

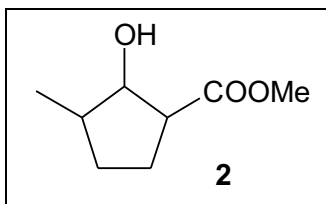
## Corrigé exercice 42

### SYNTHÈSE DU POITEDIOL

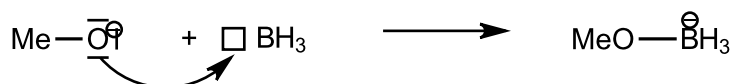
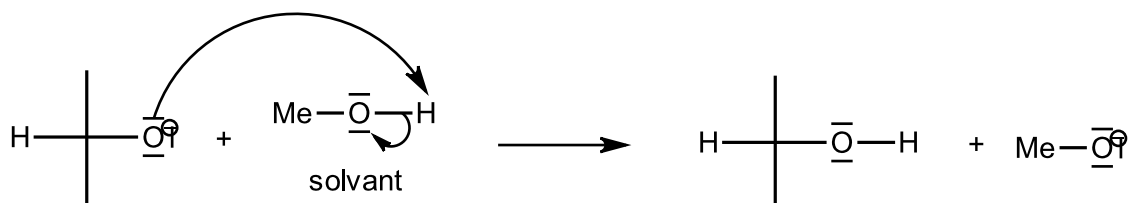
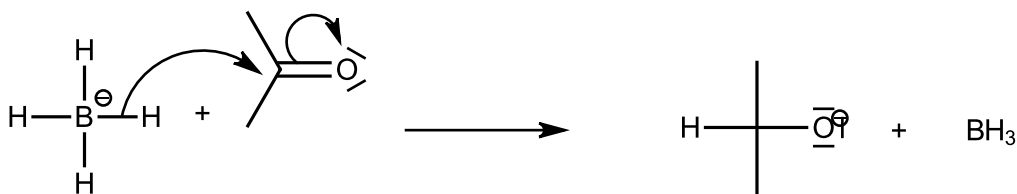
1)  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur **chiosélectif des groupes carbonyles**. Il réduit ici la fonction cétone de **1** en alcool secondaire. Un réducteur plus puissant comme  $\text{LiAlH}_4$  aurait également réduit le groupe ester.

La formule brute de **2** est bien compatible avec la conservation du cycle et de l'une des liaisons doubles  $\text{C} = \text{O}$  (celle de l'ester), puisque le degré d'insaturation est de :  $DI = \frac{2 \times 8 + 2 - 14}{2} = 2$ .

La structure de **2** est :

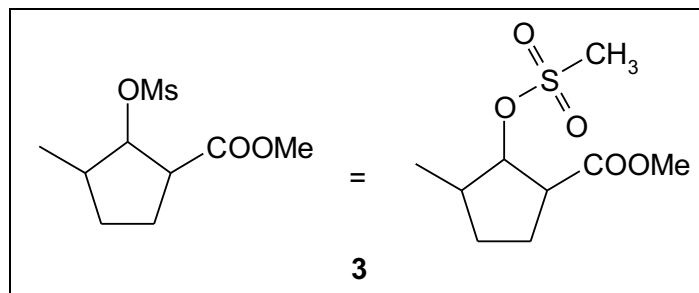


Mécanisme réactionnel de la réduction de la fonction cétone par  $\text{BH}_4^-$  :



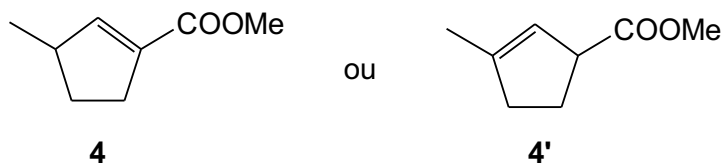
$\text{MeO}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$  peut alors céder de même ses trois autres hydrures et on obtient  $(\text{MeO})_4\text{B}^-$

2) Le chlorure de mésyle  $\text{MsCl}$  en solution dans la triéthylamine transforme les alcools en mésylates :

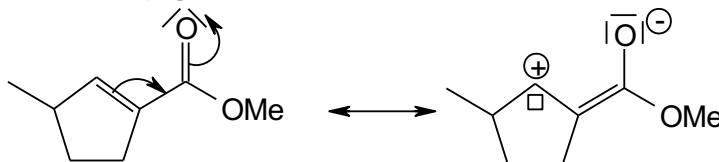


Le groupe mésylate est un très bon nucléofuge. Comme le solvant  $\text{Et}_3\text{N}$  est également une base, il se

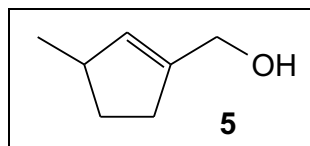
produit ici une réaction d'élimination sur **3** dès qu'il se forme, c'est pourquoi on ne peut pas l'isoler. Il y a a priori deux alcènes possibles, car il y a deux atomes d'hydrogène en bêta du mésylate :



