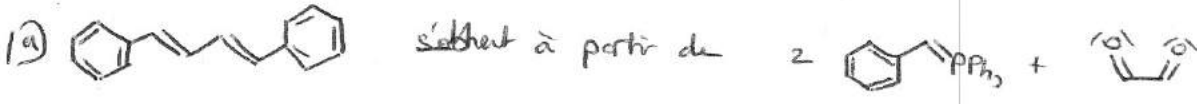


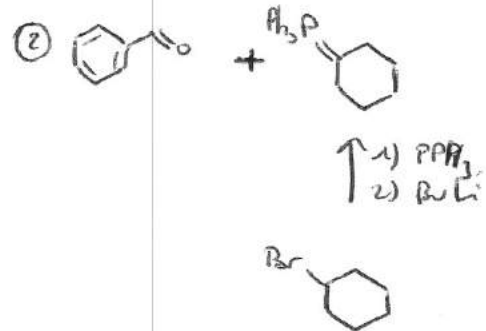
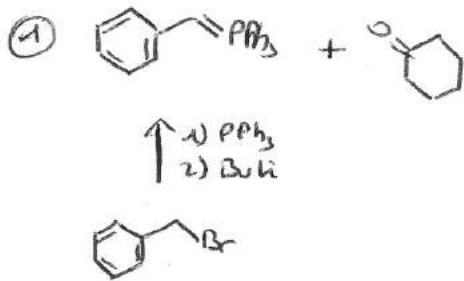
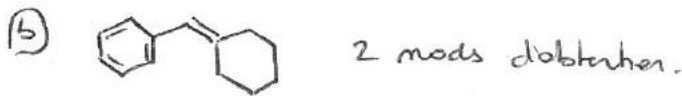


TD – Création de liaisons doubles CC

EXERCICE 1 Réaction de Wittig

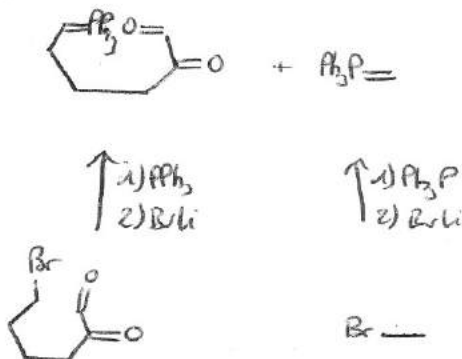


Le 1er même obtenu à partir de c1ccc(cc1)CBr traité par PPh_3 , puis BuLi.



L'action de PPh_3 sur le dérivé halogéné était une S_N2 , celle-ci est plus rapide / facile sur le dérivé halogéné primaire, q. secondaire (site + accessible).
 ⇒ choix ① privilégié.

c) Formation d'un cycle ⇒ processus intramoléculaire.
 et une double liaison extra-cyclique ⇒ processus intramoléculaire.



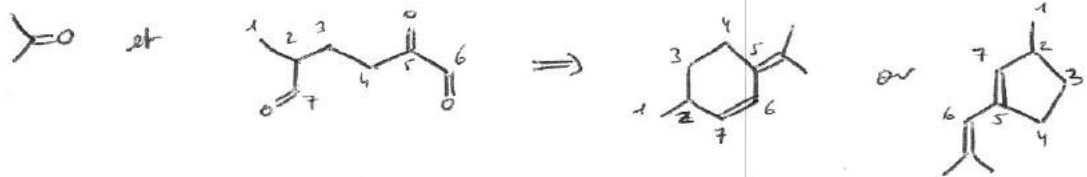
EXERCICE 5 Analyse par hydrogénation et coupe oxydante (1)

- ① $C_{10}H_{16} \Rightarrow$ 3 insaturations \Rightarrow 3 doubles liaisons ?
 2 doubles liaisons + 1 cycle ?
 1 triple liaison + 1 cycle ?
 3 cycles ?

En l'absence d'oxygène, les doubles liaisons sont nécessairement $C=C$ (alcène) et les triples $C\equiv C$ (alcyne).

