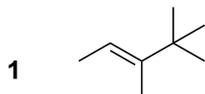


DM3 - Corrigé

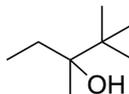
Exercice 1 : Transformation des alcènes



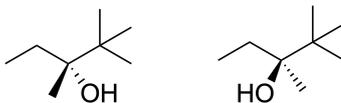
1. On étudie la transformation de l'alcène **1** en alcool.

(a) L'hydratation de l'alcène en alcool pose un problème de régiosélectivité. On peut donc obtenir deux régioisomères. Lors de l'hydratation de **1**, un ou deux centres stéréogènes sont créés, on peut donc obtenir au maximum 2 stéréoisomères pour le régioisomère Markovnikov et 4 pour l'anti-Markovnikov. Au total, cela fait 6 alcools différents.

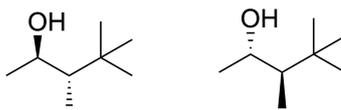
(b) En milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, la réaction d'hydratation est amorcée par une activation acide qui génère un carbocation. Le produit obtenu suit la régiosélectivité dite Markovnikov soit une liaison C-O sur le carbone correspondant au carbocation le plus stable :



Ce produit étant obtenu sous la forme d'un mélange racémique des deux énantiomères possibles :

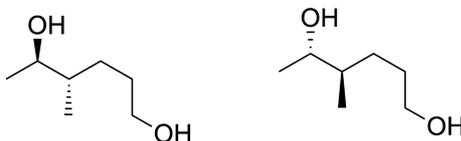


(c) Lorsque cet alcool est mis à réagir avec BH_3 puis traité par un mélange $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$, la réaction est sous contrôle cinétique stérique. On obtient donc le produit de régiosélectivité anti-Markovnikov. Du fait de l'addition *syn* de BH_3 sur la double liaison, ce produit est obtenu sous la forme d'un mélange racémique des deux énantiomères possibles :



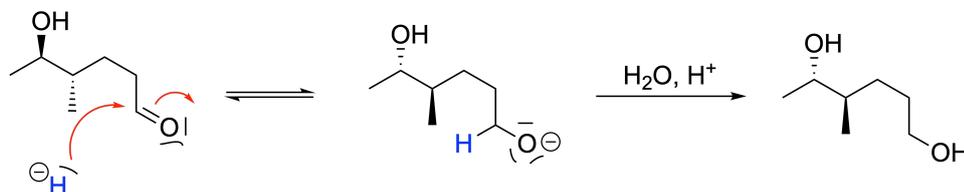
2. L'étude de l'hydrolyse oxydante dans le cas de l'hydroboration de la molécule **2** montre qu'un sous produit **3'** est formé en plus du mélange de stéréoisomères **3** attendu.

(a) La réaction est sous contrôle cinétique stérique et l'addition de BH_3 est *syn*, on obtient donc pour **3** un mélange racémique des énantiomères suivants :



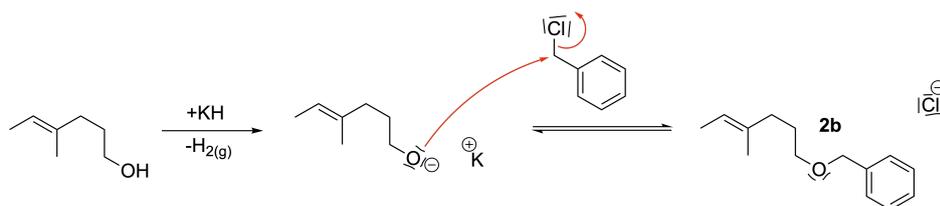
(b) **3** \rightarrow **3'** est une oxydation.

(c) Il s'agit d'une réduction d'un aldéhyde en alcool par addition nucléophile, le mécanisme schématisé où NaBH_4 est assimilé à un hydruure nucléophile est le suivant :

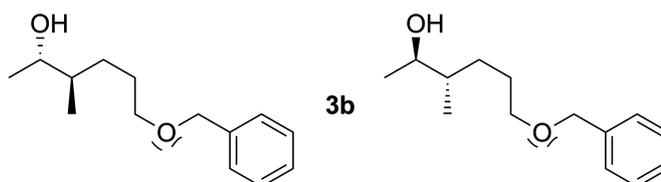


(d)

- i. Le mécanisme de formation de **2b** est probablement une S_N2 au vu de la force du nucléophile : alcoolate primaire. Cependant le fait que le potentiel carbocation primaire soit stabilisé par mésomérie favorise une S_N1 .



