

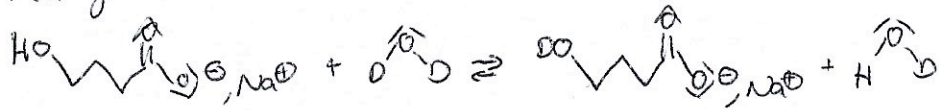
①

Entraînement 1

- Ent. 1: Protection d'une double liaison C=C par acétalisation lors de (4) → (5), vis-à-vis de la réduction lors de (5) → (6).
- Ent. 3: Protection de la cétone par acétalisation lors de 3 → 13, vis-à-vis de la réduction 13 → 14. Déprotection par hydrolyse de l'acétal 16 → 2.
- Ent. 4: Protection d'un alcool sous forme OTBS, vis-à-vis de l'acylation lors de l'ajout de 23.
- Ent. 5: Protection d'un diol par acétalisation lors de (6) → (7), vis-à-vis de l'acylation (7) → (8).

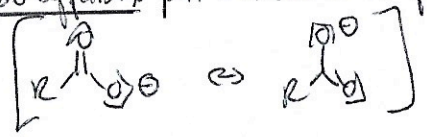
Entraînement 2

Le proton non observé en RMN est celui du groupe OH, relativement labile, qui peut s'échanger avec le deutérium du solvant selon:

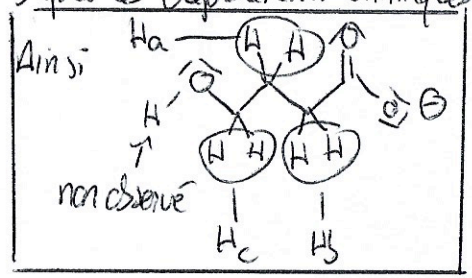


Spectre IR:

- Bande vers 3320 cm<sup>-1</sup>: vibration d'élongation de liaison O-H
  - Bande vers 2950 cm<sup>-1</sup>: vibration d'élongation de liaison C-H
  - Bande vers 1560 cm<sup>-1</sup>: vibration d'élongation de liaison C=O
- Cette dernière est associée à un nombre d'onde inhabituellement bas car la liaison est affaiblie par l'existence de formes mésoniques:

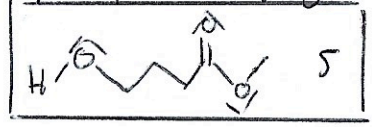


3. Les protons H<sub>a</sub> et H<sub>c</sub> apparaissent sous forme de triplets ayant des constantes de couplage différentes, donc chacun possède 2 voisins équivalents et ne sont pas voisins entre eux. On en déduit que H<sub>a</sub> correspond aux CH<sub>2</sub> centraux (donc le multiplet est un triplet dédoublé). D'après les déplacements chimiques H<sub>b</sub> est à côté de C=O et H<sub>c</sub> à côté de O.

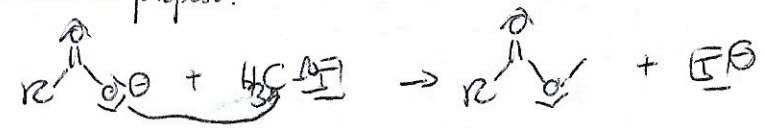


H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> apparaissent sous forme de triplets car les atomes d'hydrogène autres que H<sub>a</sub> sont trop éloignés puisque le couplage est visible.

4. Structure du composé 5:



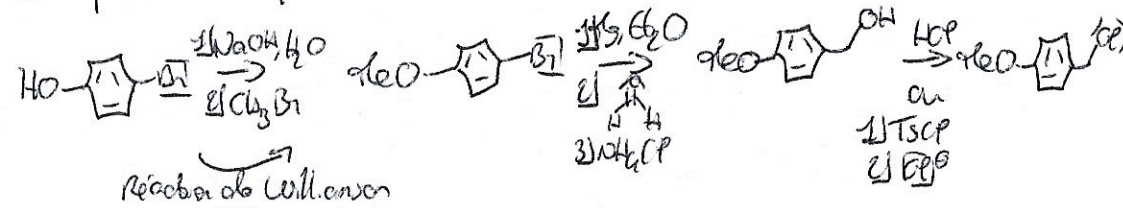
réaction proposée:



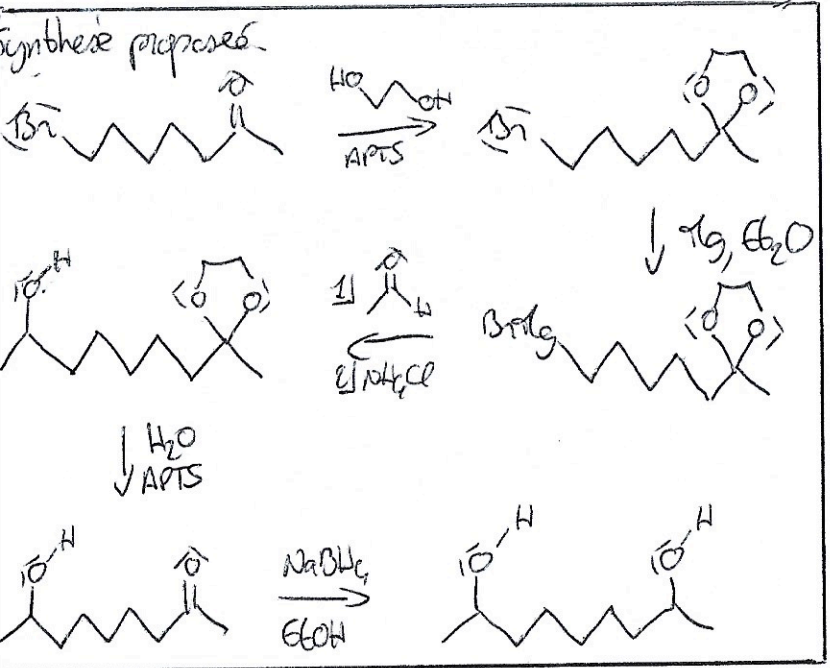
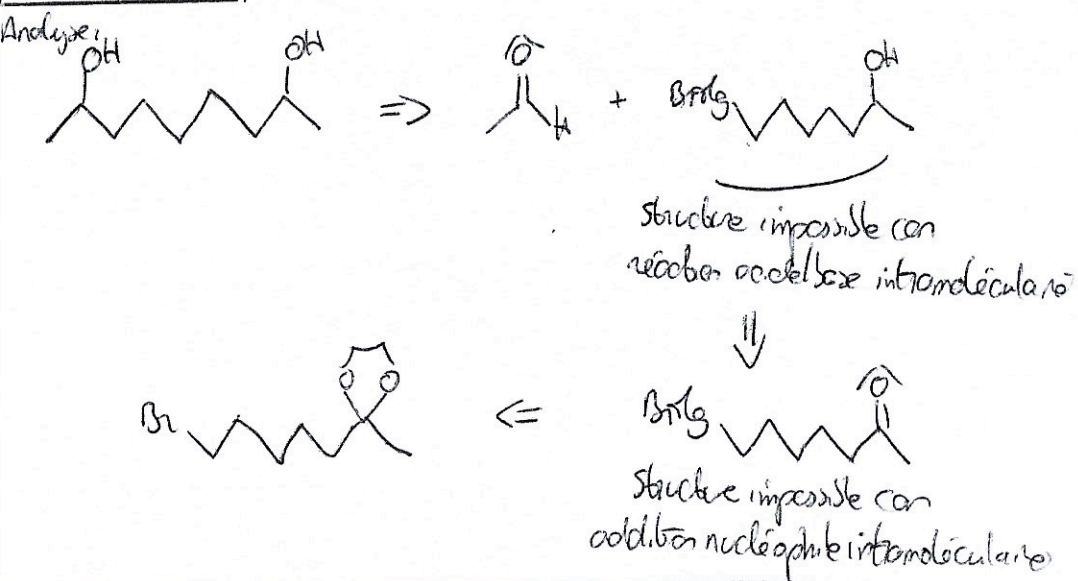
Le mécanisme de substitution nucléophile S<sub>N</sub>2 est atypique car le carboxylate est un nucléophile très faible, et réagit probablement sur la face électrophile de l'iodométhane.

