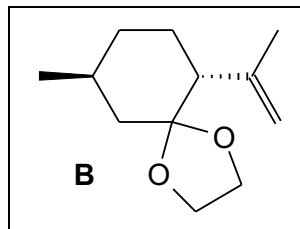


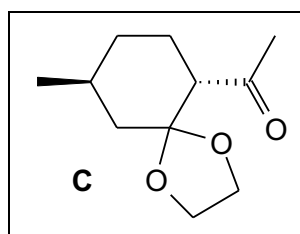
Corrigé exercice 40

INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

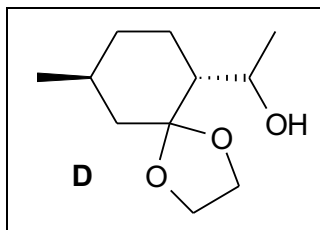
1) La première réaction est l'acétalisation de la fonction cétone par l'éthane-1,2-diol, avec l'APTS comme catalyseur acide. **B** est donc le dioxolane :



B est soumis à l'oxydation de Lemieux-Johnson, c'est-à-dire à la coupure oxydante de la fonction alcène ; on obtient donc la cétone **C** (et du méthanal) :

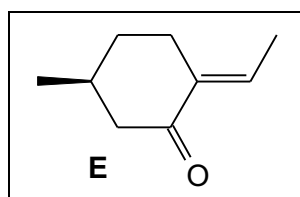


On procède ensuite à la réduction de la fonction cétone par NaBH_4 dans l'éthanol, pour obtenir l'alcool **D** :

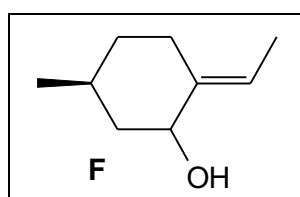


Traité par l'acide sulfurique concentré, la fonction alcool peut se déshydrater. Conformément à la règle de Saytsev, on obtient l'alcène le plus substitué, donc sur la liaison connectée au cycle.

Par ailleurs, la formule brute de **E** montre qu'il n'y a plus qu'un atome O, et deux atomes de carbone de moins... ceci suggère la disparition de la fonction acétal. En effet, en milieu acide concentré aqueux, les acétals sont hydrolysés en cétone. **E** est donc :



NaBH_4 dans l'éthanol réduit alors la fonction cétone :



2) Le passage à l'acétal a pour but de **protéger la fonction cétone** présente dans **A**. En effet, lors du passage de **C** à **D**, cette fonction cétone aurait été réduite également en alcool, qui aurait subi la déshydratation lors du traitement à l'acide sulfurique.

3) Le traitement des alcools par HBr concentré a généralement pour but de substituer OH par Br, la substitution étant rendue possible par la protonation de l'alcool lors de la première étape du mécanisme, pour obtenir un nucléofuge.

Le mécanisme est très probablement S_N1 ici, car la nucléophilie des halogénures est amoindrie dans les milieux très protiques, et car le carbocation est stabilisé par mésomérie donc se forme rapidement dans de tels milieux.

L'existence de deux formules mésomères montre également que la charge + et la liaison double sont délocalisés, d'où la possibilité d'obtention de **G** :

