

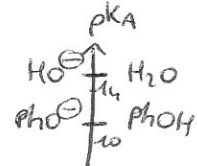


Chimie organique

Synthèse de l'équilénine

1. PRELIMINAIRES.

① Seconde sur phénol



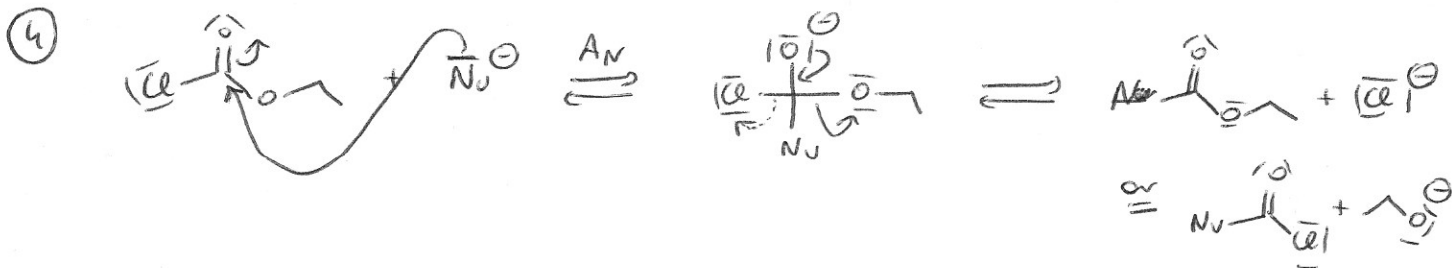
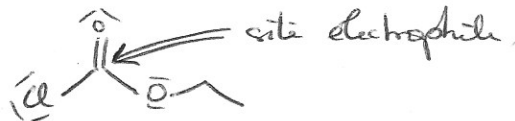
$$K^o = 10^4 \Rightarrow R^o \text{ quantitative}$$



Stabilisation de la base conjuguée du phénol par délocalisation électronique, alors que celle du cyclohexanol n'est pas stabilisée.

Phénol + acide > cyclohexanol.

③ Dérivé d'acide \Rightarrow le site électrophile est l'atome de carbone central



2 produits possibles selon le groupe éliminé: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ or $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

⑤ Un moyen mnémotechnique consiste à comparer la basicité des groupes partants pour identifier celui qui a la meilleure aptitude nucléofuge.

Ici, le moins basique entre $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ est $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$.

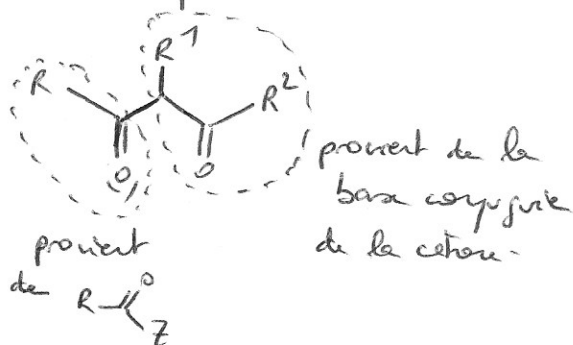
\Rightarrow obtenir préférentiellement de

⑥ L'acide est formé car le α est stabilisé par mésomérie.

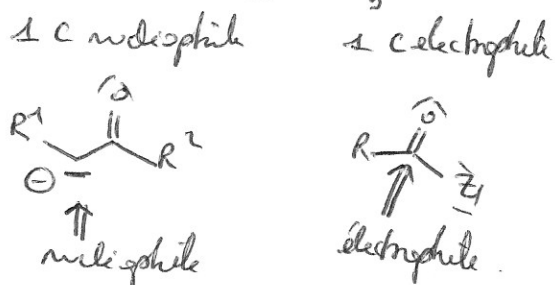
(c'est la base conjuguée de la cétone: plus la base conjuguée est stabilisée, plus l'acide est fort, plus le H est perdu facilement).



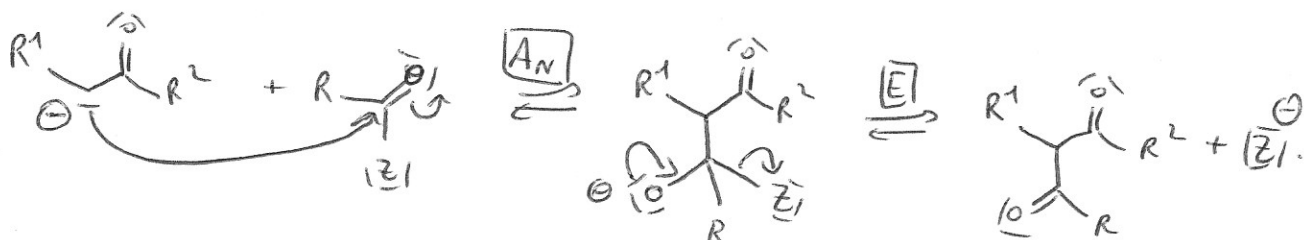
⑦ Une analyse de la formule du produit permet d'identifier la liaison qui a été formée:



\Rightarrow Nouvelle liaison = C-C



Δ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}$ = dérivé d'acide \Rightarrow mécanisme $\text{A}_{\text{N}} + \text{E}$ (pas de S_{N} !)

