

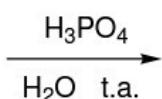
## Td Transformation De La Matière En Chimie Organique : Additions Sur Les Doubles Et Triples Liaisons C-C

### Applications Directes Du Cours

#### Ex 1.

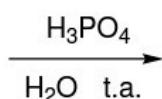
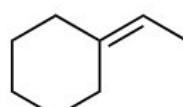
Déterminer le produit majoritaire associé aux schémas de synthèse suivants.

1.



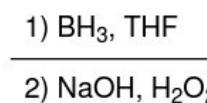
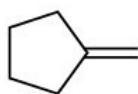
?

5.



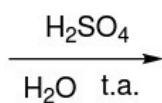
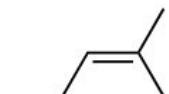
?

2.



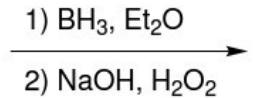
?

6.



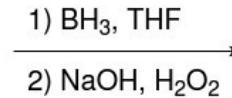
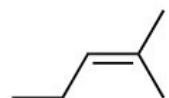
?

3.



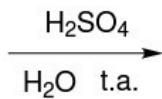
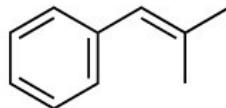
?

7.



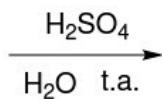
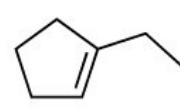
?

4.



?

8.



?

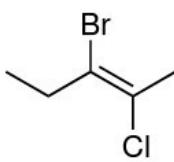
#### Ex 2.

1. Déterminer le(s) produit(s) issu(s) de l'hydrogénéation catalytique des alcènes suivants. Le cas échéant, préciser le lien d'isoméries entre les produits obtenus. On ne cherchera pas à identifier un produit majoritaire le cas échéant.

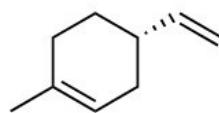
(a)

(Z)-3,4-diméthylhex-3-ène

(b)



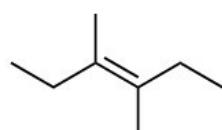
(c)



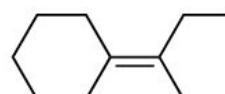
(d)

(5R)-(E)-4,5-diméthylhept-3-ène

(e)

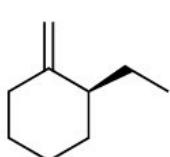


(f)

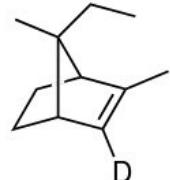


2. Déterminer le produit majoritaire issu de l'hydrogénéation catalytique des alcènes suivants.

(a)



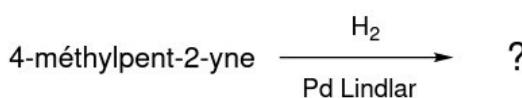
(b)



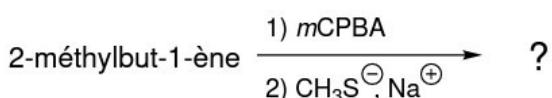
### Ex 3.

Déterminer le régioisomère majoritaire associé aux schémas de synthèse suivants. Le cas échéant, préciser les stéréoisomères obtenus.

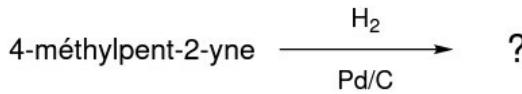
1.



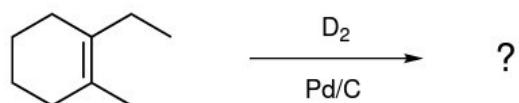
6.



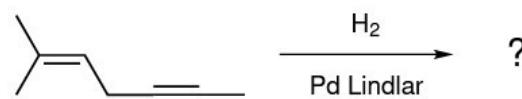
2.



7.



