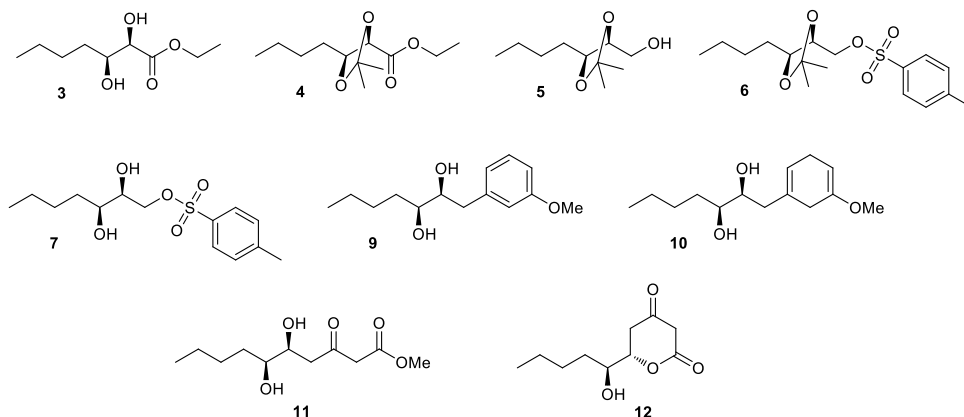


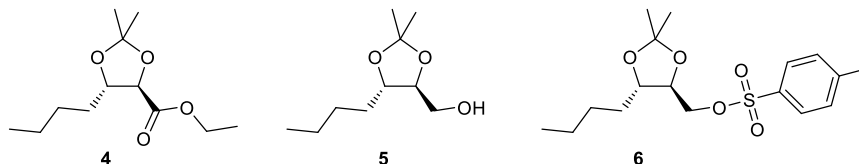
CORRECTION : Préparation de la pestalotine

1. Donner, en précisant la stéréochimie, la structure des composés **3** à **7** et **9** à **12**.
Toutes les structures doivent être complètement représentées.

Les structures sont les suivantes.



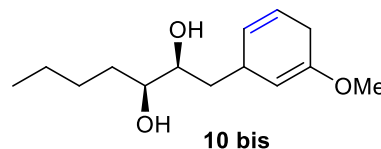
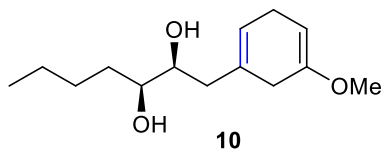
Si on est peu à l'aise avec cette représentation des composés **4**, **5** et **6**, on peut par exemple placer le cycle dans le plan et on a les représentations suivantes.



Concernant la formation de **10**, on peut envisager les deux isomères de position **10** et **10bis**. L'isomère majoritaire est **10** car le groupement alcène représenté en bleu est plus substitué donc plus stable (c'est l'énoncé qui indique qu'il se forme l'isomère le plus stable, ce n'est pas une règle générale).

C=C trisubstituée

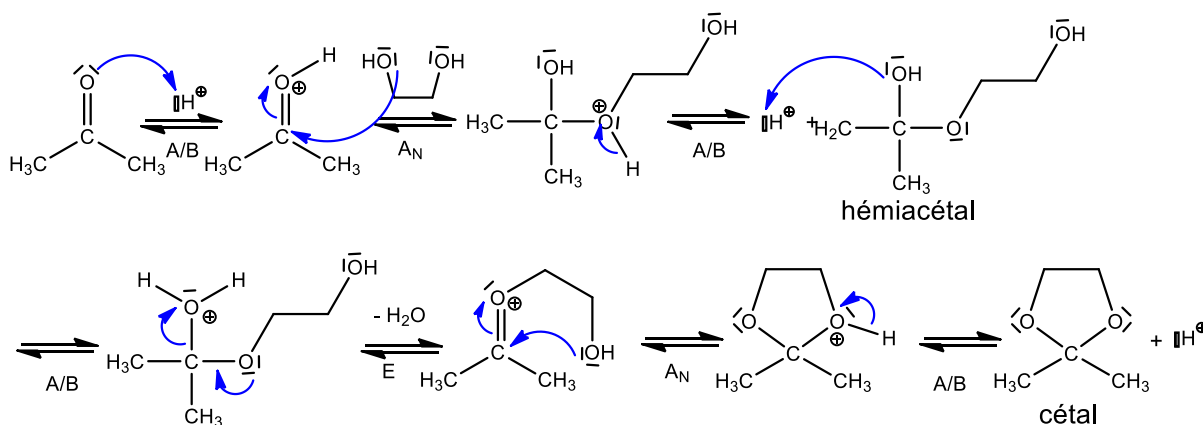
C=C disubstituée



2. Représenter le mécanisme des réactions de formation de **4**, **7**, **8** et **9**. Lorsque cela est pertinent, il est possible d'utiliser des notations pour simplifier la structure de certains composés (les sites réactifs doivent toujours apparaître).