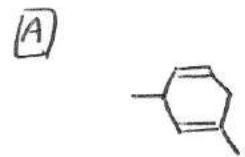
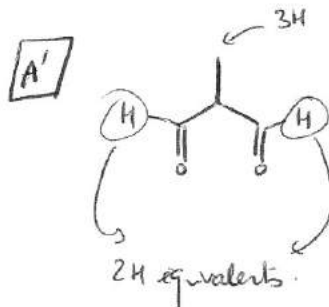
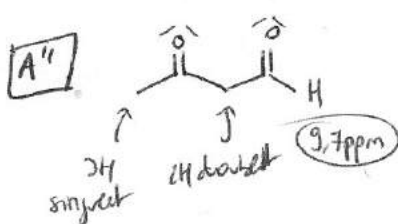
- ② 1 mole de A consomme 2 mols de H_2 (hydrogénate en catalyse hétérogène Si/Pt)
 \Rightarrow 1 triple liaison ou 2 doubles liaisons
 Mais il y a forcément 1 cycle (sinon, 3 mols de H_2 seraient consommés).

l'oxydation de Lemieux-Johnson fournit



EXERCICE 6 Analyse par hydrogénation et coupe oxydante (2)

- ① A a 3 insaturations



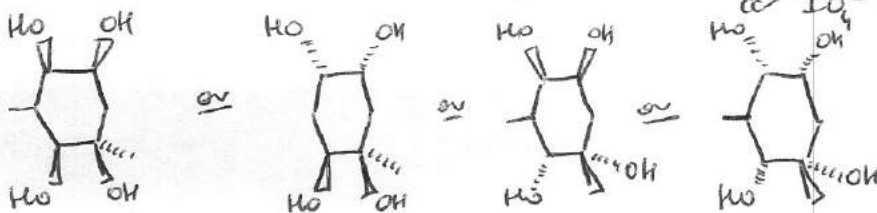
- ② Si un seul équivalent de H_2 est additionné, comme l'hydrogénation est sans contrôle stérique, c'est la double liaison la + accessible qui est modifiée.



Mécanisme : cf cours.

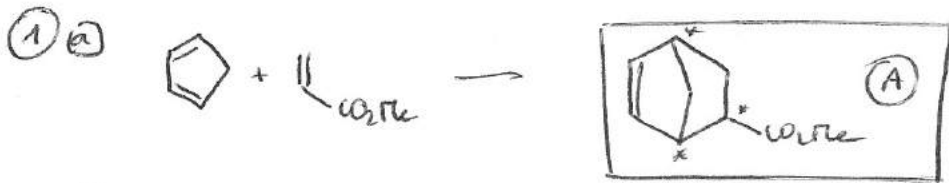
Δ méca de catalyse hétérogène

- ③ Ceci est équivalent à la dihydroxylation (syn) : Δ pas de coupe (\neq Lemieux-Johnson car IO_4^- absent).



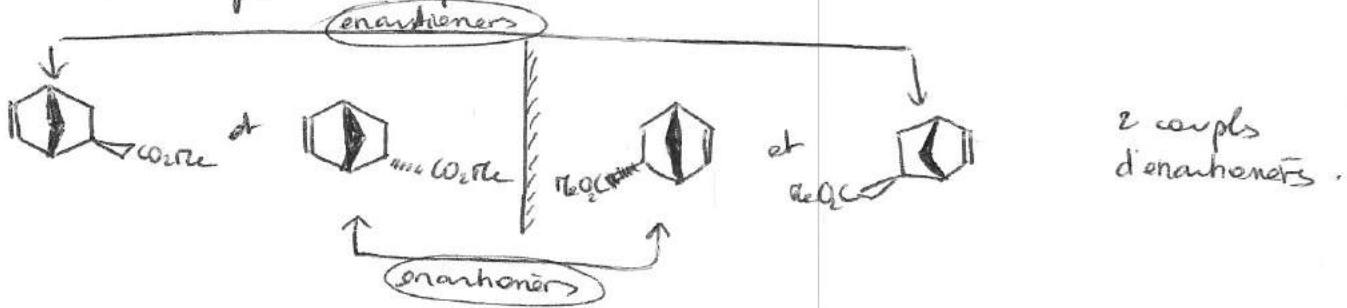
Pas d'achèvement optique final car le mélange initial n'en a pas.

EXERCICE 7

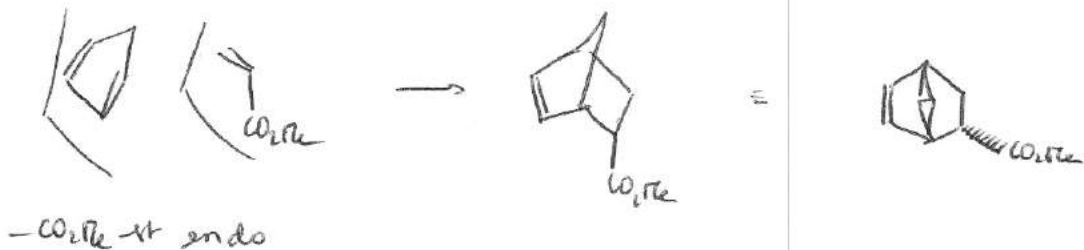


b) La réaction crée 3 centres stéréogènes, mais 2 d'entre eux ont leur configuration liée (pour fermer le cycle par le pont, les 2 C⁺ aux pieds du pont doivent avoir le groupe -CH₂- du pont vers le m^{ême} côté du cycle).