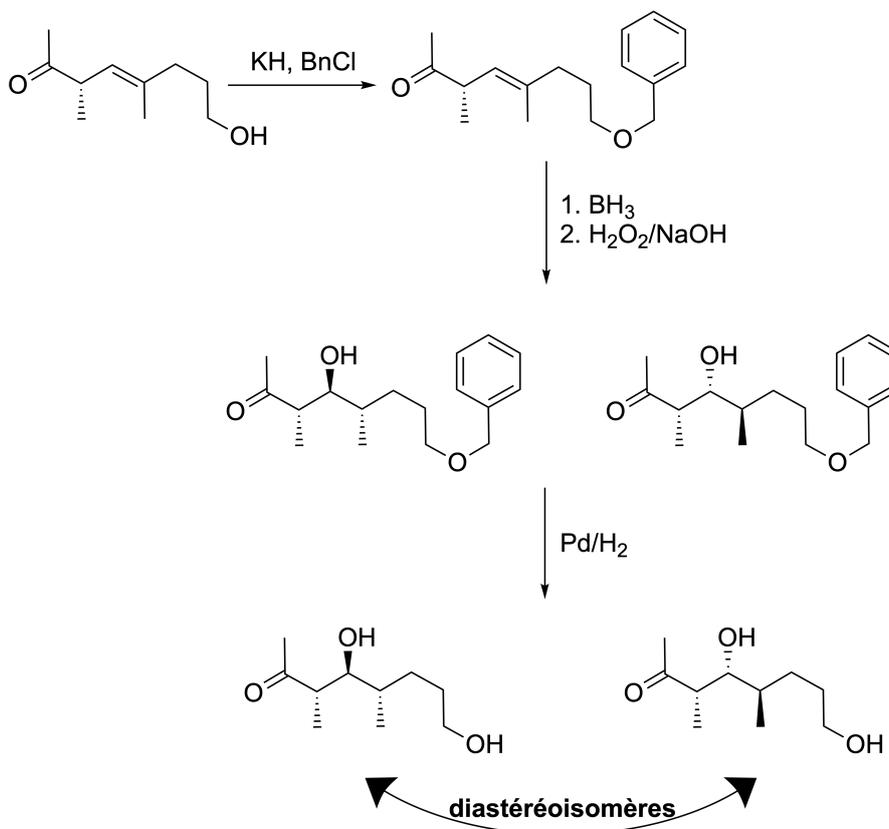
- ii. Les produit(s) **3b** obtenu(s) sont les deux énantiomères issu de l'addition *syn* :



- iii. La déprotection est réalisée par hydrogénation catalytique : H_2 sur palladium.

- (e) La voie de synthèse avec la réduction de **3'** en **3** ne nécessite qu'une seule étape en plus de l'hydratation tandis que la voie de synthèse par protection/déprotection en demande deux de plus, avec des procédés plus coûteux (H_2/Pd). On préférera donc la réduction de **3** en **3'**.

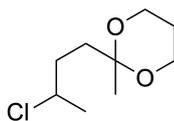
3. La régiosélectivité désirée dans cette transformation est une régiosélectivité anti-Markovnikov. On a un composé analogue à celui étudié question 2. Il risque donc d'y avoir une oxydation de l'alcool terminal lors de l'hydrolyse/oxydation. Cependant la stratégie de réduction proposée précédemment ne fonctionne plus du fait de la présence de la cétone qui serait aussi réduite par $NaBH_4$. Une séquence faisant intervenir une protection de l'alcool terminal semble donc optimale.



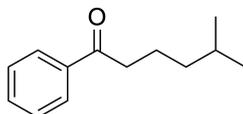
On obtient un mélange de 2 diastéréoisomères, en proportions différentes du fait de la chiralité du réactif. Il est donc *a priori* possible de séparer les produits par des méthodes physiques.

Exercice 2 :

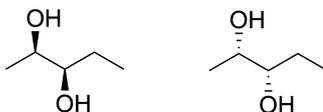
1. Il s'agit d'une acétalisation.



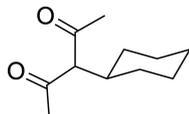
2. Il s'agit d'une alkylation en α d'une carbonyle, la triéthylamine permet une déprotonation de l'acétophénone pour former l'énolate correspondant qui réagit par S_N2 avec le chloroalcane.



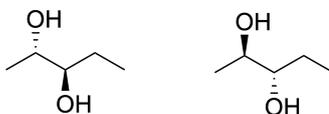
3. Il s'agit d'une dihydroxylation *syn*. On obtient le mélange de d'énantiomères correspondant à la stéréospécificité *syn*.



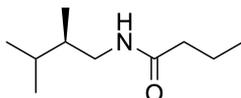
4. Il s'agit d'une alkylation en α d'une dicétone, K_2CO_3 permet une déprotonation pour former l'énolate correspondant qui réagit par S_N2 avec le bromocyclohexane.



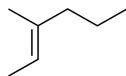
5. Il s'agit d'une époxydation par le m-CPBA suivi d'une ouverture en milieu basique (mécanisme S_N2) On obtient le mélange de d'énantiomères correspondant à la stéréospécificité d'addition *anti*.



6. Il s'agit de la formation d'un amide par $A_N + E$.



7. Il s'agit de la formation d'un ylure suivi d'une réaction de Wittig.



Exercice 3 :

Le corrigé est disponible exercice 8 fiche $A_N + E$.