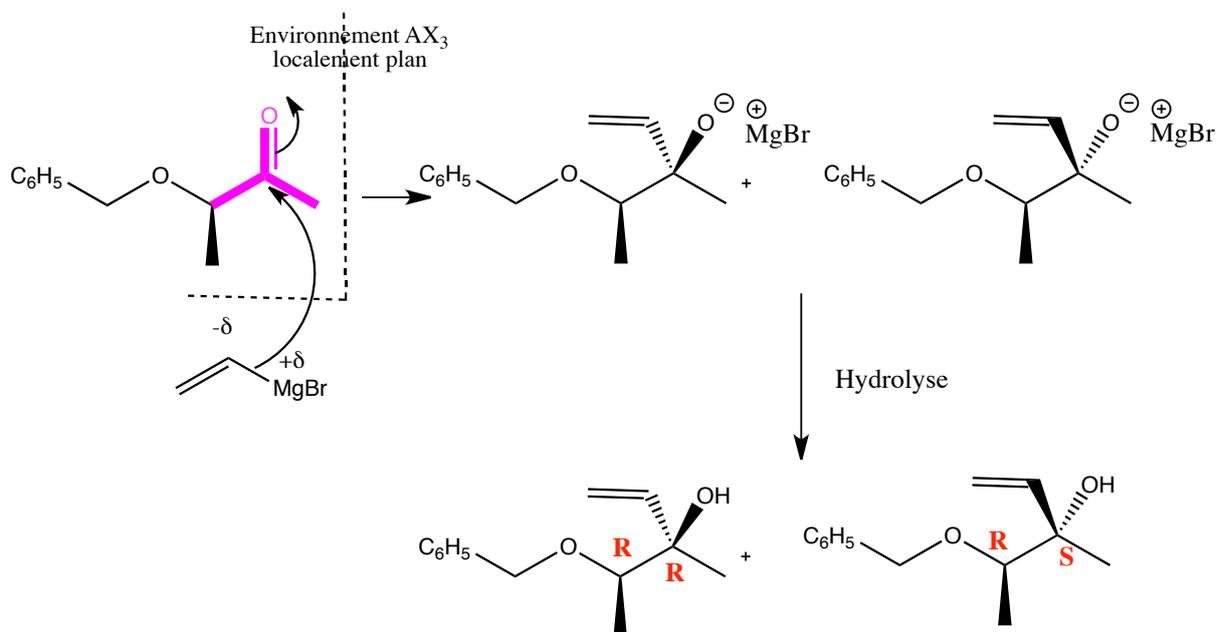


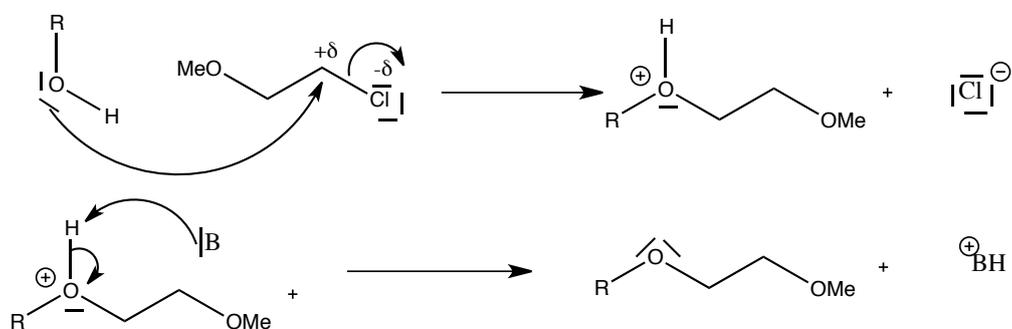
## DS1 orga correction

- 1) L'organomagnésien s'additionne sur les deux faces du carbone du groupement carbonyle localement plan. Cette addition nucléophile n'est sans doute pas équiprobable du fait de la présence d'un autre centre stéréogène dans la molécule.



Après hydrolyse acide, les molécules obtenues sont diastéréoisomères.