⇒ 2² configurations possibles ⇒ le stéréoisomère.



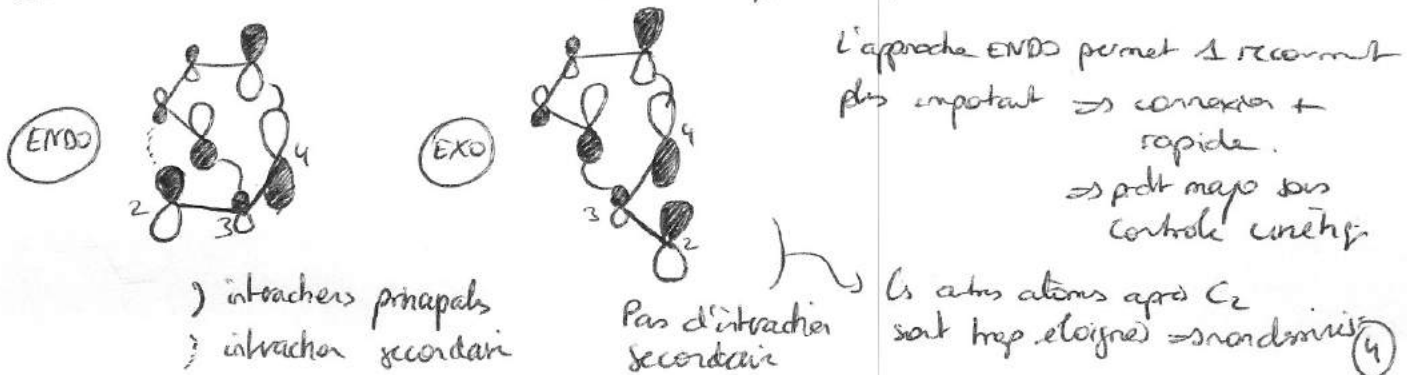
c) La transformation est stéréosélective car 2 orientations (endo et exo) sont possibles pour le diénophile vis-à-vis du diène. or le composé ENDO est obtenu majoritairement.



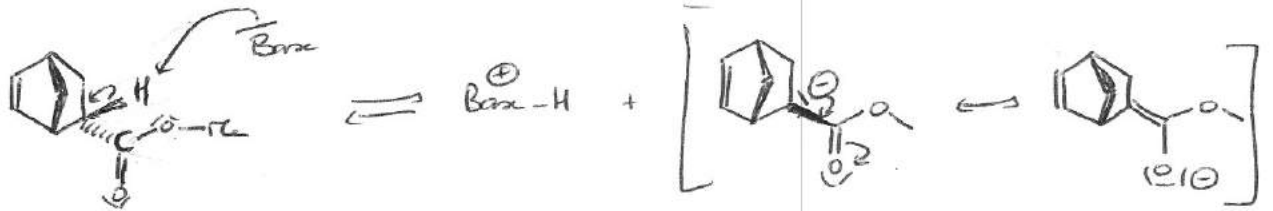
Le couple d'enantiomères (C1=CC2C(C1)C=CC2C) est obtenu en plus grande quantité que l'autre couple d'enantiomères. Il y a stéréosélectivité.

d) ① quels orbitals considérer ? Écart H₀-B_V minimal pour le couple H₀(π) et B_V(=C=O) : ΔE = 2,7 eV. (contre 4,05 eV).

② Représenter, avec ces 2 orbitals, les 2 approches possibles.



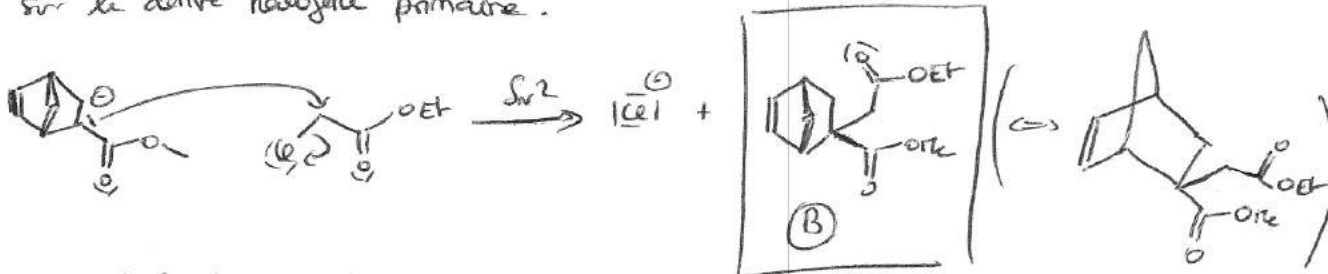
② a)



