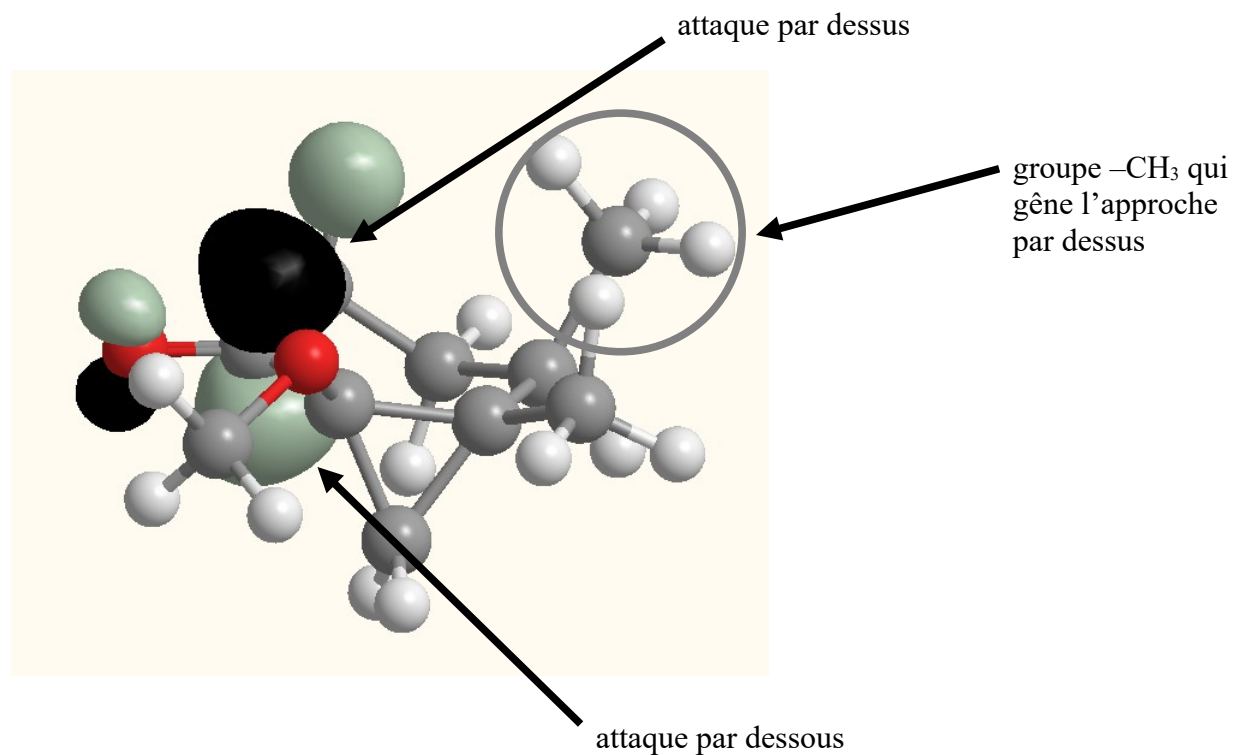
Les 3 carbones asymétriques présents dans **K** ne sont pas affectés par la réaction et gardent leur stéréochimie. En revanche, il y a création d'un nouveau carbone asymétrique qui correspond à l'attaque par dessous ou dessus de la liaison $\text{C}=\text{O}$.



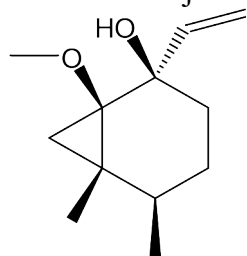
L existe donc sous forme de **deux stéréoisomères**. Ce sont des **diastéréoisomères** car ils ne diffèrent que par un seul carbone asymétrique sur quatre.

8.4.

Le nucléophile (l'organomagnésien) a deux directions d'attaque :
dans l'axe de la liaison C=O avec un angle (O=C-Nu) supérieur à 90° pour optimiser le recouvrement,
soit par dessus, soit par dessous :



On obtient majoritairement **L2** :



L2

La réaction est **diastéréosélective**.