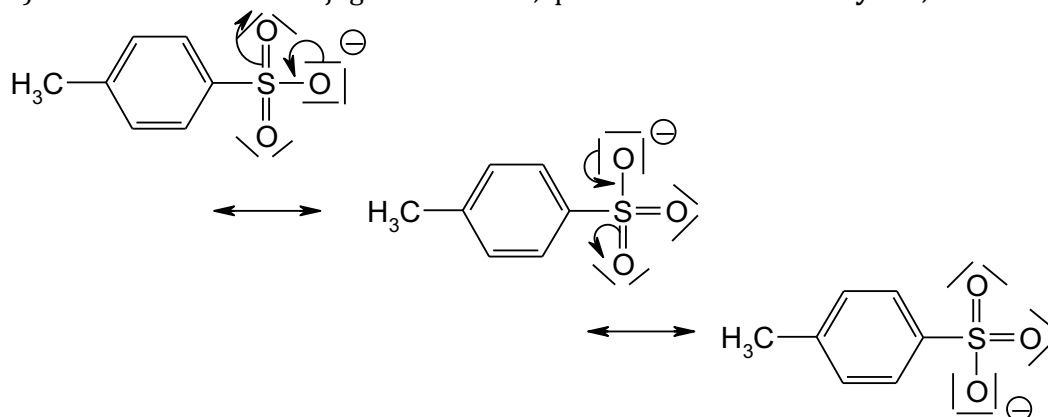


Corrigé exercice 26

MÉTHODE AU TOSYLATE

1) On écrit la base conjuguée de l'APTS, que l'on nomme l'ion **tosylate**, TsO^- :



La charge négative est parfaitement délocalisée sur les trois atomes d'oxygène, comme le montrent ces trois formules mésomères. **L'ion tosylate est donc une base particulièrement faible, ou ce qui revient au même, l'acide conjugué (APTS) est particulièrement fort.**

L'APTS est un acide fort organique. Il a l'avantage d'être solide à température ambiante, sa manipulation est donc facile. En raison de sa grande partie hydrophobe, il est soluble dans la plupart des solvants organiques.

On l'utilise donc lorsqu'on veut fournir facilement des ions H^+ en milieu non aqueux.

2)

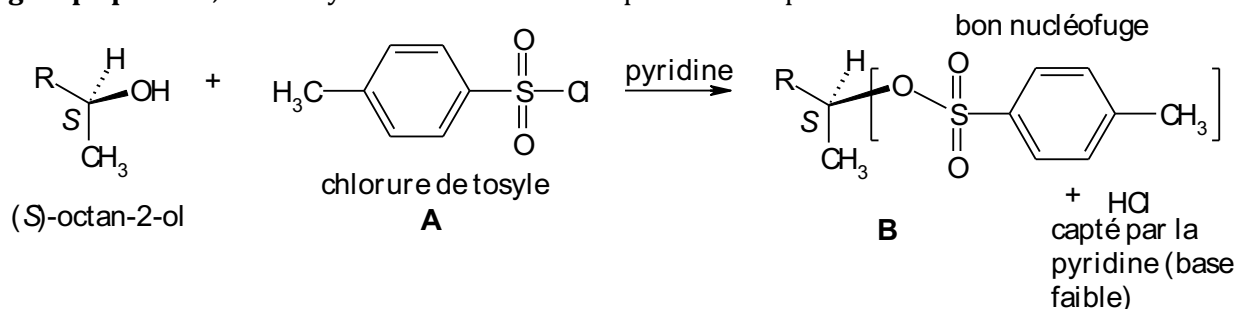
Branche de gauche : obtention de l'ester dextrogyre

Dans cette réaction, on estérifie le (*S*)-octan-2-ol sans modifier la configuration du carbone asymétrique. Cette réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool est très efficace pour synthétiser des esters et procède par un mécanisme d'addition nucléophile sur le groupe $\text{C}=\text{O}$ de CH_3COCl , suivi d'une élimination de Cl^- (cette réaction sera revue en 2ème année PC).