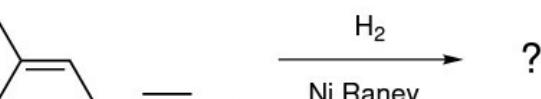
3.



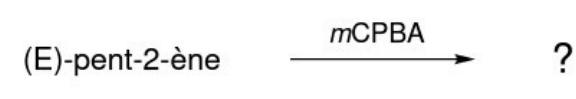
8.



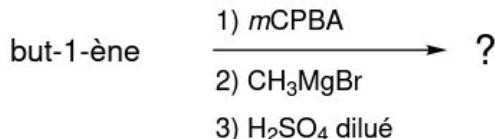
4.



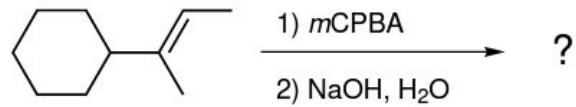
9.



5.



10.



### Ex 4.

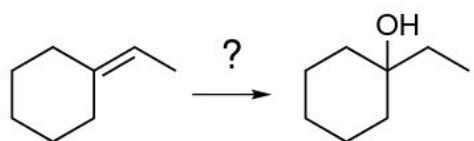
Préciser la structure et les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes des produits obtenus à la suite des différentes transformations proposées sur le 1-méthylcyclohex-1-ène :

1. Hydratation en milieu acide fort ; on donnera le mécanisme réactionnel.
2. Hydrogénéation sur Pd/C.
3. Hydroboration suivie d'une oxydation en milieu basique.
4. Action de *m*CPBA suivi d'une hydrolyse basique.
5. Action de *m*CPBA suivi de l'addition de EtMgBr puis d'une hydrolyse acide.

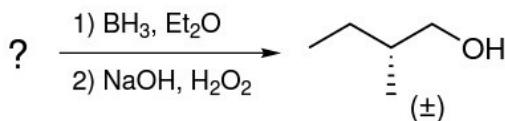
**Ex 5.**

Compléter les schémas de synthèse suivants en indiquant, selon les cas, le substrat, les réactifs ou les conditions opératoires qui manquent.

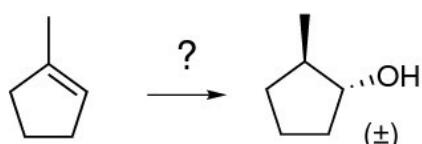
1.



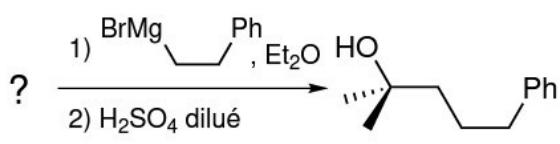
5.



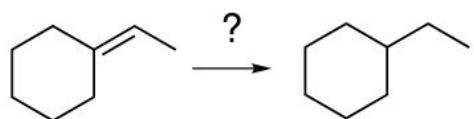
2.



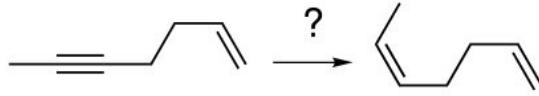
6.



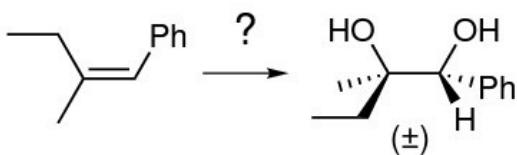
3.



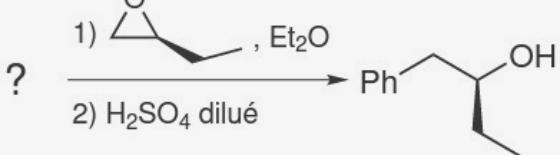
7.



4.



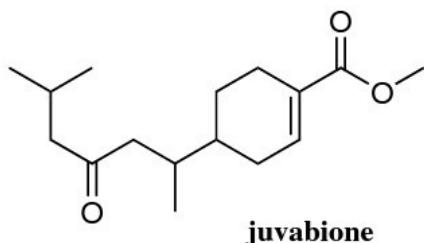
8.



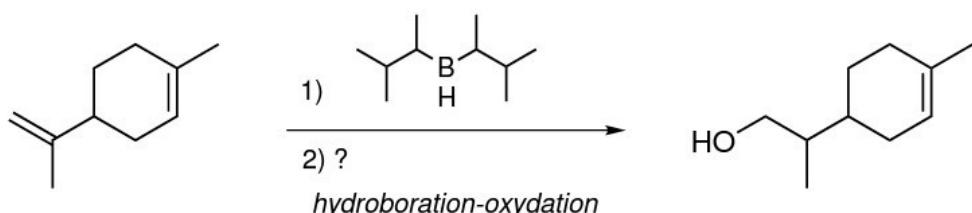
## S'entraîner

### Ex 1. (d'après écrit CCINP PC 2015)

La juvabione est un dérivé terpénique que l'on peut extraire de certaines plantes. Elle présente un effet hormonal sur la croissance des insectes.



La synthèse de la juvabione par Pawson, Cheung, Gurbaxani et Saucy (*J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 336) met en jeu d'une étape d'hydroboration-oxydation.

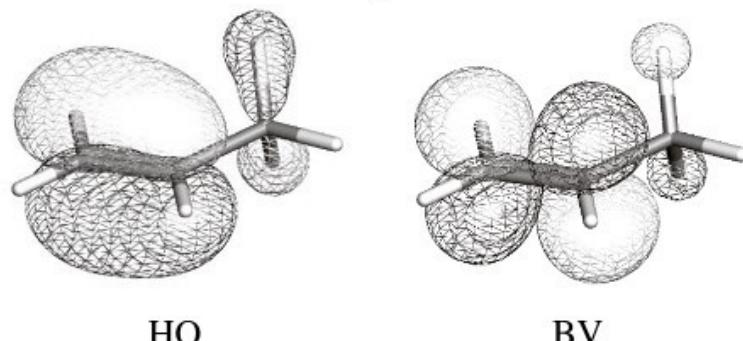


On répondra aux questions suivantes à l'aide du document proposé en fin d'exercice.

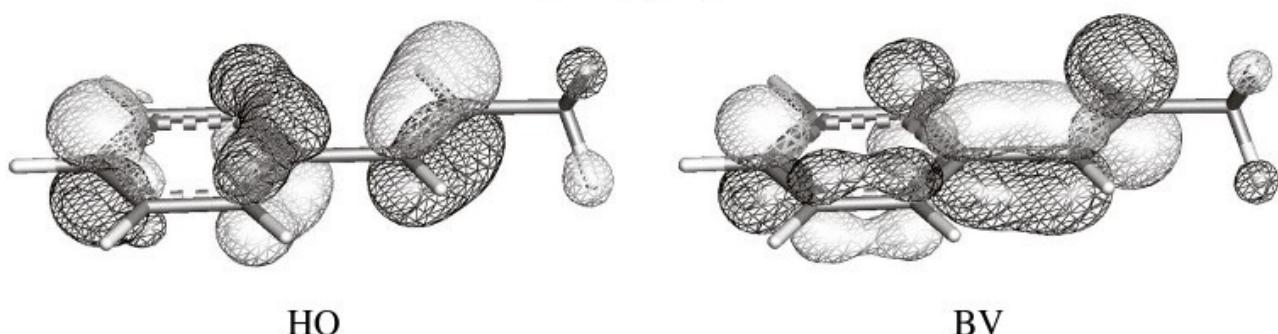
1. L'extrait de la synthèse de la juvabione par Pawson et al. propose l'utilisation d'un hydrure de bore, que l'on pourra noter  $\text{R}_2\text{BH}$ , qui permet une action analogue à  $\text{B}_2\text{H}_6$  en améliorant la sélectivité. Proposer un mécanisme pour la première étape. Rappeler les conditions opératoires pour la seconde étape.
2. En supposant que la réaction est sous contrôle orbitalaire, donner le produit majoritaire de la réaction de  $\text{B}_2\text{H}_6$  sur le propène.
3. La réaction de  $\text{B}_2\text{H}_6$  sur le (E)-1-phénylpropène en présence d'un solvant basique (pyridine) suivie d'une oxydation donne majoritairement le 1-phénylpropan-1-ol. Montrer que ce résultat est incompatible avec un contrôle orbitalaire.
4. Dans l'hypothèse où cette réaction s'effectue sous contrôle stérique, en déduire du phényle ou du méthyle quel est le groupe le plus encombrant. Proposer une explication.
5. Les charges partielles calculées sur les carbones du 1-phénylpropène sont de  $-0,06e$  sur le C n°1 et  $+0,047e$  sur le C n°2. La réaction du réactif boré sur l'alcène peut-elle être commandée par l'électrostatique (contrôle de charge) ?
6. Justifier la sélectivité observée dans la synthèse de la juvabione de Pawson *et al.* dans l'hypothèse d'un contrôle stérique. En déduire l'intérêt de l'hydrure de bore employé à la place de  $\text{B}_2\text{H}_6$  pour cette réaction.

## Orbitales frontalières de quelques composés organiques

**Propène**



**1-phénylpropène**



*Calculs effectués par la méthode de Fenske-Hall via le logiciel Jimp2*

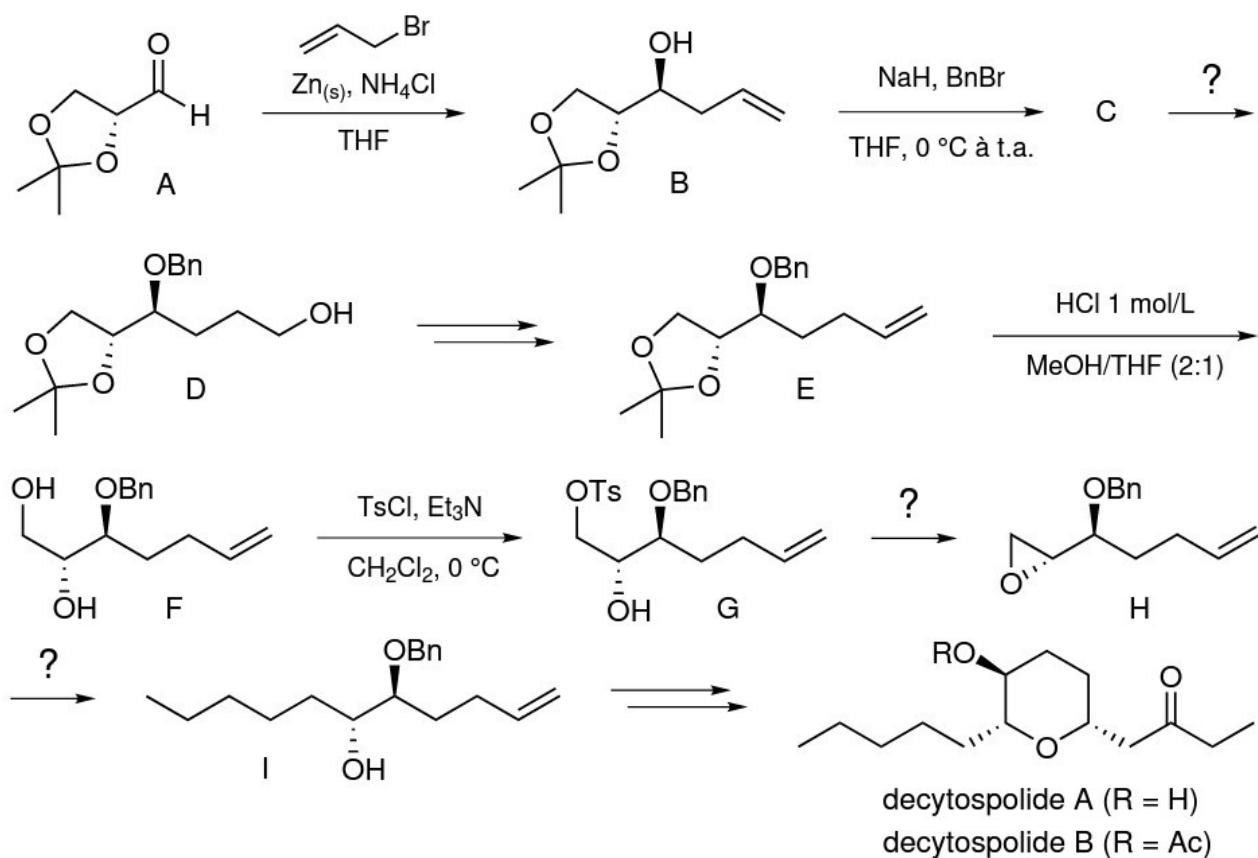
### Ex 2.

Le composé X est de formule brute C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>. L'hydrogénéation du composé X conduit au 2,4-diméthylpentane. L'hydroboration-oxydation du composé X donne majoritairement un mélange racémique de 2,4-diméthylpentan-1-ol.

Identifier X et donner le(s) produit(s) majoritaire(s) obtenu(s) lorsque celui-ci est traité à température ambiante par une solution aqueuse d'acide sulfurique.

### Ex 3.

Les decytospolides A et B ont été isolées en 2011 d'un champignon d'espèce *Cytospora* vivant en symbiose avec un arbuste *Ilex canariensis*. N. Kommu et son équipe en ont proposé une synthèse totale (*Tetrahedron : Asymmetry*, 2015, 26, 296) dont nous étudions ici quelques étapes.



1. Proposer d'autres conditions opératoires que celles proposées pour la transformation de A en B. On ne se souciera pas de la stéréochimie de B.
2. Donner la structure du produit C. Proposer un mécanisme pour son obtention. On précise que Bn est le groupe benzyle  $PhCH_2$ .
3. Proposer des conditions opératoires pour la transformation de C en D.

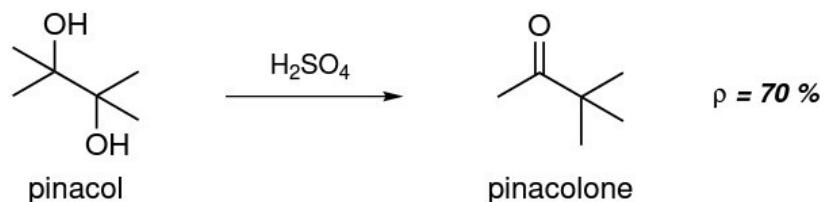
On ne s'intéresse pas aux transformations conduisant de D à E (deux étapes).

4. L'étape E → F permet de déprotéger le diol vicinal. Quel était l'intérêt de cette protection ?
5. Un seul équivalent de chlorure de para-toluenesulfonyle (chlorure de tosyle TsCl) est employé pour former G à partir de F. Justifier la régiosélectivité observée. Quel est l'intérêt de cette transformation ?
6. Proposer des conditions opératoires et un mécanisme pour la formation de H à partir de G.
7. Proposer des conditions opératoires et un mécanisme pour la formation de I à partir de H. Justifier la régiosélectivité observée.

