



TD – AN+E - Conversion des alcènes - Oxydo-réduction (Complément)

Induction asymétrique

1. Les alkylboranes issus de l'action de l'hydrure de bore (ou borane) sur un alcène peuvent être isolés. Dans le cas d'un alcène encombré, on peut facilement s'arrêter au dialkylborane qui peut ensuite être utilisé comme réactif d'hydroboration d'un alcène.

- Donner la formule semi-développée du dialkylborane obtenu par réaction de l'hydrure de bore sur le 2-méthylbut-2-ène.
- Quel est l'intérêt de ces dialkylboranes, dans une hydroboration, par rapport au borane ?

2. Un des défis de la synthèse organique est de favoriser l'obtention d'un énantiomère (et non d'un mélange racémique) à partir d'un substrat achiral. Il y a alors "induction asymétrique".

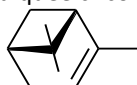
- Pour un mélange contenant deux énantiomères aux concentrations respectives notées $[+]$ pour le composé dextrogyre et $[-]$ pour le composé lévogyre, l'excès énantiomérique ee , qui s'exprime en pourcentage, est défini par :

$$ee = \frac{[+] - [-]}{[+] + [-]} \times 100$$

Calculer ee pour un mélange racémique, pour un corps pur, puis pour un mélange 90/10.

- En s'appuyant sur l'exemple du 2-méthylbut-2-ène, expliquer pourquoi une hydroboration "normale" donne un mélange racémique.

3. L' α -pinène, un des principaux composés de l'essence de térébenthine, fait partie du "pool chiral" (composés naturels optiquement actifs et peu onéreux). Sa structure est indiquée ci-contre :

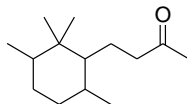


- Combien d'atomes de carbone asymétriques possède-t-il ? Combien existe-t-il de stéréoisomères de configuration ?
- Sans s'intéresser à la stéréochimie, donner la formule semi-développée du dialkylborane **A** obtenu par action du borane sur l' α -pinène.
- L'action de l'eau oxygénée en milieu basique sur **A** conduit à un alcool **B**. L'hydroboration de l' α -pinène est stéréosélective à plus de 99 %. Dessiner le stéréoisomère de configuration majoritairement obtenu et justifier.

Structure de l' α -irone

A partir de rhizomes d'iris, on peut obtenir un extrait à odeur de violette, contenant entre autres, un composé de formule brute $C_{14}H_{22}O$, appelé α -irone.

1. L'hydrogénation ménagée de l' α -irone par le dihydrogène en présence de platine à température ambiante et sous la pression atmosphérique donne la tétrahydroirone de formule :



Combien d'équivalents de H_2 ont été consommés ? Que peut-on en déduire concernant les insaturations de l' α -irone ?

2. Le spectre IR de l' α -irone présente entre autres une bande intense à 1690 cm^{-1} . Aucune bande n'est présente entre 2000 et 2900 cm^{-1} . Quelles informations apportent ces données spectrales ?

3. La réaction d'oxydation par le permanganate de potassium en quantité stœchiométrique d'une mole d' α -irone donne une mole d'acide 2-oxopropanoïque et une mole d'acide 2-acétyl-3,3,4-triméthylhexanedioïque. (Le groupe acétyle est le groupe CH_3-CO-).

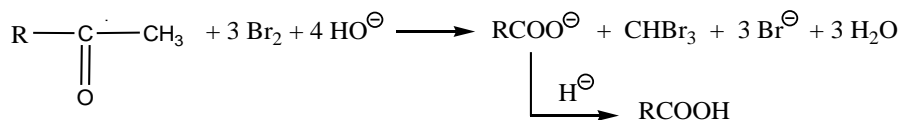
- Quels produits auraient été obtenus par une réaction de Lemieux-Johnson ?
- Déterminer la formule topologique de l' α -irone.

Détermination de la formule du bisabolène

De formule $C_{15}H_{24}$ cet hydrocarbure **A**, très répandu dans la nature, fait partie de la famille des sesquiterpènes, trimères naturels de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène).

