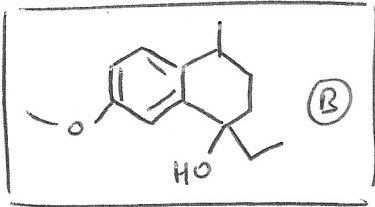


Synthèse de la pseudoguaianolide.

1 - Début de la synthèse.

(a) B est le produit de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur A:



(b) Schema du montage → voir cours PCVI.

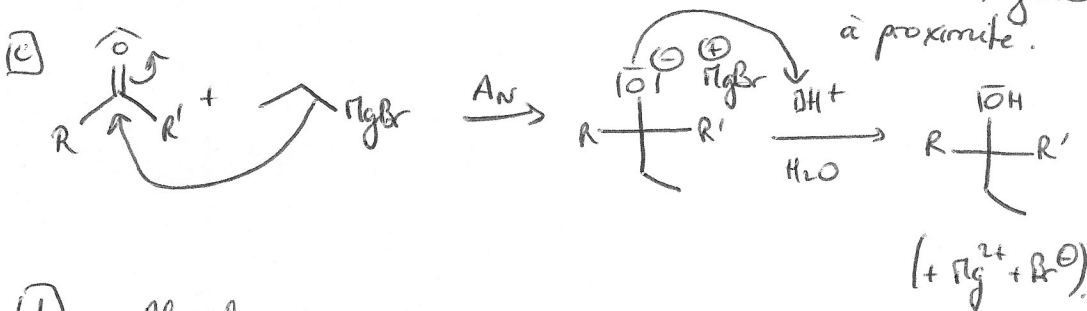
Choix solvant

- 1) Base de Lewis (présence de doublets non liants) pour combler les lacunes électroniques sur Mg.
- 2) Aprotique : pas de H labile pour ne pas détruire R₂Mg par réaction acide-base.
- 3) Polaire : pour solubiliser le dérivé halogéné polaire lui aussi.
- 4) Non électrophile : pour ne pas réagir avec R₂Mg qui est nucléophile.

Précautions:

1) Milieu anhydre | garde à l'air anhydre → atmosphère anhydre
 verrerie et solvant anhydres.

2) Réaction fortement exothermique {
 → addition lente du dérivé halogéné
 → Support élever
 → Bain eau + glace à proximité.



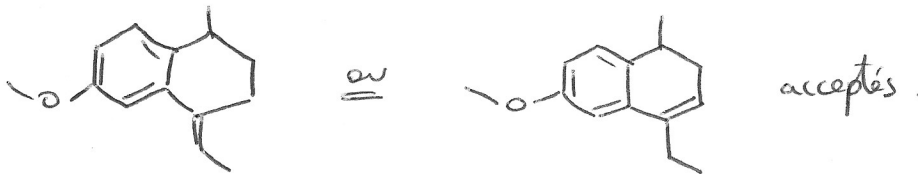
↳ milieu anhydre le + possible pour éviter de faciliter la R^o retour

Par les mécanismes seulement, on peut proposer des résumés de molécules avec des lettres R.

Conditions opératoires pour l'élimination (déshydratation) des alcools

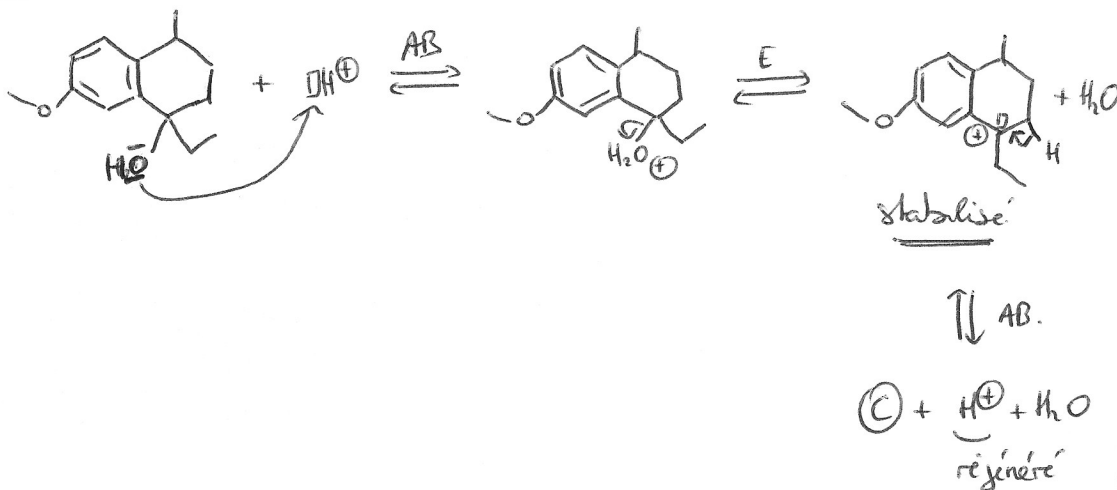
- milieu acide très concentré
- chauffage fort.