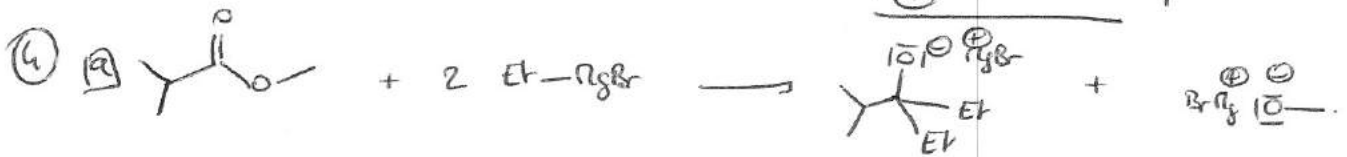
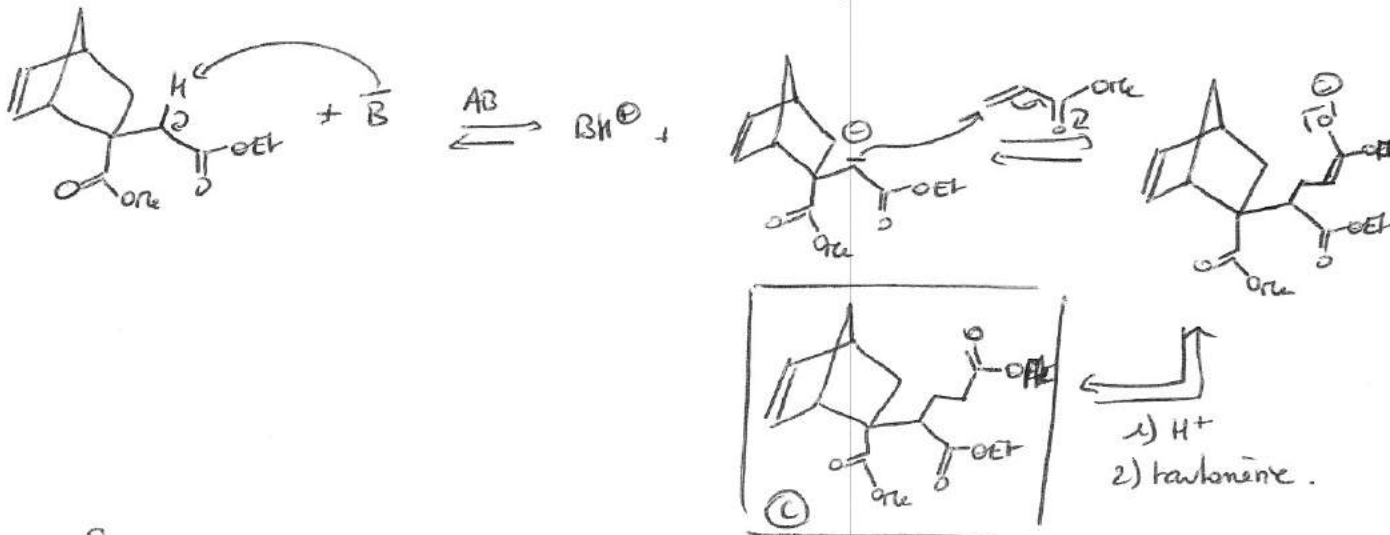
Δ passage AX₄ à AX₃ par le site portant le H acide.

Base stabilisée par délocalisation électronique ⇒ H acide

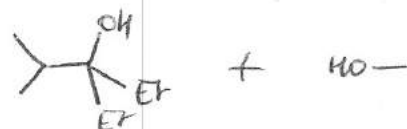
b) S_N2 sur le centre halogéné primaire.



