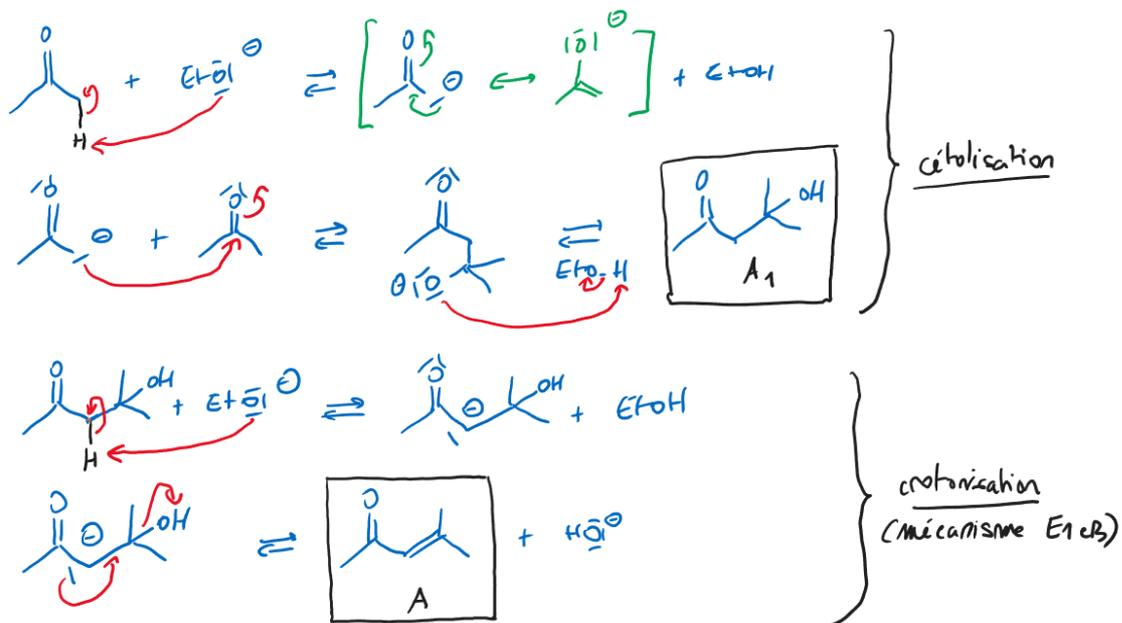


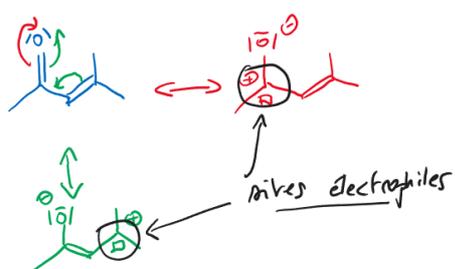
TD Chimie n°3 : Activation du caractère nucléophile

Exercice 3 : Addition de Michael

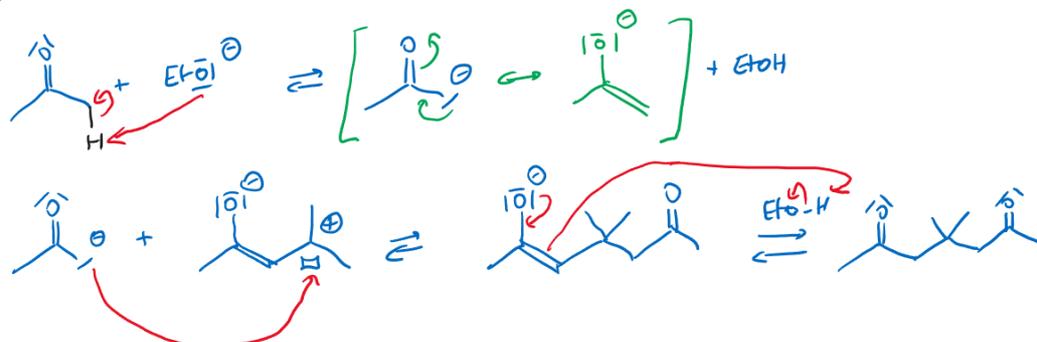
1.



