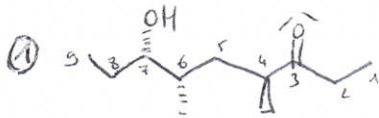




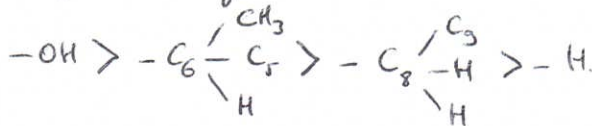
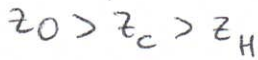
DM1 – à rendre le 30 septembre 2020



7-hydroxy-4,6-diméthylnonan-3-one

cétone prioritaire devant alcool  
⇒ impose numérotation et terminaison  
⇒ alcool passe en préfixe.

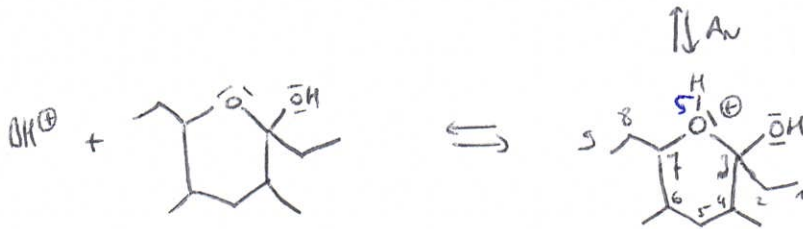
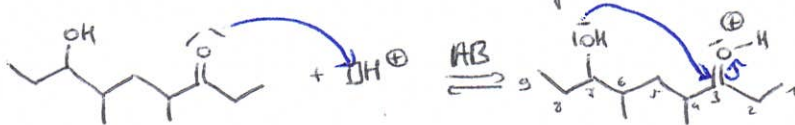
② Règles de priorité Cahn, Ingold, Prelog



R apparent donc S

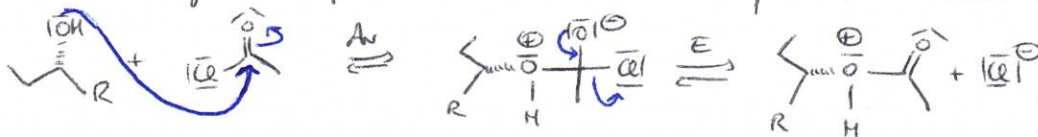
③ Il y a héli-acétalisation.

l'acide sert à activer l'électrophilie de la cétone.



Ne pas hésiter à numérotter la chaîne par

④ Chlorure d'acyle ⇒ pas d'activation ⇒ 3 étapes Av + E + AB.



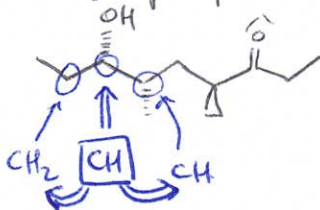
Puis action de la triéthylamine en tant que base :



⑤ Doublet de triplets ⇒ le groupe concerné est entouré de groupes d'hydrogène non équivalents  
\* 1 groupe de 1H (→ doublet)  
\* 1 groupe de 2H (→ triplet)

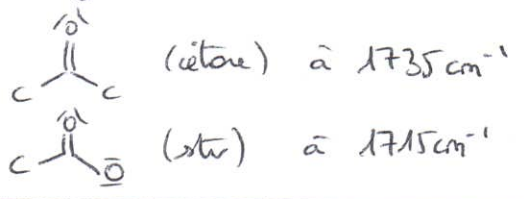
Il s'agit d'un couplet AMX.  
(signal complexe ⇒ pas de règle de N+1).

le seul groupe présentant cet environnement est :

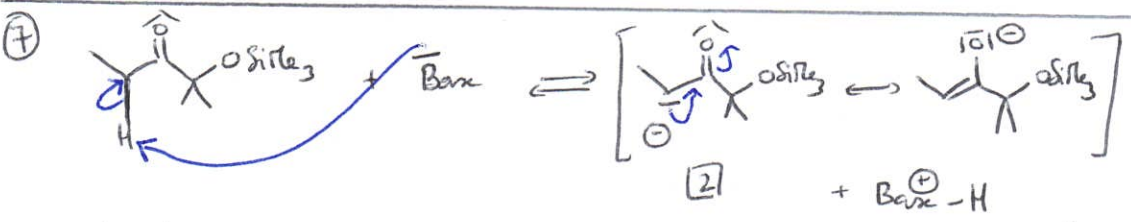
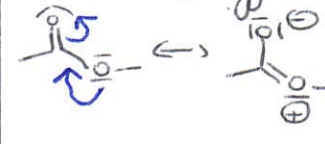


D'autre part, le déplacement chimique élevé ( $\delta = 4,64$  ppm) est cohérent avec la proximité de l'oxygène t. électroattracteur.