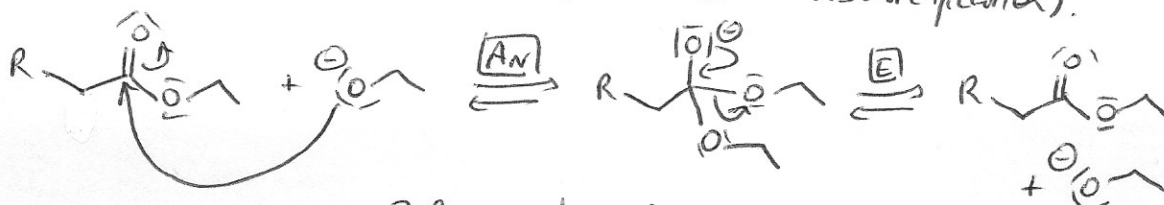


⑧ L'ion éthandate (CH_3COO^-) agit en tant que base pour déprotomer la cétone.



procédé analogue à ce qui a été décrit à la question ⑥.

Flais l'éthandate est aussi un nucléophile: il risque de réaliser 1 addition élimination sur l'ester (= transesterification).



\Rightarrow Bilan inchangé.

HO^\ominus présente des propriétés analogues à $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$

mais s'il réalise l' $\text{A}_\text{N} + \text{E}$, l'ester serait modifié \Rightarrow il y aurait saponification (en plus de la déprotonation souhaitée)

(9) MeO^\ominus est également similaire à $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$. Il pourrait poser problème en modifiant l'ester par $\text{A}_\text{N} + \text{E}$ (mécanisme au bas de la page précédente)

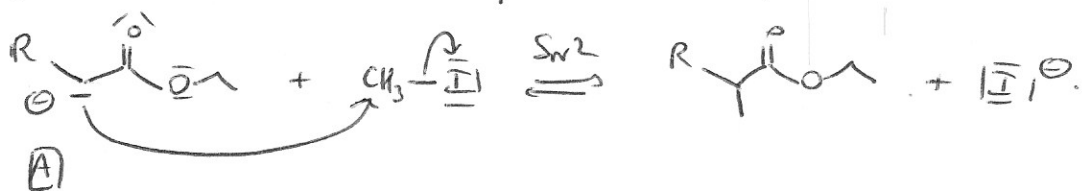


\Rightarrow Avantages de $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ par l'ester étudié:

(*) il est capable d'arracher le H α à côté de la cétone.

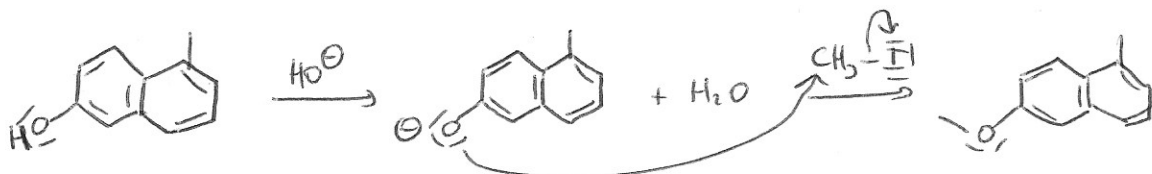
(*) s'il fait l' $\text{A}_\text{N} + \text{E}$, le produit est le même que le réactif.

(10) Il y a $\text{S}_\text{N}2$ (CH_3-I est par exemple).



2 - ENCHAÎNEMENT SYNTHÉTIQUE

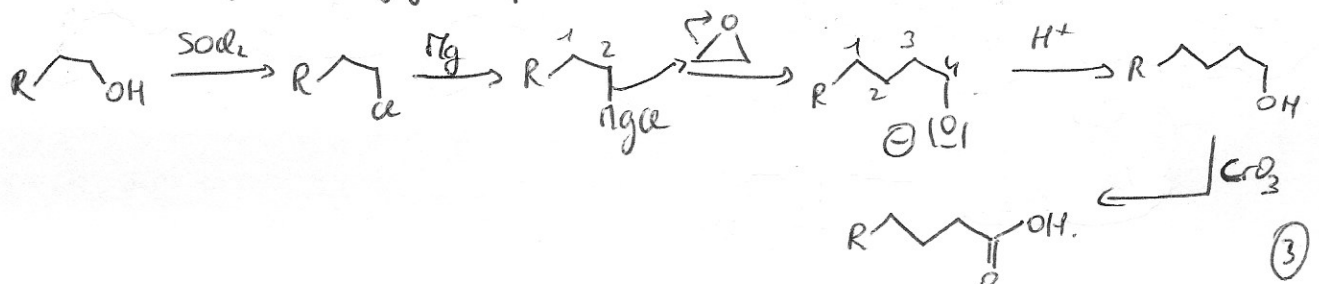
(11) Déprotonation par avoir 1 phénolate (meilleur nucléophile que le phénol) puis $\text{S}_\text{N}2$ sur CH_3I .