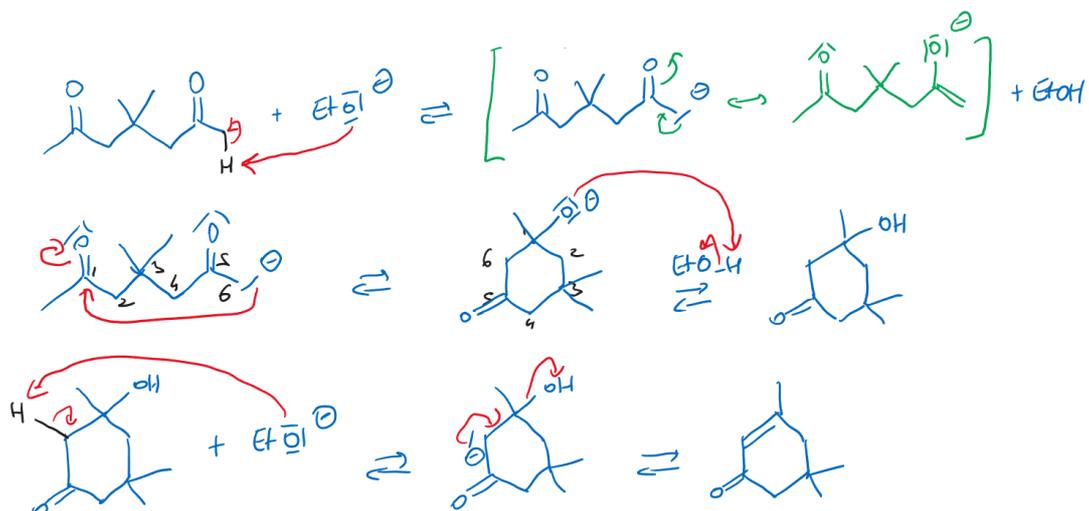
2. a)



b)

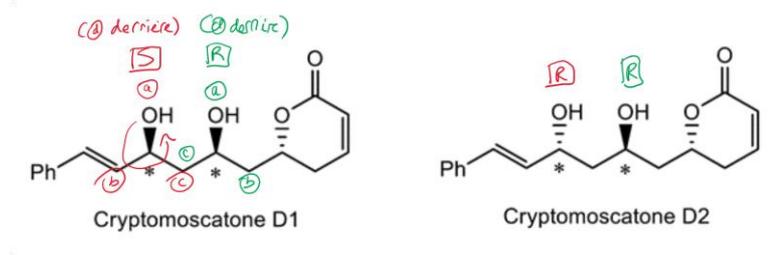


c)



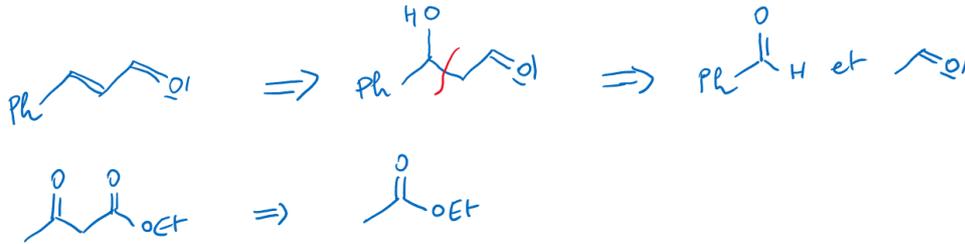
Exercice n°4 : Synthèse des cryptomoscatones D1 et D2

1.