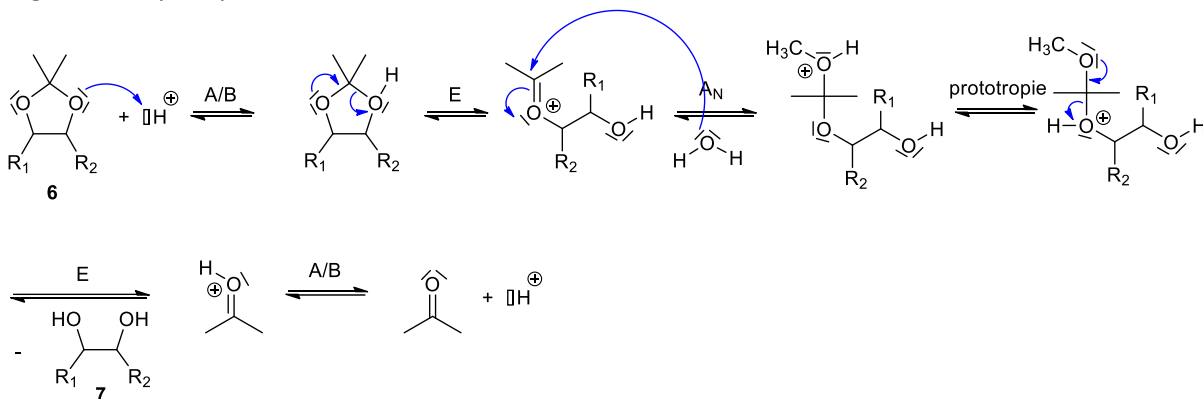
Mécanisme de formation de 4

Il s'agit d'une cétylisation.



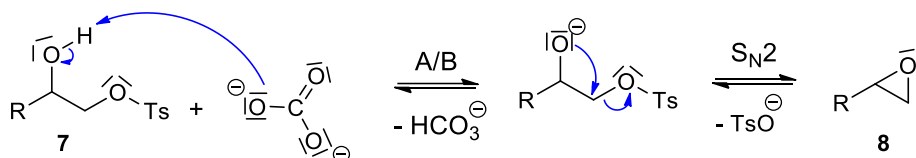
Mécanisme de formation de 7

Il s'agit d'une hydrolyse d'acétal.



Mécanisme de formation de 8

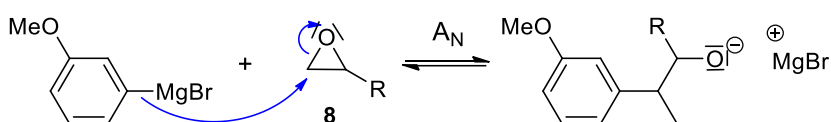
Il s'agit d'une synthèse de type Williamson.



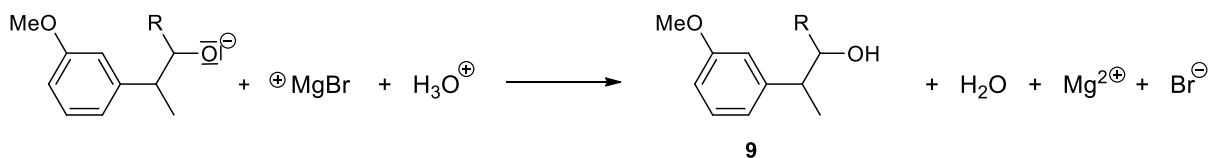
Mécanisme de formation de 9

Il s'agit d'une addition nucléophile d'un organomagnésien sur un époxyde.

Étape 1 : Addition nucléophile



Étape 2 : Hydrolyse ultérieure



3. Rappeler quels groupes fonctionnels on réduit usuellement avec le borohydrure de sodium NaBH_4 . Proposer une explication à sa moins bonne efficacité sur les esters (justifier en vous appuyant sur les effets électroniques). Quel autre réducteur aurait-on pu proposer pour la conversion de **4** en **5** ?

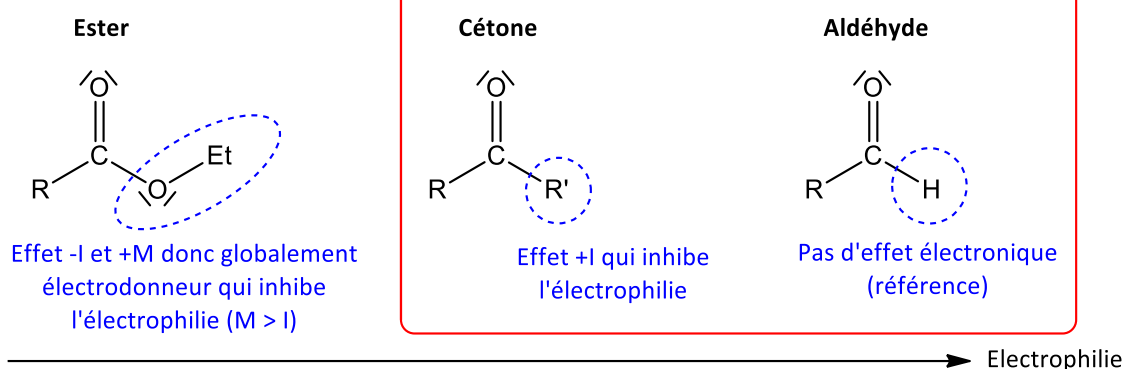
Le borohydrure de sodium NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif des aldéhydes et des cétones.