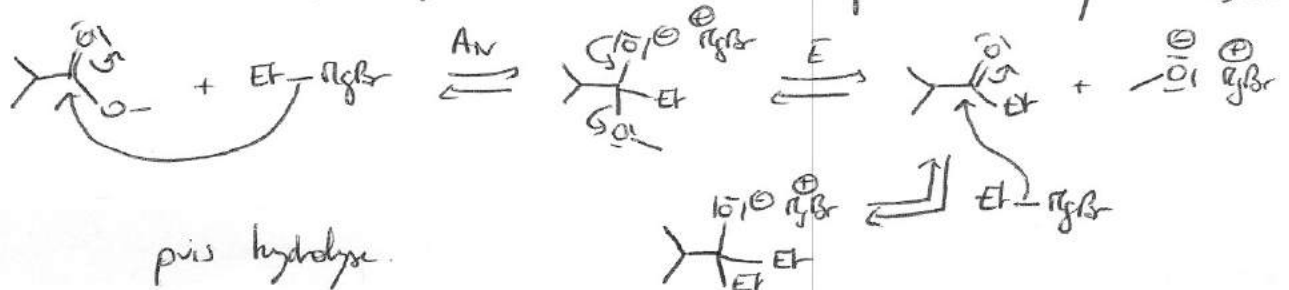
③ Addition de Michael = addition 1,4 d'un carbanion (type énolate) sur une α-cétone



↓ H⁺/H₂O

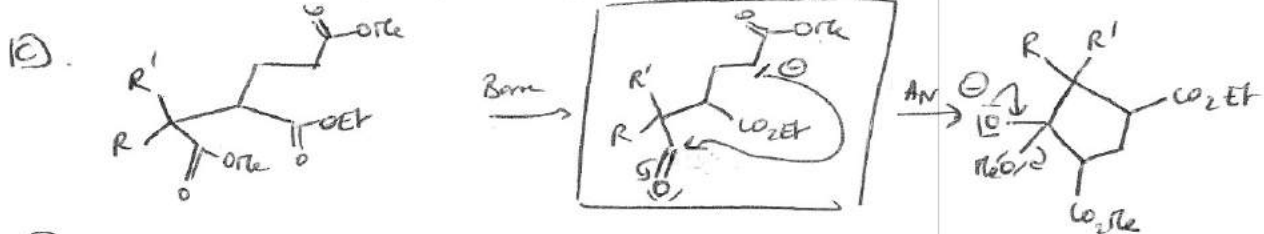
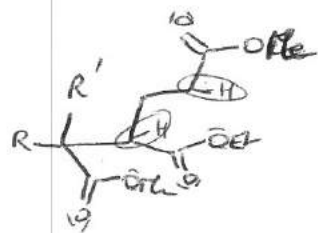


Addition de 2 organo magnésiens sur le site électrophile (carbone prochiral) de l'éster.



puis hydrolyse.

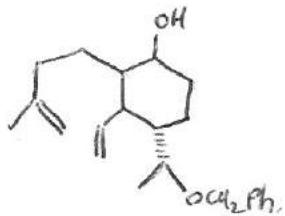
(b) En révisant c au moyen de la formule on voit que les 2 atomes d'hydrogène entourés se trouvent en α d'une double liaison C=O. Ils sont tous les 2 acides.



(d)

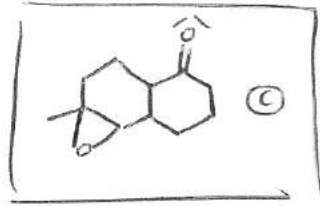
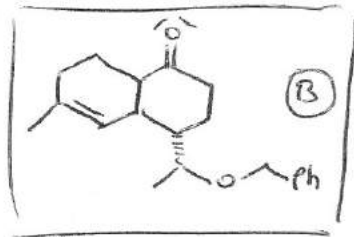
EXERCICE 8 / Synthèse plus complexe

(1) (A) est obtenu à partir de

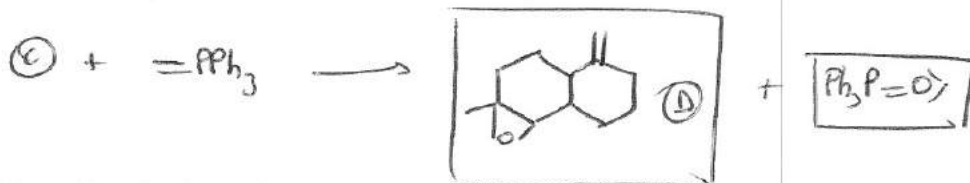
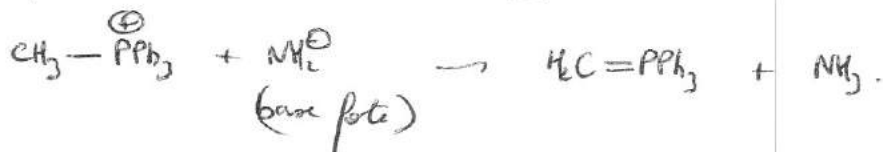


(2) (C) comporte un époxyde.