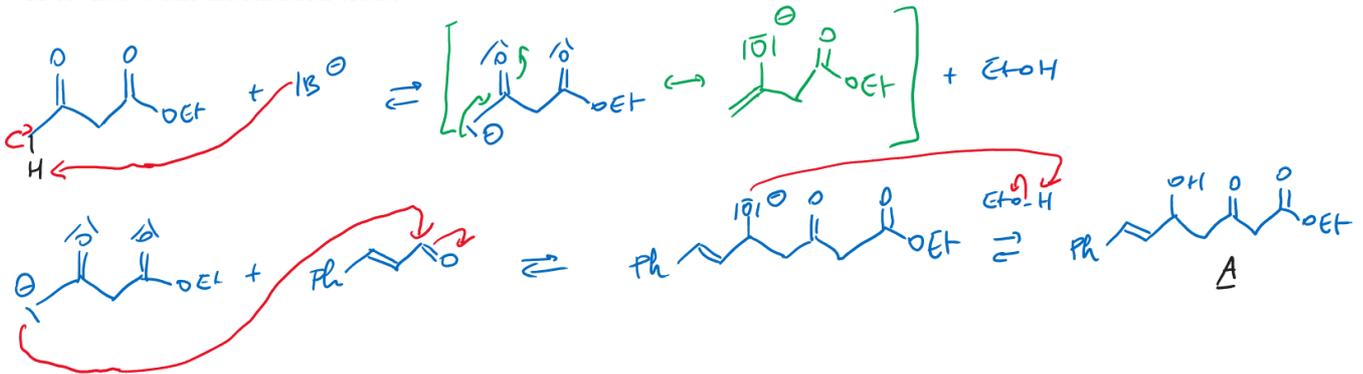


D1 et D2 sont deux diastéréoisomères car ce sont deux stéréoisomères non superposables et non image l'un de l'autre à travers un miroir plan.

2.



3. A est issu d'une aldolisation croisée :



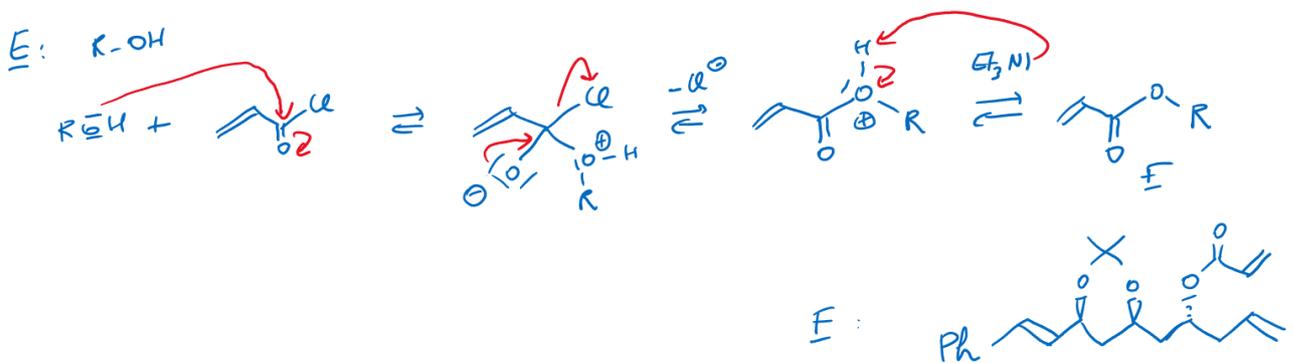
Cette étape est stéréosélective car elle mène à un stéréoisomère A majoritairement

4.



Caractéristiques du solvant à utiliser (Et₂O ou THF) : anhydre (car l'eau va réagir et détruire l'organomagnésien), aprotique (car l'organomagnésien, base très forte, réagirait avec le solvant et serait détruit), pas de site électrophile (pour ne pas réagir avec l'organomagnésien), base de Lewis (pour stabiliser l'organomagnésien)

5.



La triéthylamine permet d'éviter la formation de HCl toxique (ou de piéger HCl).

6. On réalise ici l'hydrolyse (conditions : eau + H⁺) de l'acétal mais on risque aussi d'hydrolyse l'ester, les conditions d'hydrolyse acide de l'ester étant identiques.