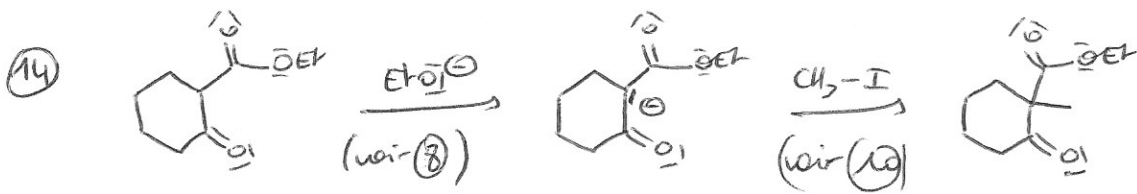
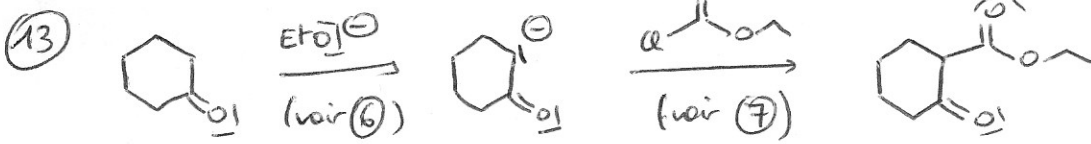


(12) Il y a 2 modifications: 1) augmentation du Nb de C: +2 (\Rightarrow création de liaisons CC)

2) Obtention d'un acide carboxylique

Il faut donc penser à 1 synthèse rétrosynthétique par allongement de chaîne, et avec époxydes par gagner plus de 2C

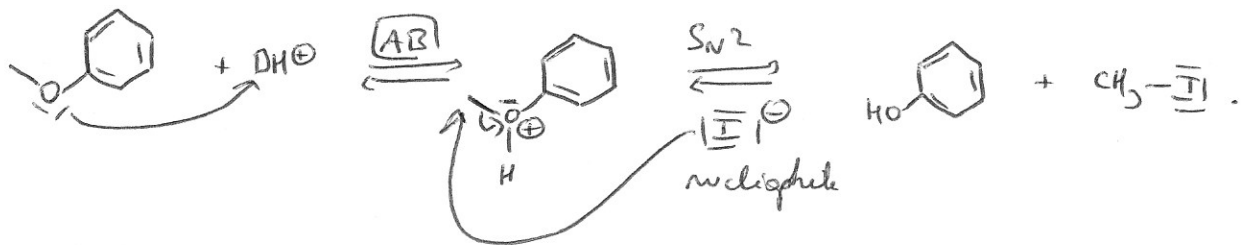




choix de EtO^- comme base : voir (8) et (9).

(15) L'étape EM correspond au passage de COc1ccccc1 à Oc1ccccc1.

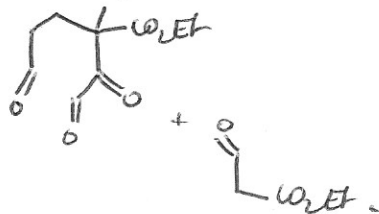
Acide iodhydrique = $\text{H}^+ \text{I}^-$
 Le délégit H^+ .
 (par analogie avec l'acide chlorhydrique : $\text{H}^+ \text{Cl}^-$).



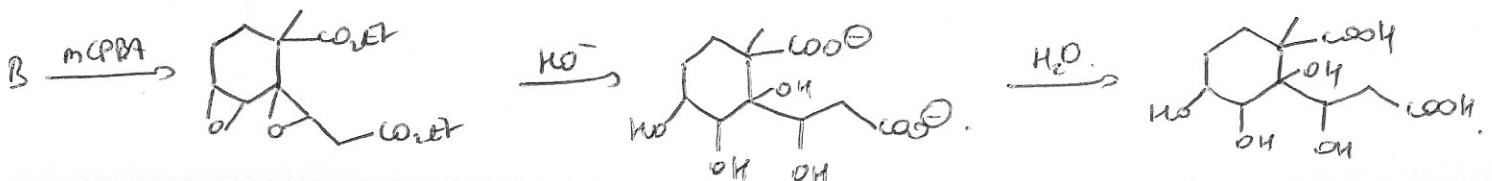
3 - A PARTIR DE B.

(16) Lemieux - Johnson : OsO_4 (pour faire le diol)
 et NaIO_4 (pour couper la liaison C-C du diol).

En imaginant que les 2 doubles liaisons sont coupés :



(17) mCPBA forme l'époxide que HO^- ouvre (attention, HO^- hydrolyse aussi l'ester)



R_9 Si une seule liaison double doit réagir, ce sera la plus riche en e^- (car l'alcène joue le rôle de nucléophile face à mCPBA électrophile) (4)