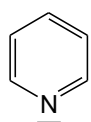
Branche de droite : obtention de l'ester lévogyre

En observant les pouvoirs rotatoires, on peut penser que **C** est l'énantiomère de l'ester précédent. Il y a donc eu inversion de configuration du carbone asymétrique, donc intervention d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.

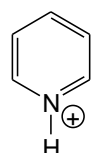
Pour substituer un alcool par mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$, **il faut d'abord transformer OH pour obtenir un bon groupe partant**, ici le tosylate : c'est le rôle de la première étape :



On rappelle que la pyridine a un triple rôle : c'est le **solvant** de la réaction ; elle participe au mécanisme réactionnel en **activant** le chlorure de tosylate pour qu'il puisse se lier à l'octan-2-ol ; puis, en fin de mécanisme, elle **capte l'ion H^+** provenant de la fonction alcool de départ.

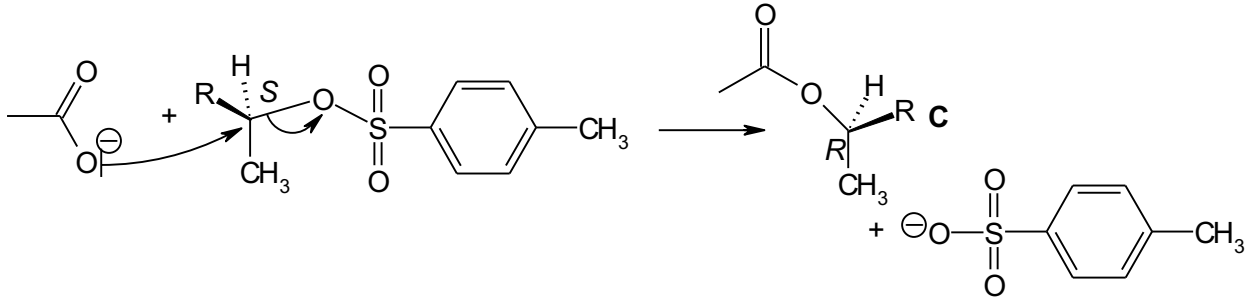


pyridine



ion pyridinium

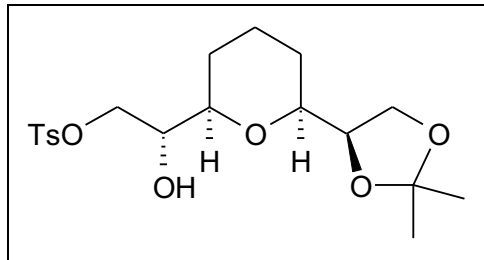
Le passage de **B** à **C** est une substitution nucléophile par mécanisme S_N2 avec inversion de Walden :



Le contre-cation est l'ion tétraéthylammonium. Cet ion est un **catalyseur de transfert de phase** : en raison de ses « pattes » hydrophobes, il permet d'entraîner l'anion CH_3COO^- avec lui dans la phase organique pour qu'il y rencontre l'alcool.

3) L'un des groupes OH est transformé en tosylate dans l'étape 1. Il se produit ensuite une réaction de Williamson intramoléculaire conduisant à la formation d'un époxyde. Comme la configuration absolue de l'atome asymétrique secondaire est conservée, ce n'est donc pas lui qui a subi la substitution. Le tosylate s'est donc formé en bout de chaîne.

Le produit de la première étape est donc :



La réaction est **régiosélective**, puisqu'on n'obtient pas l'isomère de position où le tosylate se serait formé sur le OH secondaire.

La formation du tosylate dans la pyridine n'étant pas renversible, on est sous contrôle cinétique.

L'obtention de cet isomère s'interprète donc par une **meilleure nucléophilie du OH primaire** dans le diol de départ, en raison d'un **moindre encombrement stérique** à cet endroit.

NaH fournit l'ion hydrure H^- , qui est une base très forte qui **déprotonne la fonction alcool restante**. En raison de la présence du tosylate primaire voisin, la réaction de Williamson intramoléculaire est quasi-immédiate :