Dans cette réaction, l'ion BH_4^- joue le rôle de donneur d'hydruure nucléophile et le composé carbonylé joue d'électrophile.

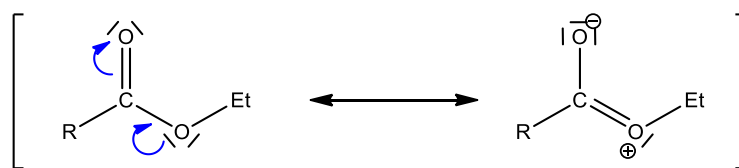
Ainsi, les esters étant de moins bons électrophiles que les aldéhydes et les cétones, ils ne sont pas réduits efficacement par NaBH_4 .

On retrouve l'ordre d'électrophilie à l'aide des effets électroniques du groupement de droite : tout effet électrodonneur (respectivement électroattracteur) inhibe (resp exalte) l'électrophilie.

Réaction rapide avec NaBH_4



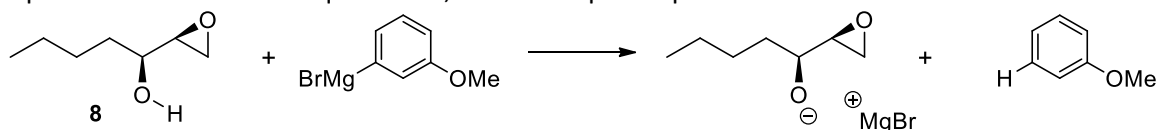
L'effet mésomère donneur + M du groupement éthoxy $-\text{OEt}$ est mis en évidence par les formules mésomères qui montrent que ce groupement enrichit électroniquement le reste de la molécule car l'effet mésomère prédomine sur l'effet inductif.



Conformément au programme, le réducteur attendu pour la réduction des esters est LiAlH_4 .

4. Pour la synthèse de **9**, on utilise deux équivalents d'organomagnésien mixte, expliquer précisément pourquoi (donner une équation chimique pour illustrer si nécessaire).

L'organomagnésien est une base très forte ($\text{pK}_a \sim 40-50$) et l'alcool de **8** est acide ($\text{pK}_a \sim 17$). Ainsi, la réaction acidobasique étant plus rapide que l'addition nucléophile souhaitée, un équivalent d'organomagnésien est consommé par la réaction acidobasique inutile, modélisée par l'équation de réaction suivante :

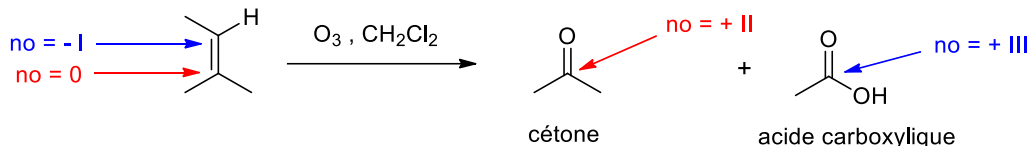


Il faut donc travailler avec deux équivalents pour mener à bien la synthèse : un équivalent perdu dans la réaction acidobasique et un équivalent pour réaliser la réaction souhaitée avec l'époxyde.

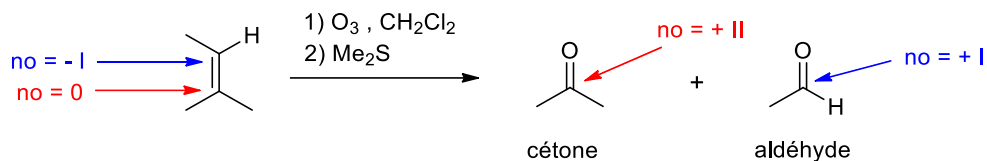
5. Dans la banque de réactions, expliquer précisément pourquoi une ozonolyse est qualifiée de réductrice et pas l'autre (on s'appuiera sur les nombres d'oxydation des carbones fonctionnels des réactifs et des produits).

L'ozonolyse réductrice produit un aldéhyde alors que l'ozonolyse non réductrice produit un acide carboxylique. Déterminons les nombres d'oxydation du carbone fonctionnel dans les réactifs et produits.

Coupure oxydante par ozonolyse



Coupure oxydante par ozonolyse réductrice



L'aldéhyde comme l'acide carboxylique sont des produits d'oxydation par rapport à l'alcène de départ (augmentation du nombre d'oxydation), mais l'acide carboxylique est une forme plus oxydée que l'aldéhyde.

Ainsi, l'ozonolyse réductrice est une sorte d'oxydation ménagée, alors que l'ozonolyse classique est une oxydation plus poussée.