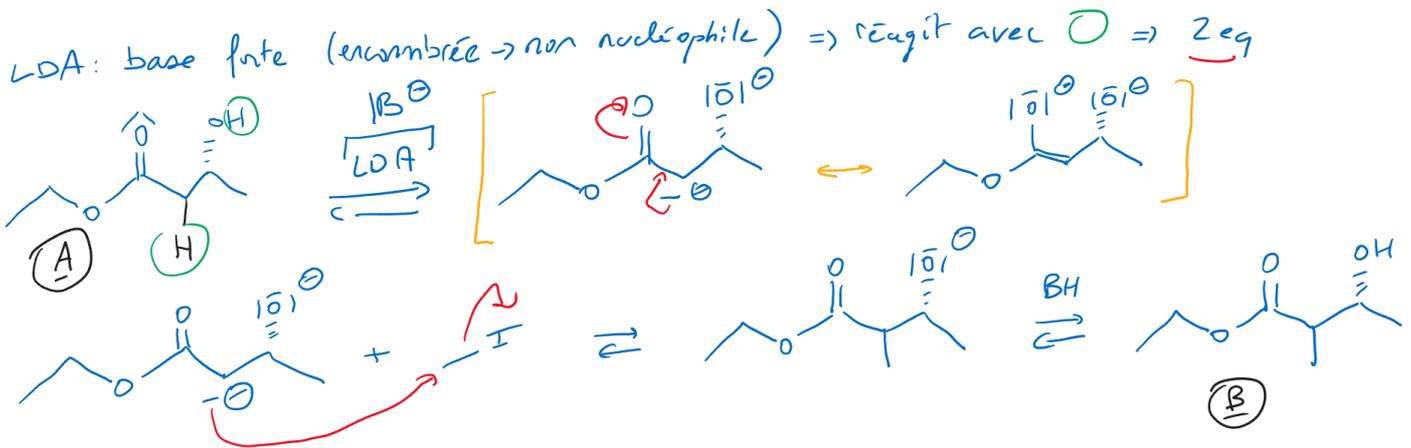
7. B → C : protection du diol en réalisant l'acétal. La présence du diol détruirait l'organomagnésien à l'étape suivante.

8. D1 → intermédiaire : oxydation **chimiosélective** d'une des fonctions alcools

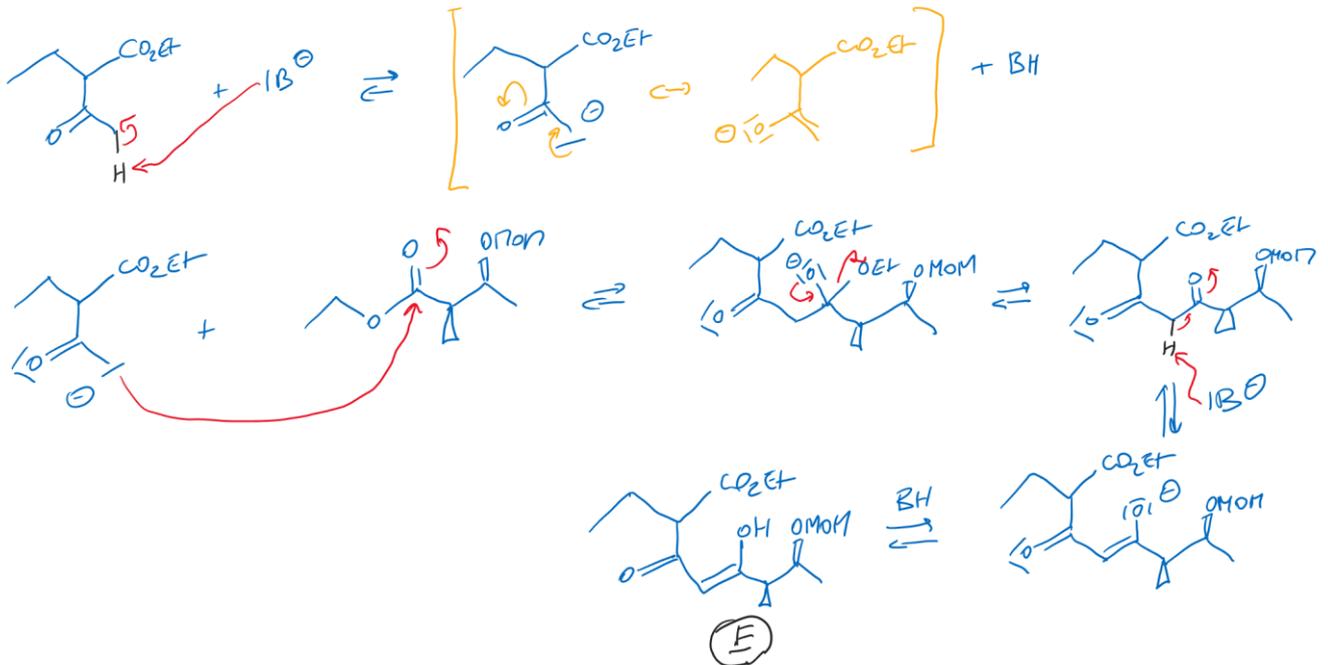
Intermédiaire → D2 : réduction **stéréosélective** et **chimiosélective** de la fonction alcool (la fonction ester n'est pas touchée)