5. Le gaz formé par réaction avec l'ion hydruure est le dihydrogène H<sub>2</sub>.

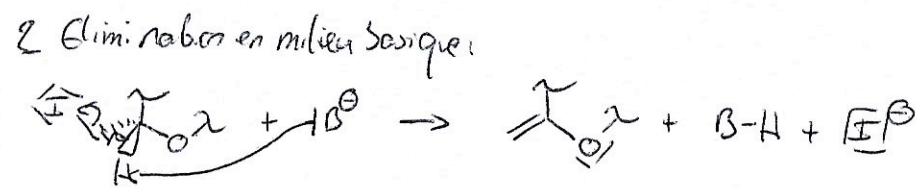
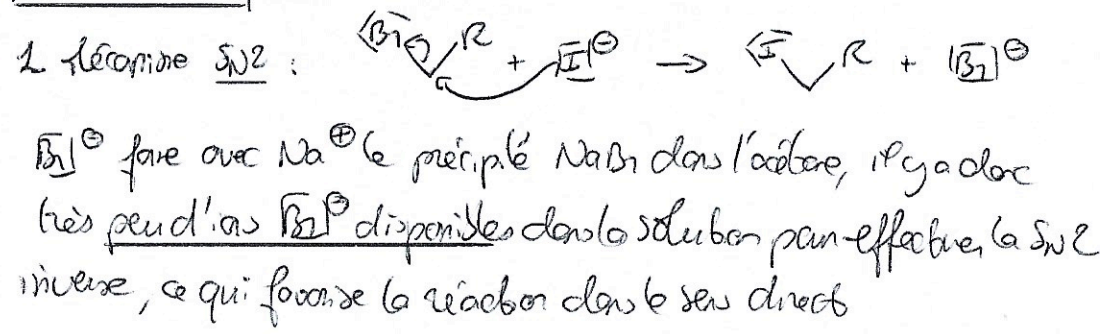
6. Proposition de séquence réactionnelle



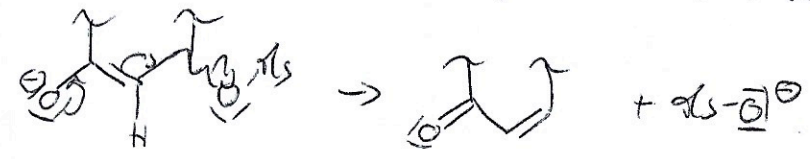
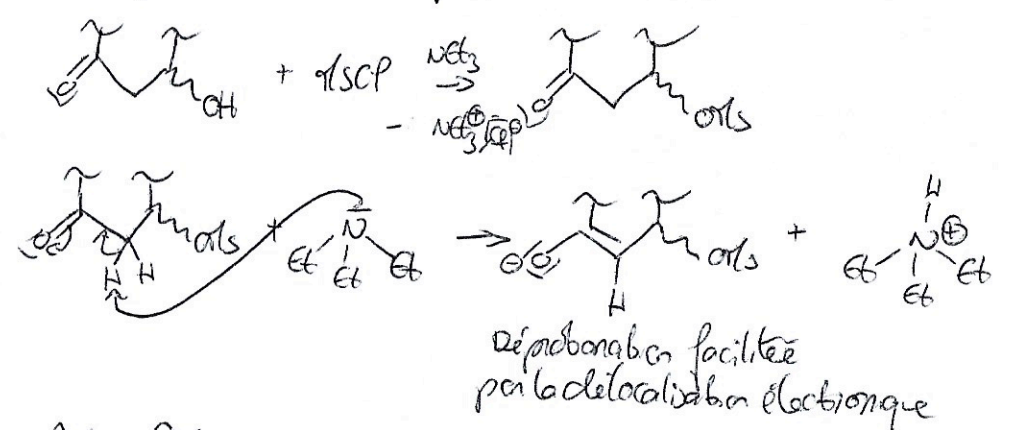
Entraînement 3



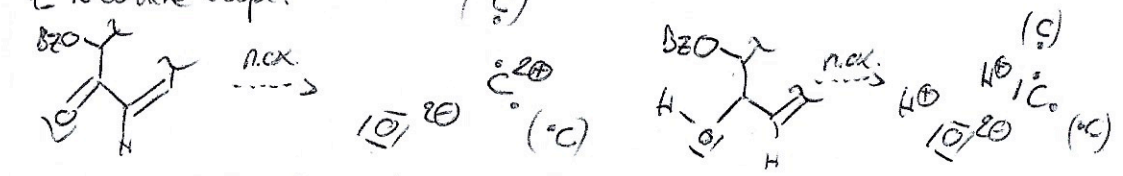
③ Entraînement 4



3. Analyse de la huitième étape

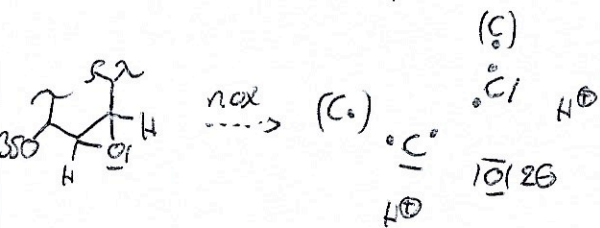
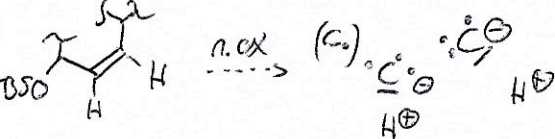


4. Neuvième étape:



Passage du nombre d'oxydation du carbone de +II à 0 : réduction

5. Dernière étape:



Étape 10: Protection d'un groupe OH sous forme OTBS, déprotégé à l'étape 13.