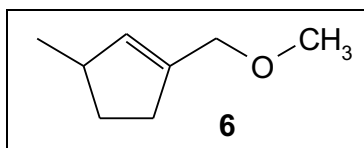
D'après la **règle de Saytsev**, le produit d'élimination majoritaire est l'alcène le plus stable. Il s'agit ici de **4** car **la liaison double est conjuguée avec la liaison C = O de l'ester** :



3) On applique l'indication :  $\text{LiAlH}_4$  réduit les esters. On remplace la fonction ester par la fonction alcool primaire pour obtenir :

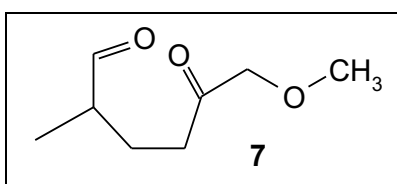


$\text{NaH}$  fournit la base forte  $\text{H}^-$ , classiquement utilisée pour déprotonner les alcools. L'alcoolate obtenu substitue immédiatement l'ion iodure de  $\text{CH}_3\text{I}$  par mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  et on obtient l'éther méthylique, selon la séquence de Williamson :

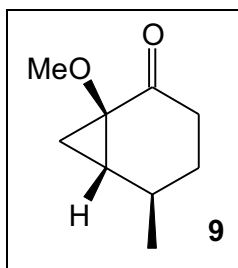


4) Pour réaliser la réaction de Lemieux-Johnson, on dissout **6** dans un solvant constitué d'un mélange d'eau et d'un solvant oxygéné, on ajoute un excès de  $\text{NaIO}_4$  (au moins deux équivalents), et  $\text{OsO}_4$  en quantité catalytique.

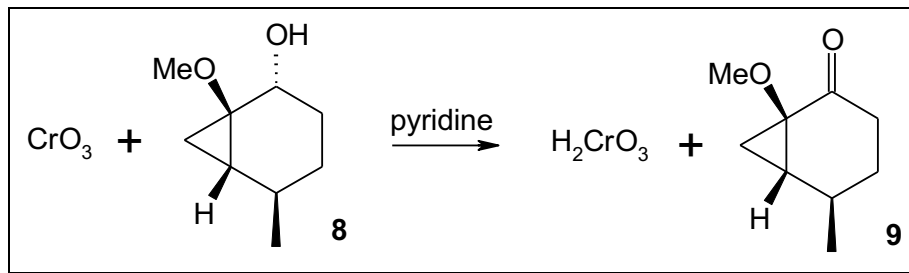
Il se produit alors la coupure oxydante de la fonction alcène, ce qui conduit à :



5)  $\text{CrO}_3$  est une espèce du chrome au nombre d'oxydation +VI : c'est donc un bon oxydant des alcools. La fonction alcool secondaire de **8** est convertie en cétone :

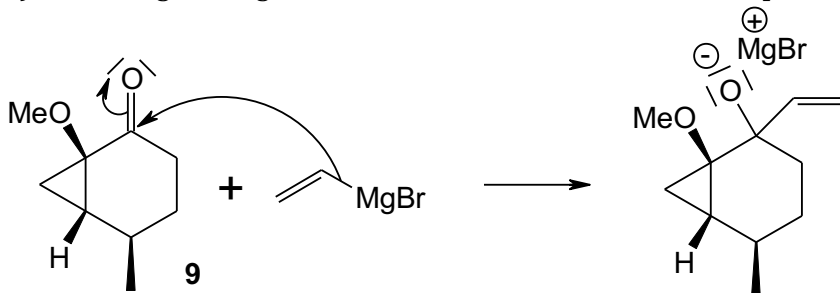


Les nombres d'oxydation passent de 0 dans l'alcool **8** à +II dans la cétone **9** et de +VI dans  $\text{CrO}_3$  à +IV dans  $\text{H}_2\text{CrO}_3$ . La stœchiométrie de la réaction est donc simplement de 1:1, et les deux atomes d'hydrogène éliminés de **8** lors du passage à **9** se retrouvent dans  $\text{H}_2\text{CrO}_3$ , l'équation est donc :



On évite ici l'oxydation par une solution aqueuse acide, en raison de la fragilité de la molécule **8**. En raison de la tension du cycle cyclopropane, on peut craindre que la moindre protonation du groupe méthoxy entraînerait le départ de celui-ci, avec formation d'un carbocation qui se réarrangerait pour soulager la tension de cycle.

6) Les organomagnésiens réalisent des **additions nucléophiles** sur les cétones. Ici, on obtient :



Puis, lors de l'hydrolyse très prudente (milieu neutre ou acide très dilué) :