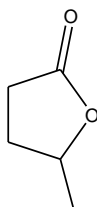
- a) Représenter la formule de l'isoprène.
- b) Par hydrogénation totale, en présence de platine, **A** fournit un composé **B** ($C_{15}H_{30}$). Combien de cycles comprend **A** ? Quelle conclusion supplémentaire peut-on tirer de cette expérience ?
- c) Par une hydrogénation catalytique partielle dans le cyclohexane, **A** donne un composé **C** ($C_{15}H_{28}$). La réaction de Lemieux-Johnson sur **C** conduit à la 4-méthylcyclohexanone et à une cétone **D** ($C_8H_{16}O$). Traitée par le dibrome en présence d'hydroxyde de sodium, puis par hydrolyse acide, la cétone **D** conduit à l'acide 5-méthylhexanoïque.

Cette dernière réaction correspond au test haloforme, qui permet de caractériser les cétones α -méthylées :



Identifier **D** et en déduire la structure du composé **C**.

- d) Proposer une explication de la différence de comportement de **A** lors des hydrogénations conduisant à **B** et à **C**.
- e) La réaction d'oxydation de **A** par le permanganate de potassium en quantité stœchiométrique (donnant les produits de coupure oxydante, les aldéhydes étant suroxydés en acides carboxyliques) donne entre autres produits, de la propanone, et un composé **F** ($C_5H_8O_3$), qui comporte une fonction acide. Ce composé **F**, réduit par NaBH_4 dans l'eau, donne un composé **G** qui se cyclise en milieu acide en **H** :

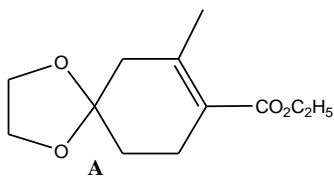


Indiquer la structure du composé **F**. Quelle est la réaction qui permet de passer de **G** à **H** ?

- f) Quelle structure partielle peut-on proposer pour le bisabolène ? Quelle incertitude reste-t-il ?
- g) Parmi les produits d'oxydation de **A**, il se forme aussi l'acide 3,6-dioxoheptanoïque. En déduire la formule semi-développée du bisabolène.
Représenter les trois motifs isopréniques à l'origine de la formation du bisabolène.

Réduction par LiAlH_4

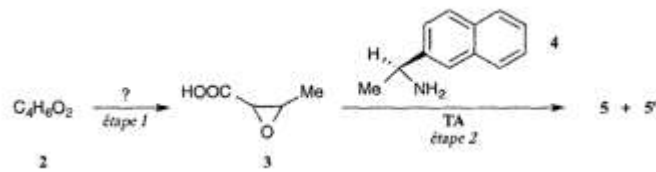
A (voir ci-dessous) est réduit par un excès de LiAlH_4 dans l'éther anhydre pour donner B ($C_{10}H_{16}O_3$) qui est déprotégé (B') puis déshydraté en milieu acide en C ($C_8H_{10}O$). C présente en IR une bande intense à 1680 cm^{-1} et aucune bande au-delà de 3000 cm^{-1}



1. En RMN ^1H , on observe en particulier un pic à 5,4 ppm intégrant pour 2H, un pic à 5,9 ppm intégrant pour 1H et un singulet à 2,1 ppm intégrant pour 3 H. Donner les structure de B et B'.
2. Montrer que les données sont compatibles avec la formation d'une diénone conjuguée C de structure à préciser. Donner le mécanisme de formation de C.
3. Pourquoi est-il nécessaire de protéger la cétone sous forme d'acétal ?

Synthèse à partir de l'acide crotonique

Un intermédiaire clé A, optiquement actif, est synthétisé à partir de l'acide crotonique 2 en plusieurs étapes (cf. ci-dessous).



1. Quel est le nombre d'insaturations du composé **2** ? Sachant que l'acide crotonique **2** est de stéréochimie *E*, donner son nom en nomenclature systématique et sa structure. Quelle particularité présente un tel système ?
2. Lors de l'étape 1, l'acide crotonique **2** est transformé en composé **3**. L'époxy acide formé **3** est-il optiquement actif ?
3. L'époxy acide **3** mis en réaction à température ambiante avec la (S)-(-)- α -naphtyléthylamine **4** conduit à un mélange de deux produits solides **5** et **5'** (étape 2).
4. A quelle classe fonctionnelle appartient le composé **4** ? Quelles propriétés possède ce composé ?
5. En représentant **4** sous forme simplifiée, écrire l'équation de réaction. Quel type de transformation est mis en jeu ?
6. Donner les structures de **5** et **5'**. Quelle relation stéréochimique lie ces deux composés ? Est-il possible de les séparer ? Justifier. Si oui, proposer une méthode de séparation.