Étape 3: Protection d'un groupe OH sous forme OAc, déprotégé à l'étape 11.

Entraînement 5

- (a) Étape 1: protection sous forme OTBDPS
- Étape 2: protection sous forme OBz
- Étape 3: protection sous forme OBn

(b) L'alcool primaire réagit le premier, puis le secondaire et enfin le tertiaire, probablement pour des raisons d'encombrement.

- (c) OTBDPS déprotégé à l'étape 4
- OBz déprotégé à l'étape 8
- OBn déprotégé à la dernière étape

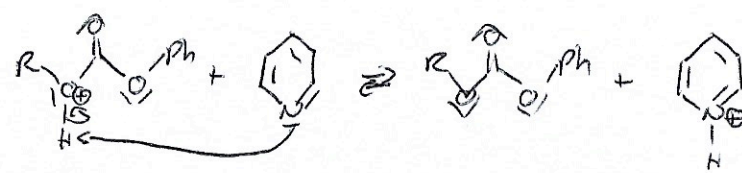
oxydation ménagée d'alcool primaire à l'étape 5, oxydant  $\text{HCrO}_3\text{Cl} \cdot \text{pyr}$

réaction avec  $\text{O}(\text{CO}_2\text{Ph})$ : Addition nucléophile + élimination puis acide base.



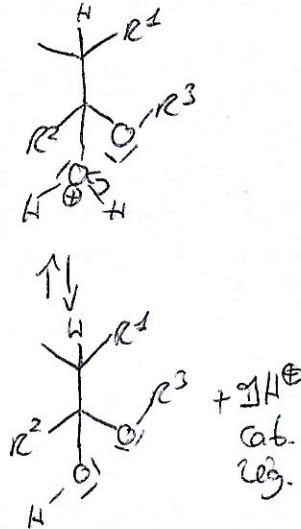
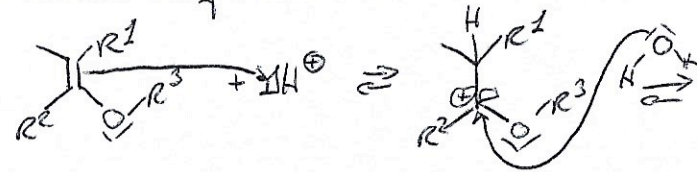
5

Passage du nombre d'oxydation des atomes de carbone de -1 à 0: oxydation



Rq: le mécanisme sera étudié en dernière année.

Le mécanisme de formation de l'hémicétal:

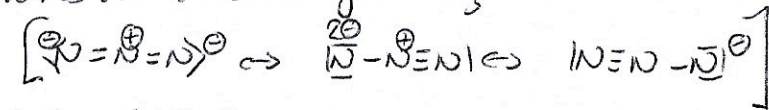


5. L'étape suivante est analogue à l'hydrolyse de l'hémicétal, elle rompt la liaison C-O(R<sup>3</sup>).

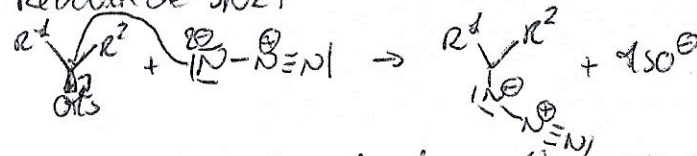
6. La réaction avec  $\text{NaBH}_4$  est une réduction, ici stéréosélective.

7. La réaction avec  $\text{SOCl}_2$  est une activation électrophile pour former un groupe partant à partir de  $\text{ROH}$ .

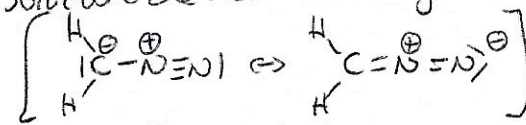
8. Formes limites de l'ion azoture  $\text{N}_3^\ominus$ . ( $3 \times 5 + 1 \times 16 \text{ e}^-$  soit 8 doublets)



Réaction de  $\text{S}_\text{N}2$ :



9. Structure de Lewis du diazométhane  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ( $4 + 2 \times 1 + 2 \times 5 = 16 \text{ e}^-$ )



Mécanisme de formation d'esters méthyliques:

