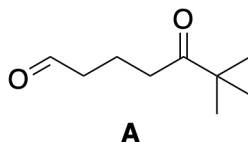


Exercices : Additions nucléophiles

Exercice 0 :

1. Donner les produits des réactions suivantes :
 - (a) acétone + $NaBH_4$
 - (b) acétone + éthan-1,2-diol en présence d'APTS catalytique
 - (c) acétone + $PhMgBr$
 - (d) acétone + 2 MeOH en présence d'APTS catalytique
 - (e) penta-1,3-diol + éthanal en présence d'acide
2. Donner le mécanisme des réactions 1a, 1c et 1d.

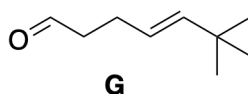
Problème 1 :



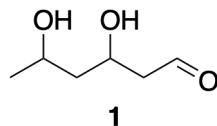
Le composé **A** est mis à réagir avec un équivalent d'éthan-1,2-diol en présence d'une quantité catalytique d'APTS (acide *para*-toluènesulfonique) dans le cyclohexane à reflux. On adapte un Dean Stark sur le montage. Au bout de 3h de réaction un liquide non miscible avec le cyclohexane est récupéré dans le Dean Stark et l'analyse du brut montre que l'on obtient un mélange de deux produits notés **B** et **C**.

Le composé **A** présente deux bandes d'absorption en infrarouge à 1740 et 1720 cm^{-1} . L'infrarouge du composé **B** ne présente plus que la bande à 1720 cm^{-1} alors que celui de **C** présente seulement celle à 1740 cm^{-1} .

1. Quelle est la réaction qui a lieu ? A quoi sert le Dean Stark ?
2. Justifier l'obtention de deux produits.
3. L'un des deux produits obtenus (noté **B**) est grandement majoritaire devant l'autre (**C**). Proposer une interprétation, on précisera le type de contrôle sous lequel se trouve la réaction.
4. Donner le mécanisme schématique correspondant à la formation de **B**.
5. **C** est isolé et soumis à l'action d'un équivalent de $LiAlH_4$ pour conduire après traitement au composé **D** de formule brute $C_{11}H_{22}O_3$. Donner la formule topologique de **D**, combien peut-on former de stéréoisomères de **D** ? Le produit obtenu a-t-il une activité optique ?
6. **D** est soumis à l'action de $SOCl_2$ en présence de pyridine pour former **E** de formule brute $C_{11}H_{21}O_2Cl$. Donner la formule topologique de **E** et l'équation bilan de la transformation.
7. **E** est soumis à l'action de *t*-BuOK dans le THF à reflux. On obtient un mélange de deux stéréoisomères **F** et **F'** avec **F** largement majoritaire. Donner **F**, **F'** et l'équation bilan de la réaction. De quel type de réaction s'agit-il, justifier l'obtention majoritaire de **F**.
8. Enfin **F** est mis en présence d'APTS dans un mélange eau/propanol pour conduire à **G**. Donner le mécanisme schématique permettant de passer de **F** à **G**.

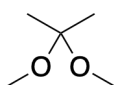


Problème 2 :



Le composé **1** est mis à réagir dans l'acétone en présence d'APTS catalytique. Un montage à reflux est utilisé et l'on obtient après purification le composé **2** de formule brute $C_9H_{16}O_3$, en infra rouge on observe la disparition d'une bande large autour de $3200 - 3300\text{ cm}^{-1}$. La bande de vibration d'élongation à 1745 cm^{-1} est visible pour **1** et **2**.

1. Proposer une structure pour **2** en analysant les données de l'énoncé.
2. Donner le mécanisme de formation de **2**.
3. **2** est ensuite mis à réagir avec 1,1 équivalent de $Ph - MgBr$ dans le THF ce qui permet d'obtenir après hydrolyse le composé **3** de formule brute $C_{15}H_{22}O_3$. Donner **3** et le mécanisme de sa formation.
4. **3** est ensuite mis à reflux dans le méthanol en présence d'APTS, on forme alors **4** et le composé **5**. Donner la formule topologique de **4**. Proposer un mécanisme pour la formation de **4** et **5** à partir de **3**.



5

5. Quelle est la réaction qui a lieu si l'on met **1** à réagir directement avec $Ph - MgBr$?
6. Expliquez la stratégie de synthèse employée pour la formation de **4** à partir de **1**.