Exercice 5 : Retour sur la synthèse d'un germicidine

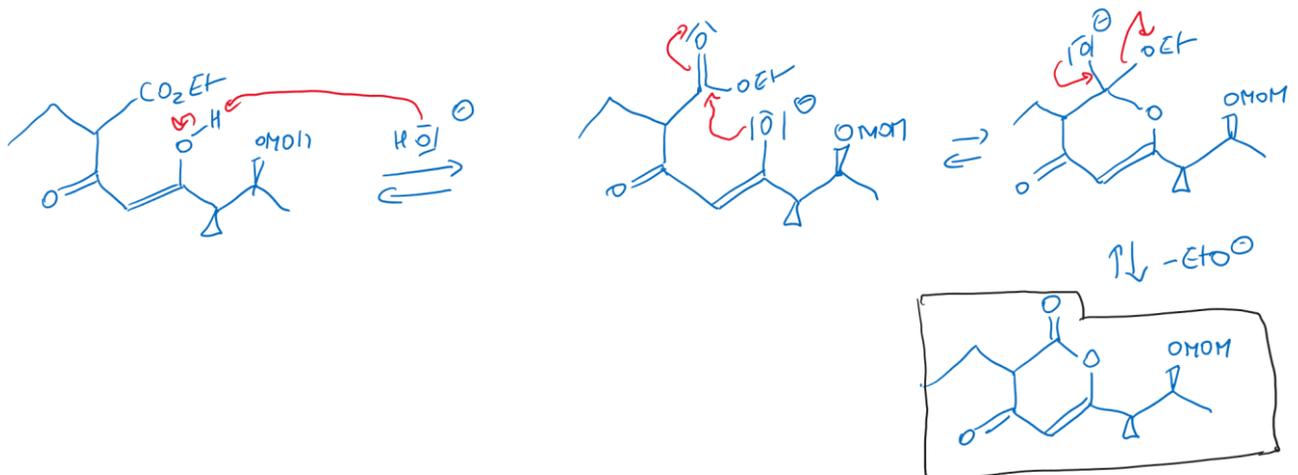
1.



2.



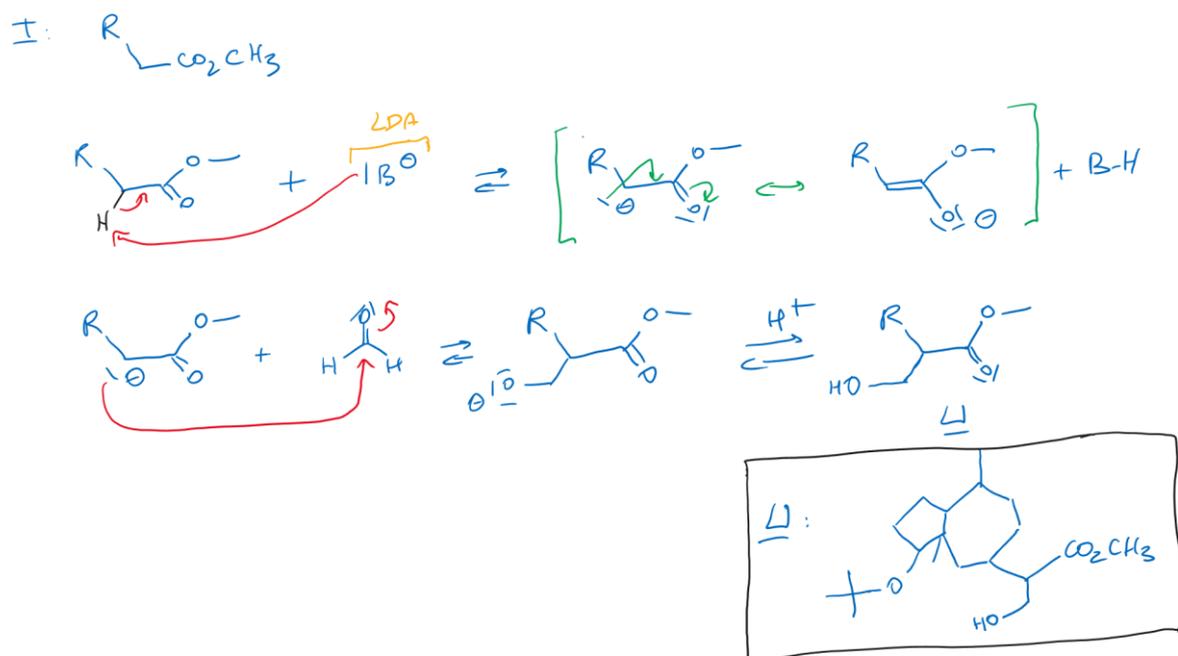
3.



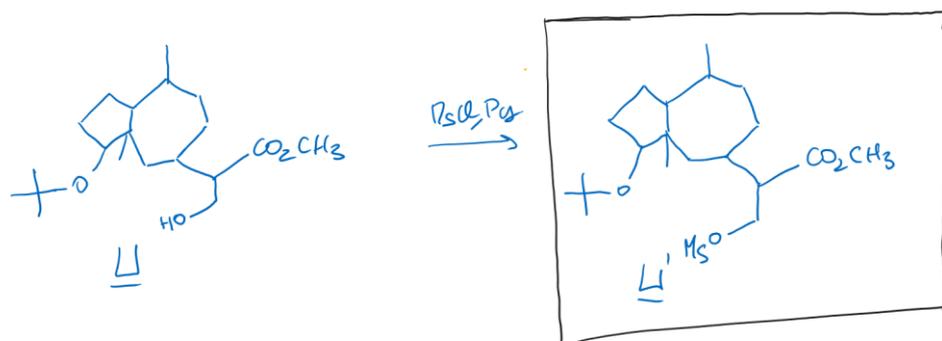
4. L'étape 4 permet de protéger la fonction alcool, la déprotection ayant lieu lors de la seconde partie de l'étape 6. Sans cette protection, en présence de la base forte (étape 5), on risque un passage à l'anion alcoolate ce qui donnerait des sous-produits (par exemple un réaction de transestérification lors de cette même étape 5).

Exercice 6 : Synthèse de l'acide damsinique

1.