(e) D'après la régle de Zaitsev, le produit de β -élimination majoritaire est celui présentant la double liaison la + stable :



Justification: dans ces positions, il y a 1 conjugaison avec le cycle aromatique \rightarrow délocalisation \rightarrow stabilisation.

Mécanisme:

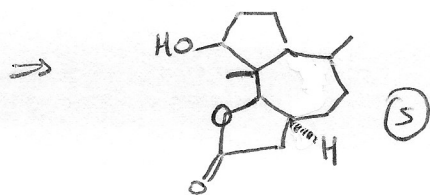
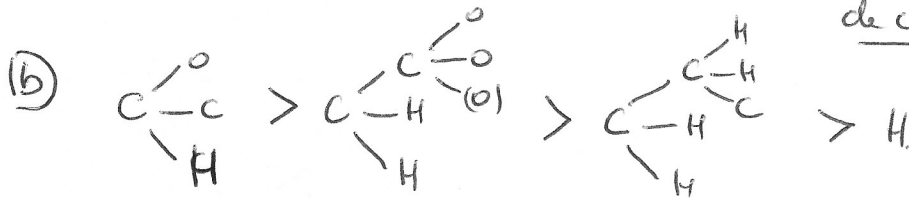


2 - Obtention du pseudoquinolide.

(a) Nombre de carbones asymétriques : 6.

Nombre de liaisons C=C pouvant prendre 2 configurations : 0.

Absence d'élément de symétrie $\Rightarrow 2^6 = 64$ stéréoisomères de configuration.



l'acide concentré carboxyle peu de car.

Le milieu acide permet la formation de R-OH_2^+ (alkyl oxonium) car H_2O meilleur nucléofuge.

1) Considérer dans l'ordre les critères de stabilisation des liaisons multiples.

- 1) Conjugaison.
- 2) Degré de substitution par groupes alkyles
- 3) Configuration E > Z.

1) Toujours préférer que le carbocation envisagé a des chances d'être formé.

Ici, il est conjugué avec le cycle aromatique

1) Indiquer les sous-produits des \neq étapes (et pas uniquement la molécule carbocée)

2) nbre centres stéréogènes:

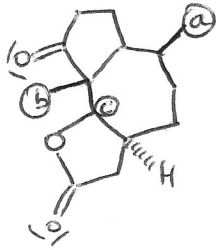
Ce nombre est atteint s'il n'y a ni configurations complètes, ni élément de symétrie.

stéréochimie : classement CIP indispensable.



(c)

(11)



Oxydation de l'alcool secondaire en cétone.

CrO₃ est un oxydant puissant utilisé pour oxyder les fonctions alcools.

(d)

(a) $\delta = 1,08 \text{ ppm} / 3\text{H} /$ doublet \Rightarrow CH₃ lié à CH'

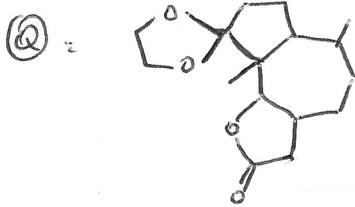
(b) $\delta = 1,18 \text{ ppm} / 3\text{H} /$ singulet \Rightarrow CH₃ non couplé.

(c) $\delta = 4,55 \text{ ppm} / 1\text{H} /$ doublet \Rightarrow CH lié à CH.

\hookrightarrow fortement déblindé par sa proximité avec O.

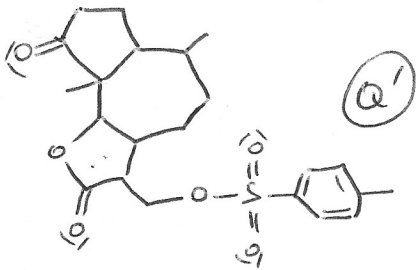
1,08 et 1,18 ppm sont caractéristiques de H peu déblindés, typiques des H de groupes alkyles isolés.

(e) Il y a acétalisation de la fonction cétone avec l'éthane-1,2-diol.



Mécanisme: voir cours

(f)



Après tosylation de l'alcool primaire.

(g) Q' possède 4 cycles et 7 liaisons doubles \Rightarrow 11 insaturations

R possède 6 insaturations: $\frac{15 \times 2 + 2 - 20}{2}$

Le groupe partant TsO⁻ ($\text{O} \parallel \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$) a 6 insaturations.

\Rightarrow il y a au sein d'1 insaturations

Il s'est produit une β -élimination.

$$NI = \frac{2n_C + 2 + n_N - n_H}{2}$$

Cette greffe est un peu tirée par les cheveux, mais elle permet de revoir la notion d'insaturation.