- 2) D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog, l'isomère  $(R,R)$  est celui identifié ci-dessus (justification des ordres de priorité apparente sur la copie)
- 3) Stéréosélectivité
- 4) Il s'agit d'une réaction de  $\text{S}_\text{N}$ . Le mécanisme réactionnel envisagé est sans doute plutôt une  $\text{S}_\text{N}2$  car le carbocation issu de l'halogénoalcane est primaire et non stabilisé par mésomérie.
- 5) Mécanisme  $\text{S}_\text{N}2$  :

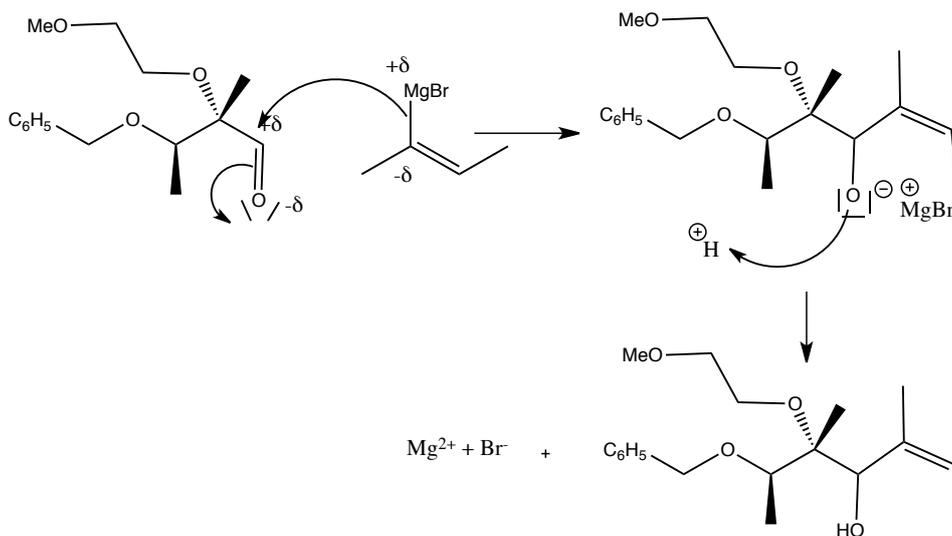


- 6) Il faut du magnésium en copeaux  $\text{Mg}(s)$ . On peut également utiliser de l'éther diéthylique  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ . L'équation de la réaction s'écrit :



Afin d'obtenir un milieu rigoureusement anhydre, on place la verrerie et magnésium à l'étuve, le réfrigérant est surmonté d'une garde à chlorure de calcium anhydre et les réactifs sont anhydres (solvant conservé sur tamis moléculaires ; magnésium à l'étuve).

7) Mécanisme réactionnel :



8) Il s'agit d'une élimination favorisée par chauffage en milieu basique (NaOH)

9) Il s'agit d'une réaction d'oxydation (passage d'un alcool primaire à un aldéhyde).

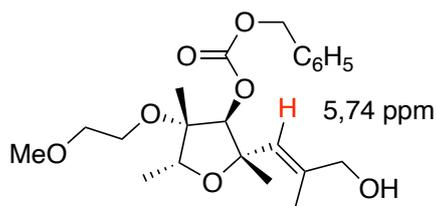
$$10) R_f = \frac{\text{hauteur tache}}{\text{hauteur front du solvant}}$$

$$R_{f,14} = \frac{h_{14}}{H} = \dots \text{ et } R_{f,15} = \frac{h_{15}}{H} = \dots$$

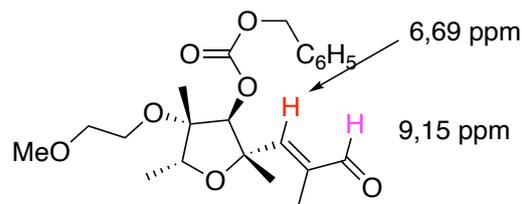
AN : à faire en fonction de la taille de la figure à la fin ...

La plaque de silice possède de groupe hydroxyle qui favorise la création de liaisons hydrogène. Ainsi, l'alcool 14 développera plus d'affinité pour la plaque que l'aldéhyde **15** :  $R_{f,14} < R_{f,15}$

11) Attribution des signaux de RMN  $^1\text{H}$



14



15

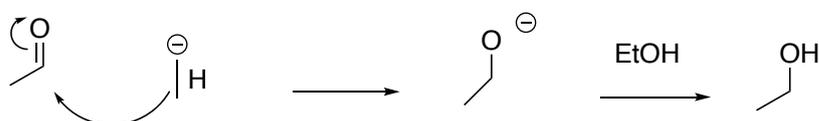
12) Bande large entre 2600 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de la liaison O—H de l'acide carboxylique.