L'alcool de A a été oxydé par $K_2Cr_2O_7$ pour former B.



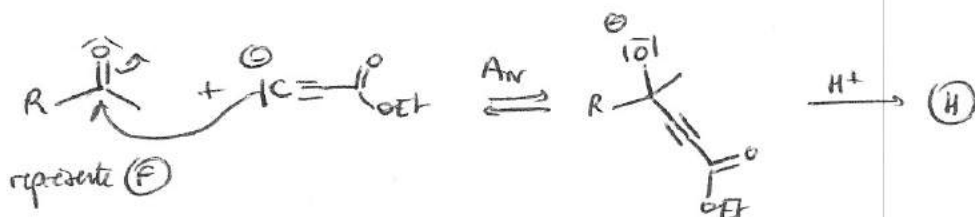
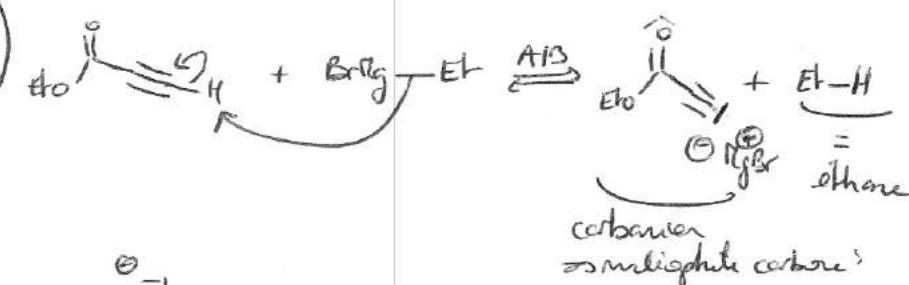
(3) Il se produit la réaction de Wittig.



④ le produit G montre qu'un nucléophile carboné s'est additionné sur le groupe cétone de F par don de liaison CC

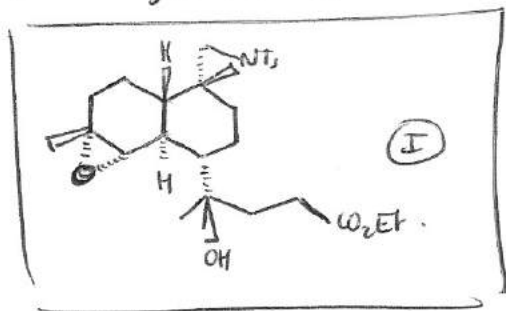
↑ ↑
issu d'un C nucléophile issu d'un C électrophile

Organo-magnésien = base forte
Alcyne terminal = acide



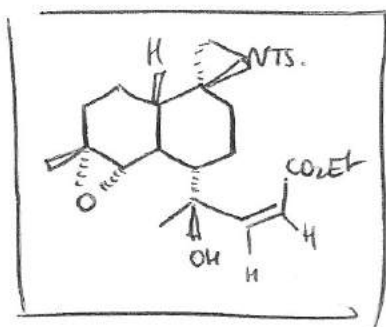
⚠ l'organo-magnésien aurait pu réagir en tant que nucléophile sur le groupe ester de $\text{C} \equiv \text{C}-\text{OEt}$.

⑤ le nickel de Raney n'est pas un catalyseur empoisonné ⇒ l'alcyne se totalement hydrogéné (en alcane)



⑥ le palladium de Lindlar est empoisonné ⇒ l'alcyne n'est que partiellement hydrogéné.

Hydrogénat = SYN - addition ⇒ obtention de l'alcène Z.



EXERCICE 9

Synthèse de la DICA

- ① Il y a réduction de l'estér en alcool (ici alcoolate en milieu basique).
- ② la molécule (A) présente 2 groupes ester. $LiAlH_4$ avait sans doute agi sur les 2 groupes ester.
Il y a peut-être contrôle stérique de réactivité car le groupe ester épargné est le plus encombré.
- ③ 2 sites basiques. L'un appartient à 1 environnement pyramidal (AX_3E_1), l'autre à 1 environnement trigonal plan, donc plus déjagé (120° contre 109°)
Par ailleurs, le BML de l'atome d'azote extra-cyclique est conjugué avec le cycle : s'il réagit, la délocalisation sera moindre, ce qui est défavorable.