## Approfondir

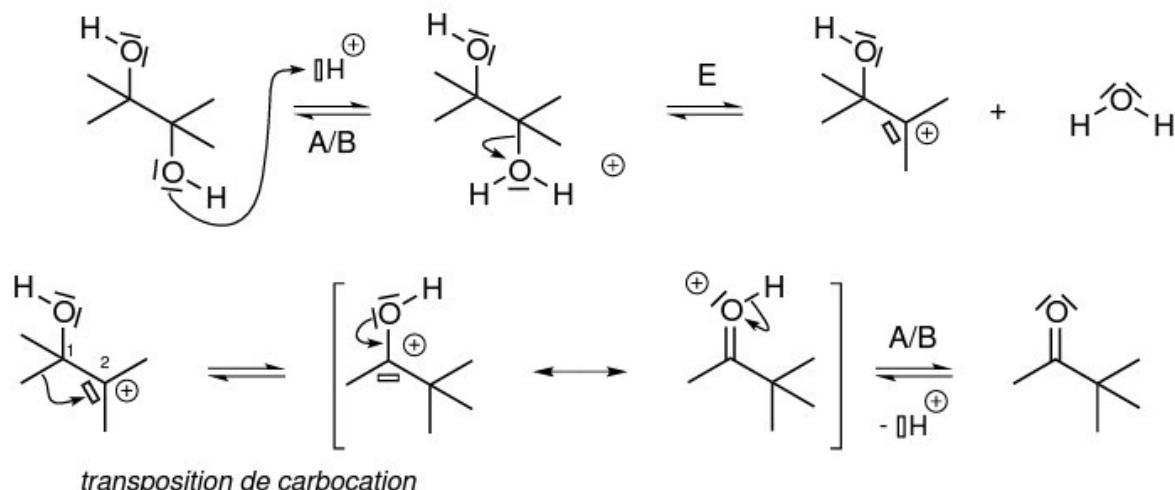
Ex 1.

En milieu acide fort ( $H_2SO_4$ ), le pinacol se transforme en pinacolone, via la modification de son squelette carboné. Cette modification s'explique par une transposition de carbocation appelée ici *transposition pinacolique*.



Le document suivant décrit le mécanisme associé à cette transformation.

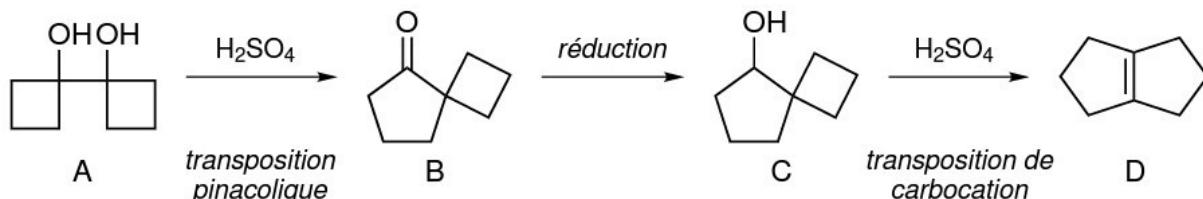
Les diols vicinaux tertiaires se transposent en milieu acide en cétones  $\alpha$ -tertiaires. C'est le nom ordinaire du plus simple de ces diols vicinaux, le pinacol, qui a donné le nom de *transposition pinacolique* à ce type de réactions (ou bien dans ce cas précis, transposition pinacol/pinacolone). Quatre étapes élémentaires sont mises en jeu. Dans la première, l'un des groupes OH est protoné. Dans la deuxième, une molécule d'eau est éliminée ; il se forme un carbocation tertiaire. Celui-ci se transpose dans la troisième étape par déplacement [1,2] de manière à former un carbocation plus stable, à savoir un ion carboxonium, stabilisé par mésomérie. C'est le moteur de la transposition. Celui-ci est finalement déprotoné dans la dernière étape pour conduire à la cétone finale.



Source : R. Brückner, Mécanismes réactionnels en chimie organique, Univ. Freiburg, 1999

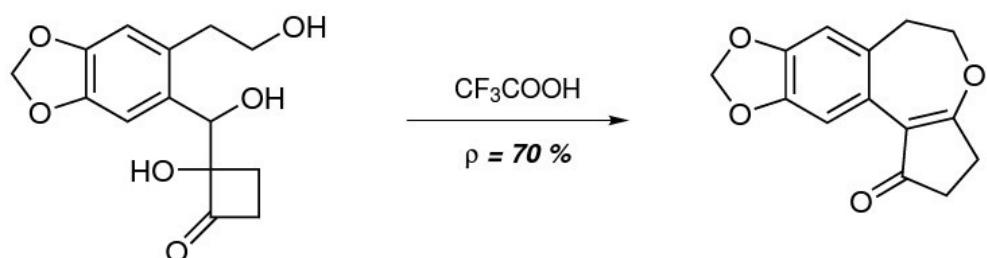
La transposition pinacolique est couramment rencontrée sur d'autres diols vicinaux doublement di- ou tri-substitués.

La synthèse de l'alcène tétrasubstitué D met en jeu une transposition pinacolique pour la formation du bicyclette B et une simple transposition de carbocation pour la formation de D.



1. À l'aide du document, proposer un mécanisme pour la formation du bicyclette B à partir du diol A.
2. Indiquer des conditions opératoires pour l'étape de réduction.
3. Proposer un mécanisme pour l'obtention de l'alcène tétrasubstitué D. Proposer un moteur à la transposition.

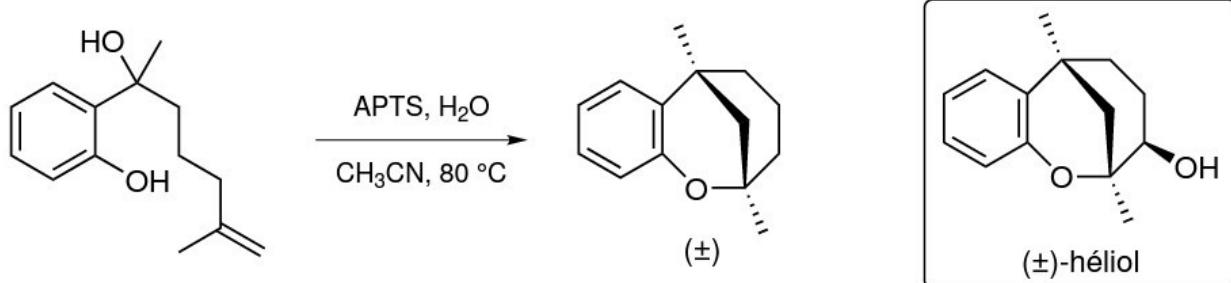
La synthèse totale de la Céphalotaxine réalisée par l'équipe de P. S. Mariano (*J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7335) met également en jeu une transposition pinacolique.



4. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

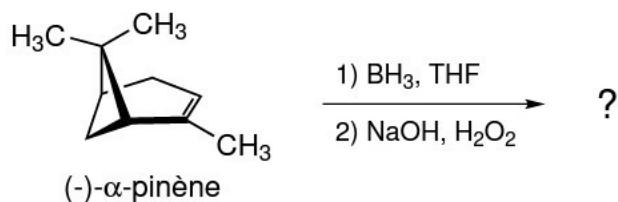
### Ex 2.

Proposer un mécanisme plausible pour la transformation suivante, étape-clef dans la synthèse totale du  $(\pm)$ -héliol par l'équipe de T. R. R. Pettus en 2012, sans se soucier de la stéréochimie.



**Ex 3.**

L' $\alpha$ -pinène, terpène isolé de la résine de pin, est un des constituants principaux de l'essence de térébenthine (diluant à peinture). Les deux énantiomères de l' $\alpha$ -pinène sont d'origine naturelle. Pour déterminer l'excès énantiomérique d' $\alpha$ -pinène dans divers épicéas, l' $\alpha$ -pinène isolé a été modifié par hydroboration-oxydation comme indiqué ci-dessous pour l'énantiomère lévogyre.



Donner tous les produits obtenus en précisant les liens d'isométrie. Indiquer, en justifiant, lequel est majoritaire.