Bande à 1710  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de la liaison C=O de l'aldéhyde.

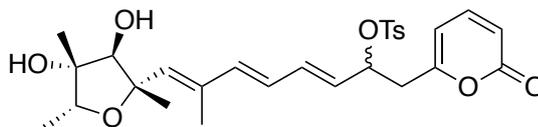
13) Réduction par tétrahydroborate de sodium dans l'éthanol :  $\text{NaBH}_4$ , EtOH.

14)  $\text{NaBH}_4$  est donneur d'hydrure  $\text{H}^-$ .

Mécanisme ( $A_N$ ) :



15) Structure de **20** :

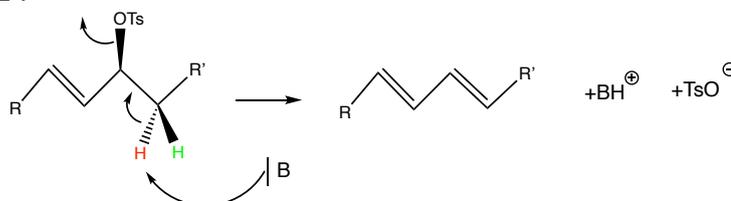


La pyridine permet de capter le chlorure d'hydrogène HCl qui se dégage lors de la formation de l'ester sulfonique **20**.

16) Il s'agit d'une activation nucléofuge. Le groupement -OTs active le caractère nucléofuge du groupe hydroxyle -OH car son départ conduit à une base faible (stabilisée par mésomérie, voir cours)

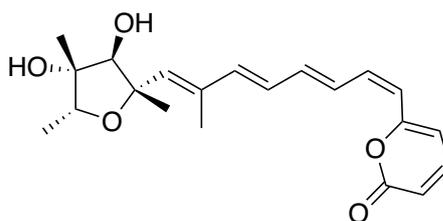
17) Le composé **19** comporte trois groupes hydroxyles. On peut penser que le chlorure de tosylo se fixe sur le moins encombré.

18) Mécanisme E2 :

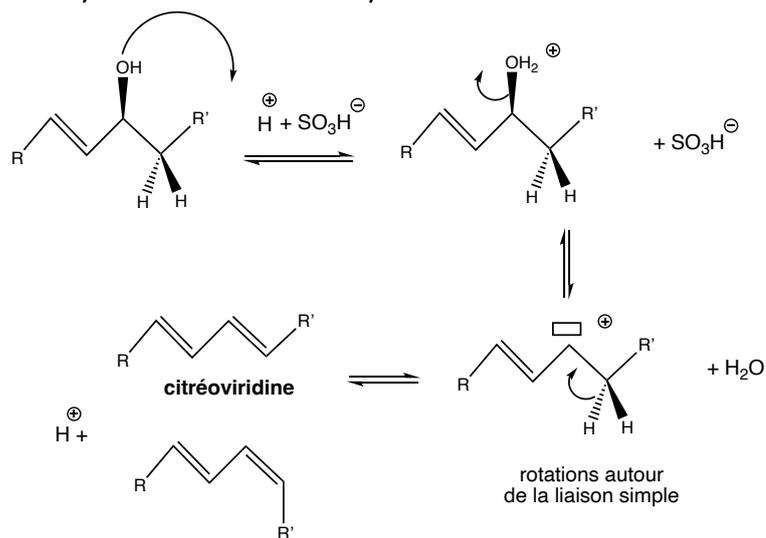


Le proton acide est en anti du groupe partant. Le carbone  $\beta$  comporte de protons acides, ce qui permet l'accès aux alcènes de configuration E et Z. D'après la règle de Zaitsev, le stéréoisomère de configuration E (=citréoviridine) est majoritaire.

19) On obtient aussi le stéréoisomère de configuration Z, qui est minoritaire.



20) Il s'agit d'une déshydratation acido-catalysée :



L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. On obtient deux alcènes dont la citréoviridine.

21) Non car les rotations possibles autour de la liaison  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  rend accessible les deux configuration E et Z. D'après la règle de Zaitsev, E est majoritaire mais pas exclusif.