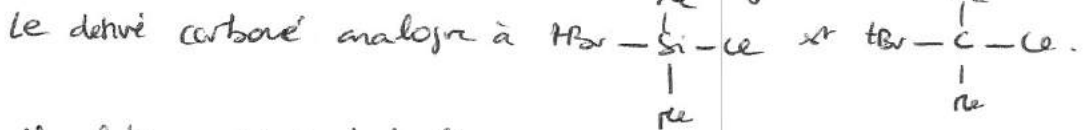


④ Il y a substitution nucléophile

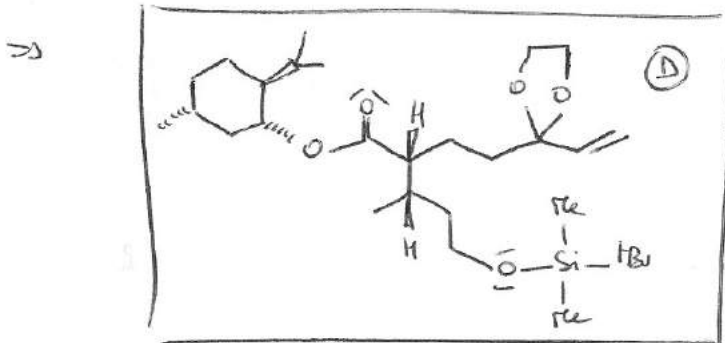
Plusieurs arguments :

⊕ alcoolate = bon nucléophile.

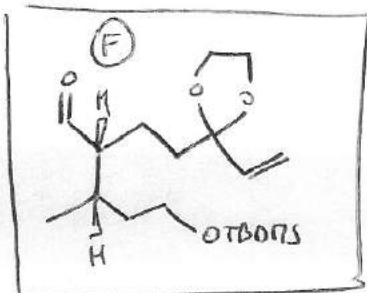
⊕ Si E colonne de C \Rightarrow réactivité analogue.



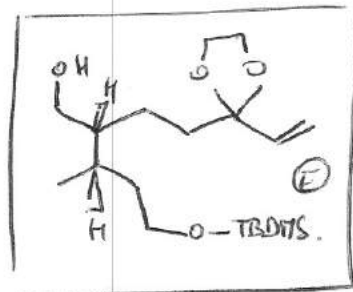
Alcoolate + dérivé halogéné \rightarrow Ether + halogénure.



⑤ $LiAlH_4$ réduit le groupe ester en alcool :

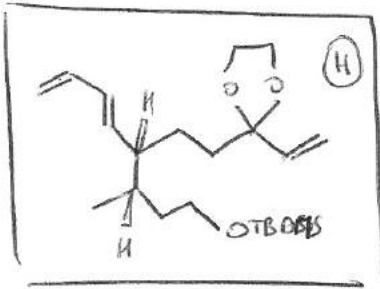


oxydés
 \leftarrow de l'alcool



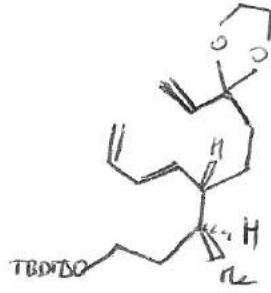
IR : \leftarrow Rien $> 3000\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ plus d'alcool
 \leftarrow 2720cm^{-1} : vibrat CH pr aldehyde
 \leftarrow 1730cm^{-1} : vibrat C=O

⑦ Il se produit 1 réaction de Wittig.

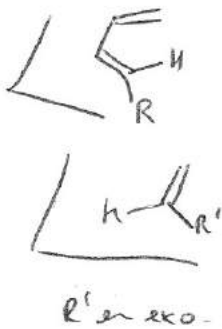
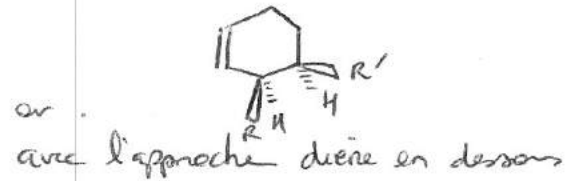
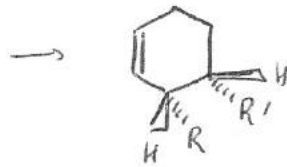
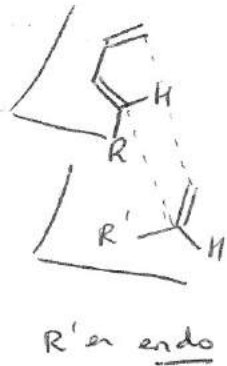


⑧ Il se produit 1 réaction de Diels-Alder intramoléculaire.