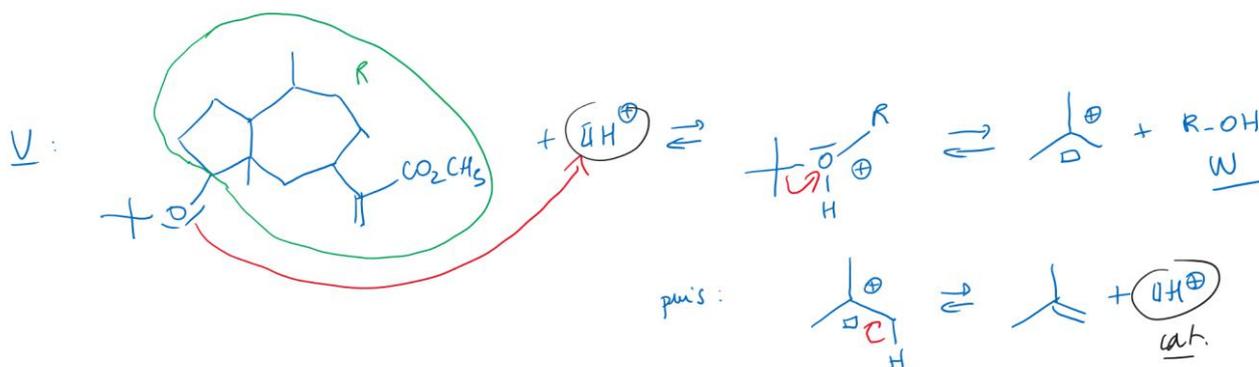


2.



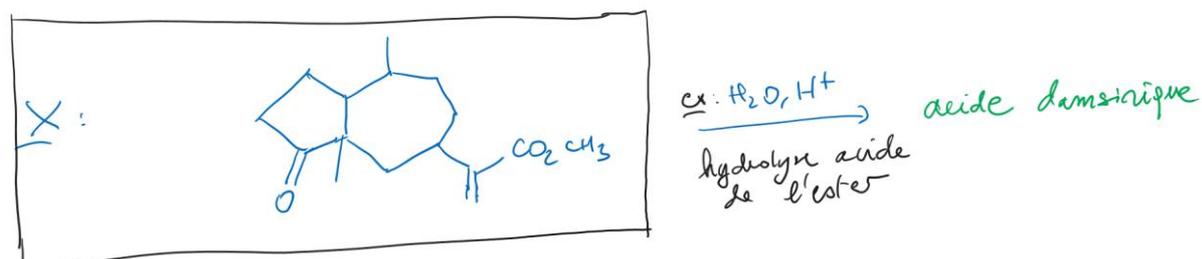
La pyridine permet d'éviter la formation de HCl toxique (ou de piéger HCl).

3.



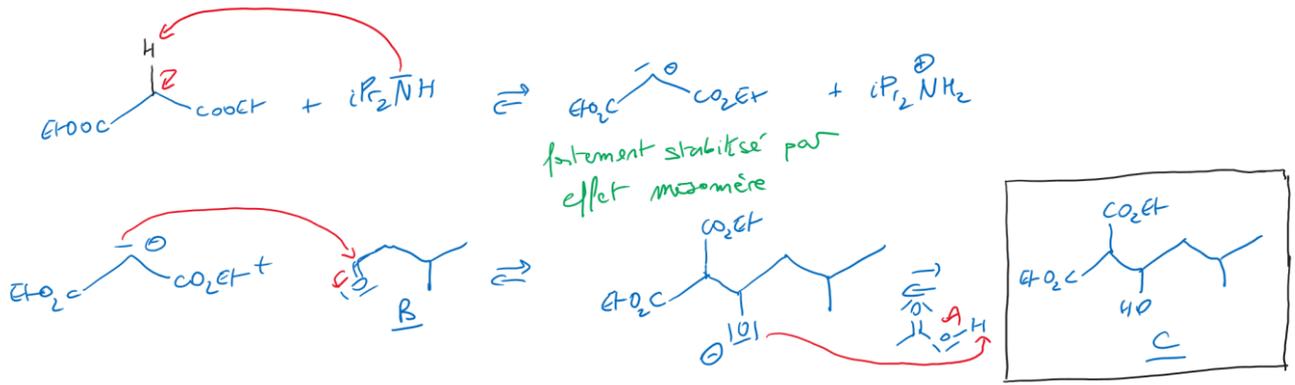
Cette étape est chimiosélective, car le proton pourrait aussi activer l'ester (avec une possible hydrolyse de l'ester si de l'eau est présente), mais aussi se fixer sur la double liaison carbone-carbone pour former un carbocation.