⑥ les bandes de vibration autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux elongations des 2 liaisons C=O.



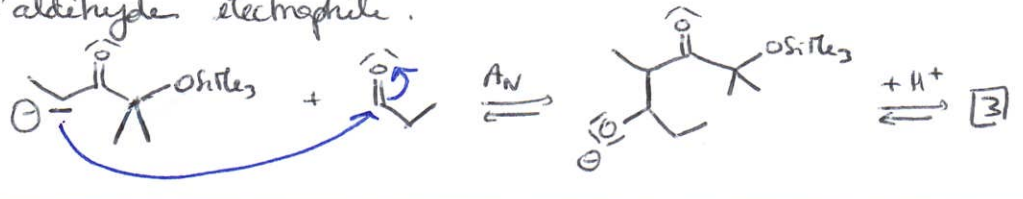
la bande C=O est abaissée ds l'estr à cause de la conjugaison avec l'atome d'oxygène.



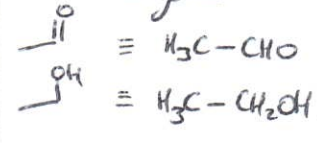
Base = LDA ici  
LDA E amidure donc pKa(amine/amidure) de l'ordre de 35.  
Base t. forte.

la base conjuguée de ① est stabilisée par délocalisation électronique ce qui justifie l'acidité relative de ①.

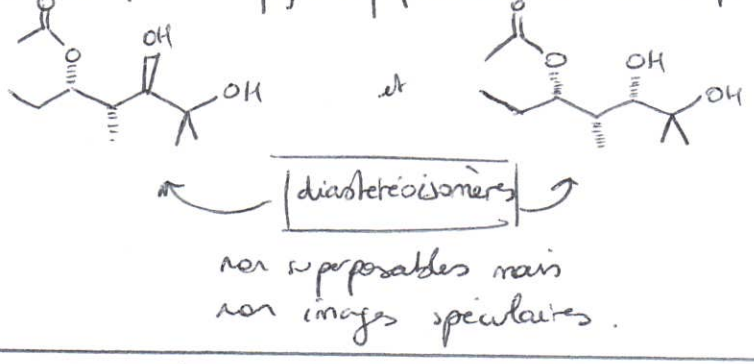
⑧ L'énolate ② est un nucléophile : il peut s'ajouter sur l'aldéhyde électrophile.



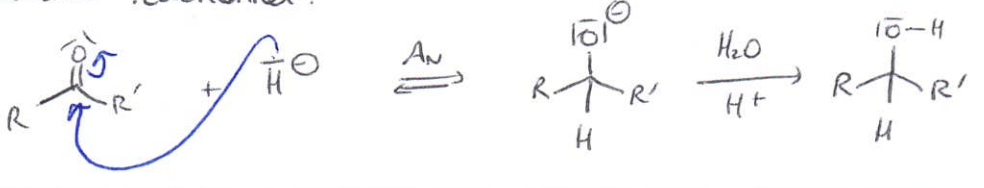
-CHO est le résidu "semi-développé" de l'aldéhyde



⑨ le composé ⑤ est obtenu par addition d'un hydrure sur le groupe cétone de ④. L'addition peut a priori s'opérer par les 2 faces (sans doute pas de façon équiprobable car le composé est chiral).