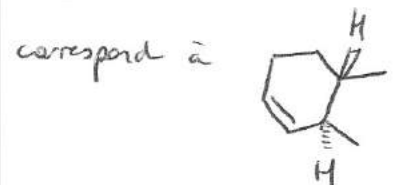
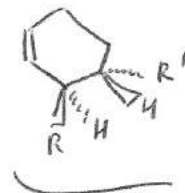
Par de rotations des liaisons simples, les parties "diène" et "dienophile" peuvent être en regard l'une de l'autre.



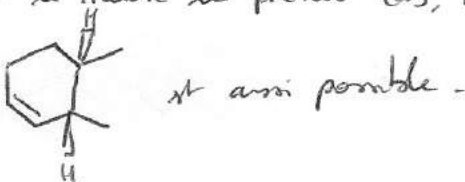
⑨ En regardant les 2 parties réactives avec plusieurs approches sont possibles, tout en conservant la condition supra-supra.



or

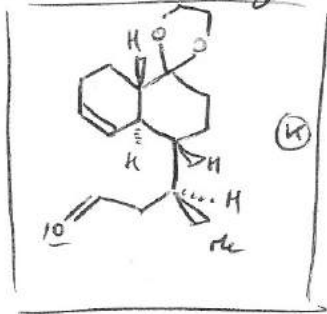


comme le montre le premier cas, une configuration

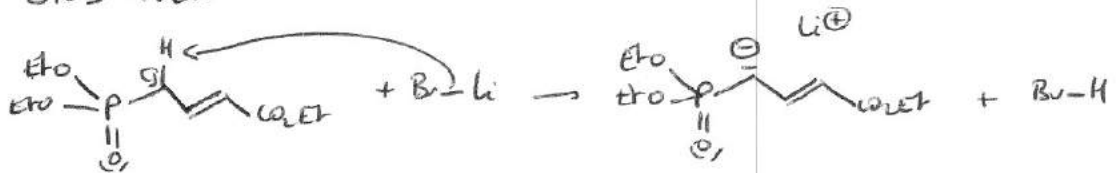


(10) Si le groupe OH est ôté après avoir été introduit, c'est qu'il a permis la protection du groupe alcool. Le dernier aurait pu être oxydé par le dichromate de pyridinium.

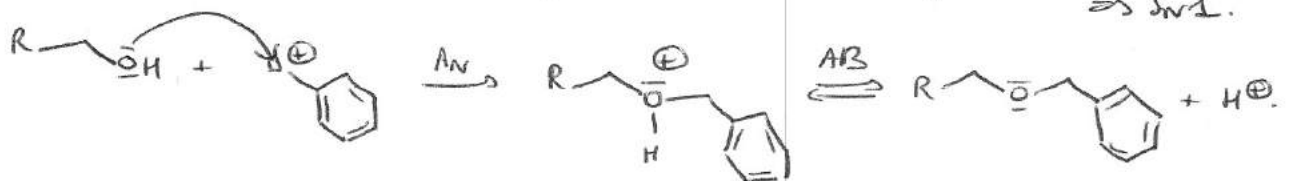
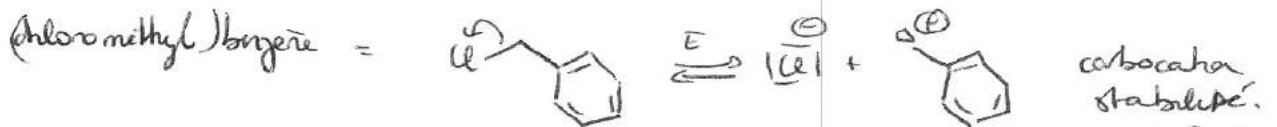
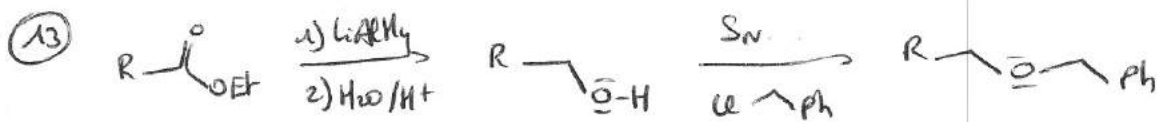
(11) (K) or un aldéhyde obtenu par oxydation douce de l'alcool primaire (J)



(12) (a) le but or d'obtenir l'ylure de phosphore afin de réaliser la réaction de Diels-Alder.



(b) Il y a "réaction de Wittig" entre l'aldéhyde et l'ylure de phosphore



Rq: $\text{S}_\text{N}2$ acceptable car le carbone électrophile du dérivé halogéné est très accessible (primaire).

(14) Il y a de nouveau une réaction de Diels-Alder intramoléculaire.