4.

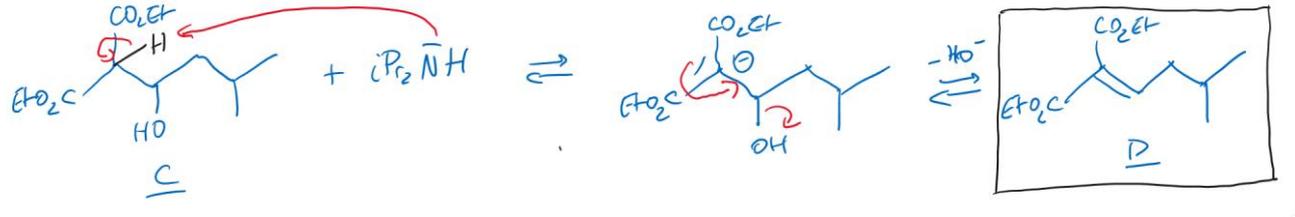


Exercice n°7 : La prégabaline

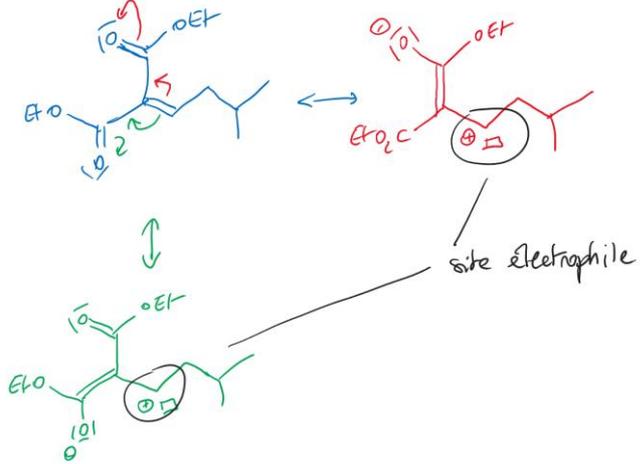
1.



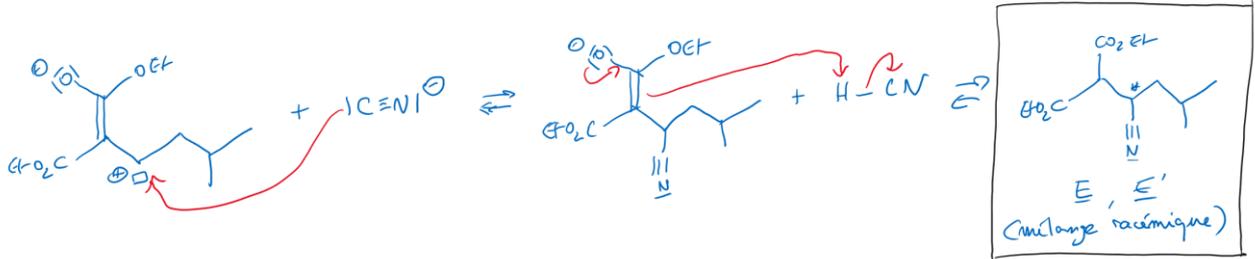
2.



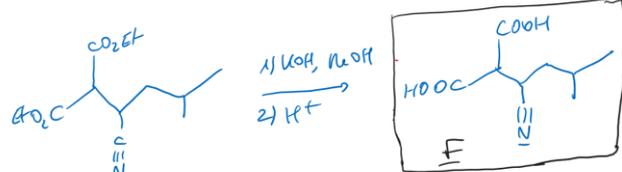
3.



4.



5.



saponification suivie d'une hydrolyse acide

iq: selon les conditions de l'hydrolyse on peut aussi hydrolyser la fonction nitrile et obtenir:

