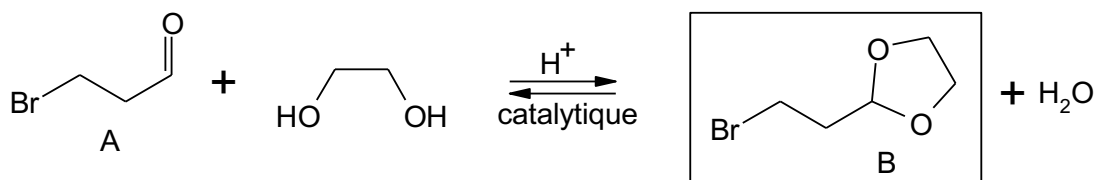


Corrigé exercice 31

SYNTHÈSE D'UN TERPÈNE

1) La réaction d'un composé carbonylé avec un diol, en présence d'un acide, est une acétalisation.

La formule brute de B est compatible avec la présence d'un cycle car il y a une insaturation (avec 5 atomes C, le nombre d'atomes H ou Br pour avoir la saturation serait de $2 \times 5 + 2 = 12$, et on n'en a que 10). En outre, le terme « dioxolane » fait référence à cet acétal cyclique à 5 atomes.

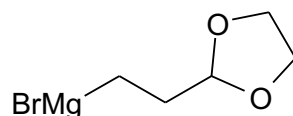


La réaction ci-dessus a une constante d'équilibre proche de 1 ; elle n'est pas particulièrement favorable ni dans un sens ni dans l'autre, ni sur le plan énergétique, ni sur le plan entropique.

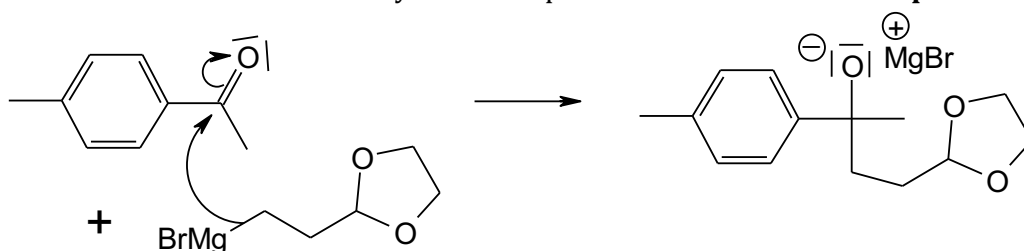
Pour la déplacer dans le sens direct voulu, il faut bloquer cinétiquement le sens inverse en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. Pour cela, on ajoute du toluène et on place le tout dans un montage de **Dean-Stark**. On porte au reflux jusqu'à récupération de la quantité théorique d'eau dans le tube décanteur.

Le catalyseur acide utilisé doit être non aqueux, on utilise en général l'APTS.

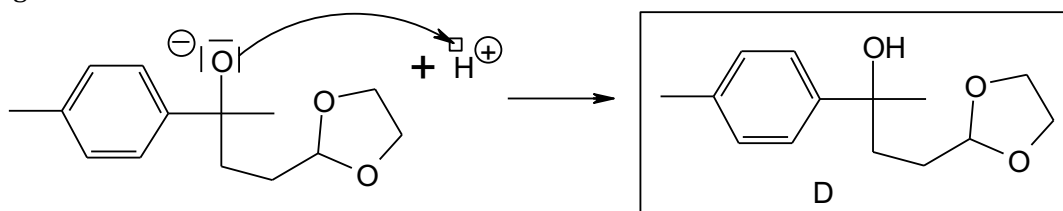
2) B est dissous dans l'éther anhydre et additionné de magnésium en copeaux. On obtient :



On ajoute alors C dissous dans l'éther anhydre et il se produit une **addition nucléophile** :



Lorsque la réaction est terminée, on verse le milieu réactionnel dans une solution aqueuse froide légèrement acide :



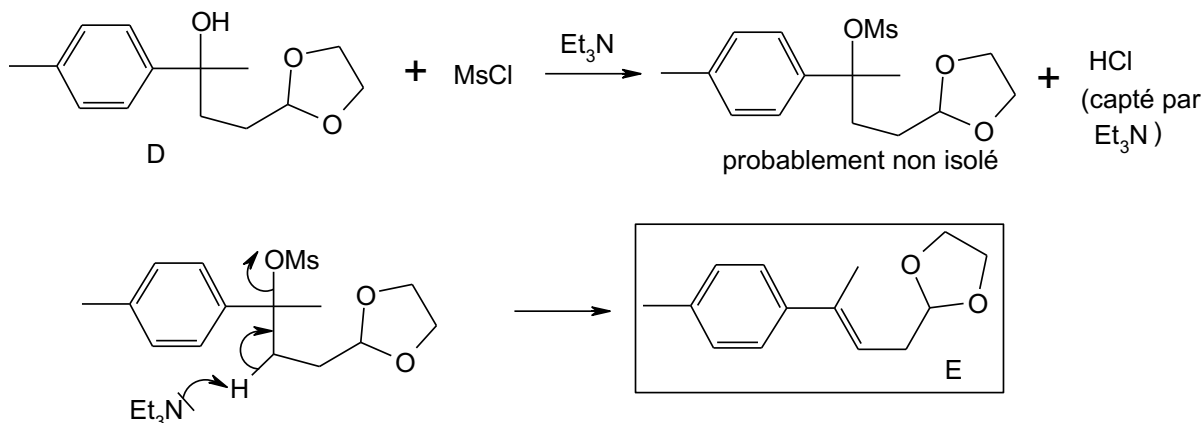
On retrouve bien la formule brute de D : $C_{14}H_{20}O_3$, avec un degré d'insaturation de 5 (il faudrait $2 \times 14 + 2 = 30$ atomes H pour saturer une molécule à 14 atomes C et on n'en a que 20), ce qui correspond à trois liaisons doubles et deux cycles.

L'hydrolyse acide doit rester prudente, ce qui signifie une concentration d'acide faible et une basse température, ceci pour éviter l'hydrolyse de l'acétal, qui régénérerait la fonction aldéhyde et l'éthane-1,2-diol.

3) On veut réaliser la déshydratation de l'alcool (élimination d'eau).

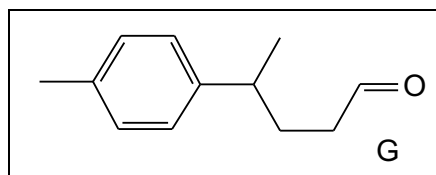
Le chauffage en milieu acide sulfurique concentré est absolument exclu, car cela détruirait la fonction

acétal. Il faut donc utiliser la **méthode au mésylate**. Il est probable que le mésylate subira directement l'élimination dès sa formation dans le solvant triméthylamine, étant donné la grande facilité d'obtention de l'alcène, conjugué avec le groupe phényle (sinon, on ajoute une base plus forte, après formation du mésylate).



L'élimination se fait sur la position la plus substituée, conformément à la **règle de Saytsev**.

4) L'hydrolyse acido-catalysée de **F** régénère la fonction aldéhyde (et l'éthane-1,2-diol), on obtient donc :



La formule brute C₁₂H₁₆O est bien confirmée, avec un degré d'insaturation de 5 (une molécule saturée avec 12 atomes C aurait 2 × 12 + 2 = 26 atomes H, et on n'en a que 16), correspondant à 4 liaisons doubles et un cycle.

Le dioxolane formé a eu pour rôle de **protéger la fonction aldéhyde de A**. Celle-ci est notamment incompatible avec la présence d'organomagnésiens, qui réagissent avec elles par addition nucléophile.