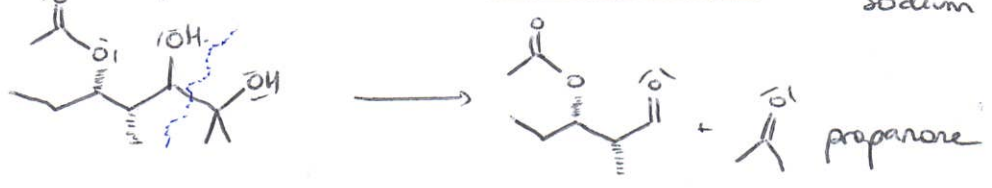


Réaction réversible :

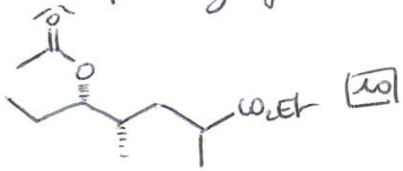


⑩ La transformation de ⑤ en ⑥ est une coupure oxydante de la liaison CC qui relie les alcools  $\Rightarrow$  clivage de diol.

le réactif consacré est l'acide périodique (ou périodate de sodium).



11) 12) se obtient par hydrogénation catalytique du dérivé éthyleteré [9]



12) 2 méthodes peuvent être proposées pour former 1 alcoolate.

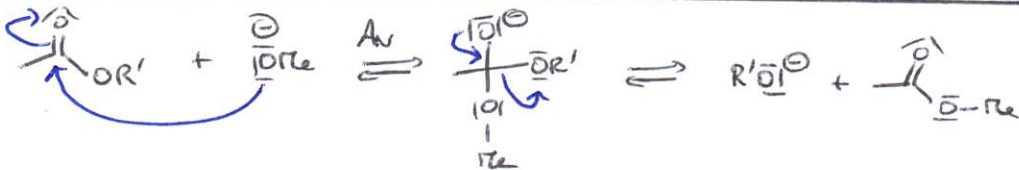
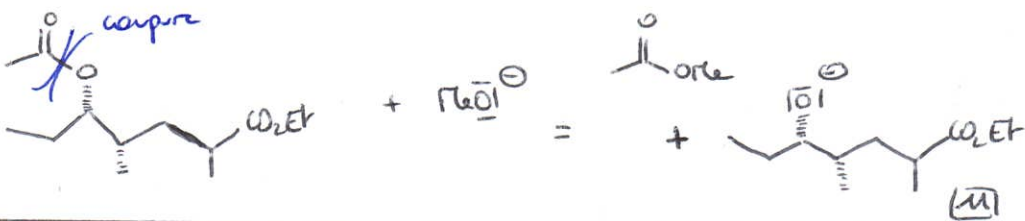
Méthode acido-basique action d'une base forte (hydroxyde de sodium)



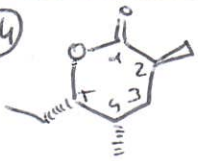
Méthode redox: action du sodium métallique (réducteur fort).



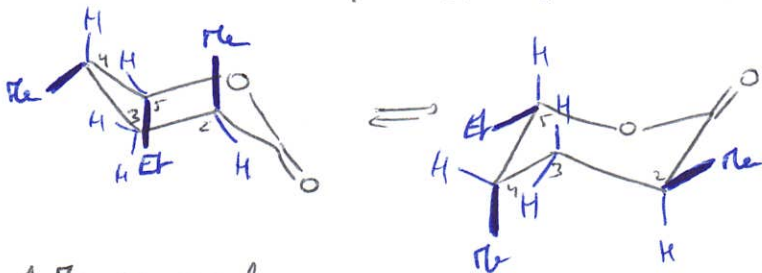
13)



14)



Les chaises doivent respecter l'orientation des groupes  
 sur C<sub>2</sub>: CH<sub>3</sub> vers le haut  
 et C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> vers le bas.



1 Me en axial  
 et 1 en équatorial  
 1 Et en axial

1 Me en axial et 1 en équatorial  
 1 Et en équatorial.

↳ + stable.

15) Réactions de préparation:  $\text{>}\text{C-Br} + \text{Na (s)} = \text{>}\text{CNa}$

### 3 précautions :

- ⊕ éviter la présence d'eau qui détruirait le magnésien.  
(vererie sèche, atmosphère sèche grâce à un sel anhydre...)
- ⊕ contrôler la teneur de  $R^0$  (p<sup>o</sup> exothermique  
⇒ introduit au point à point)
- ⊕ stabiliser le magnésien (solvant présentant des tablettes non liants).