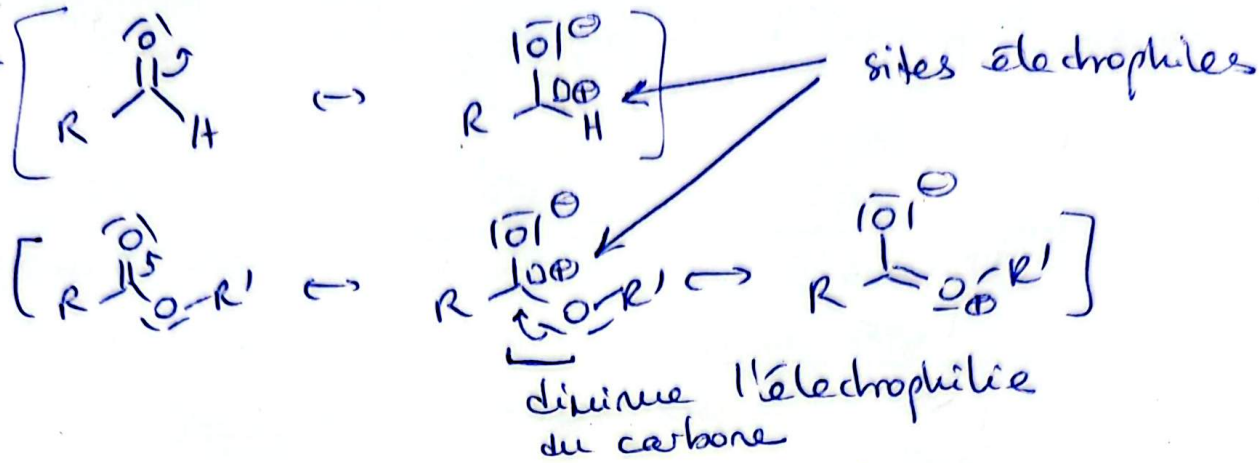
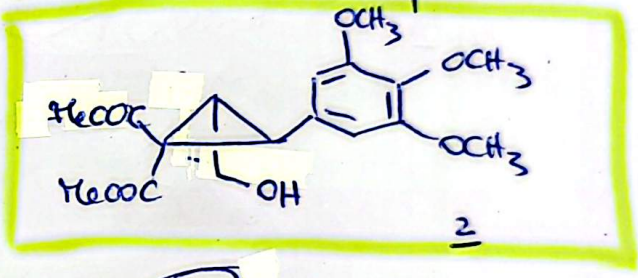
# ENS ORGA 2024

1

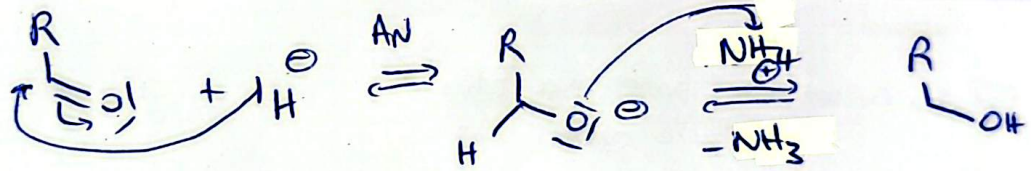
31 - 


→ aldéhyde + électrophile qu'ester

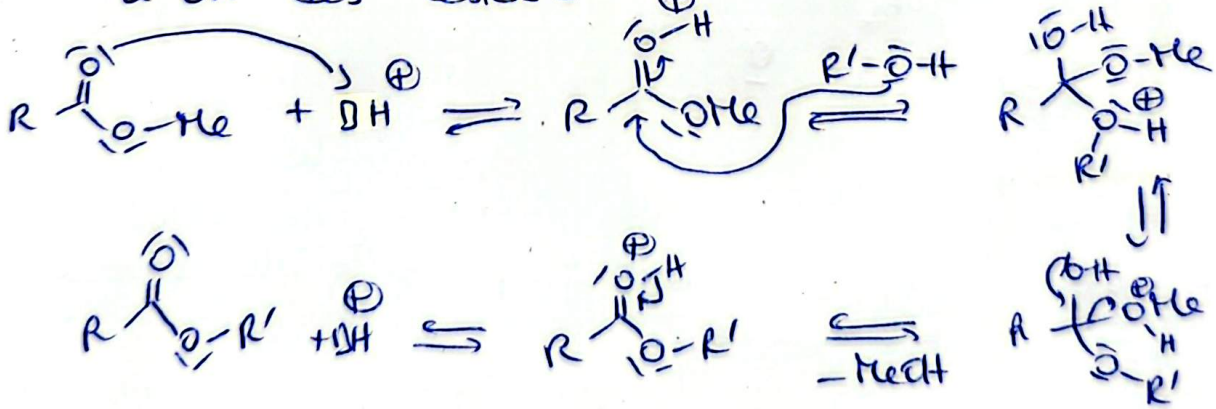
32 - NaBH$_4$ réduit préférentiellement l'aldéhyde plutôt que l'ester car $H^\ominus$ réagit comme nucléophile sur le meilleur électrophile

33 - 1 noté  ⇒ 


2

Méca: 

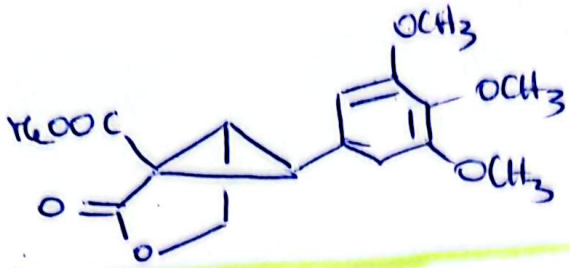

34 - APTS : Acide fort → catalyse une AN$_E$ sur l'un des esters -



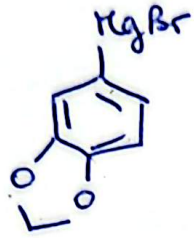
35 - Pour des raisons d'accessibilité, c'est l'ester du "dessous" qui réagit pour que la cyclisation soit possible.

Scanné avec CamScanner

3 :



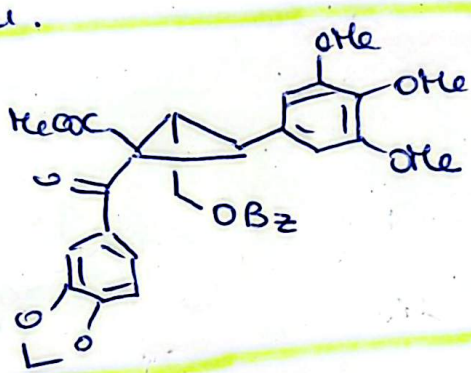
36- On effectue 3 → 4 avec un organomagnésien comme :



Il faut un seul équivalent pour s'arrêter à la cétone.

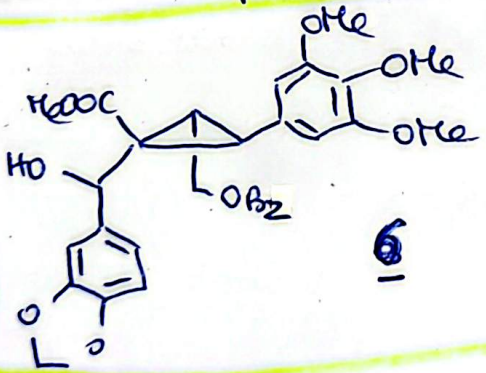
Ici, l'ester cyclique est plus réactif que l'autre ester et peut-être aussi que la cétone formé car il est perdu.

37- 5

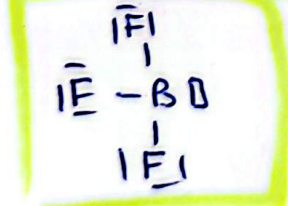


Méca : $A_N$-E-A/B
(cf cours : alcool + R-C(=O)-Cl → ester)

38- Réduction par $NaBH_4$



6

39- 

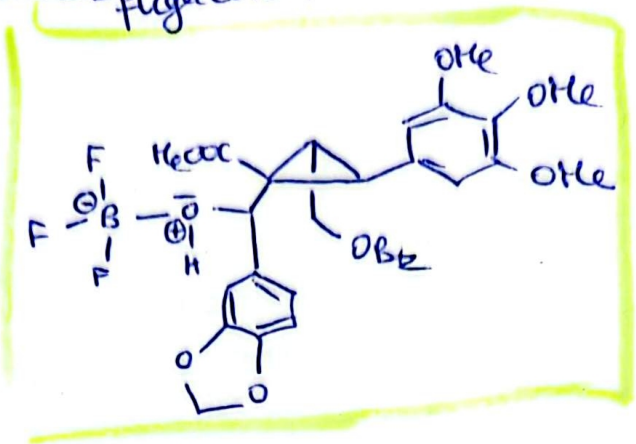
$BF_3$ est un acide de Lewis (et un électrophile)

40- L'éther est une base de Lewis qui comble la lacune électronique de $BF_3$ et donc le stabilise.

Scanné avec CamScanner

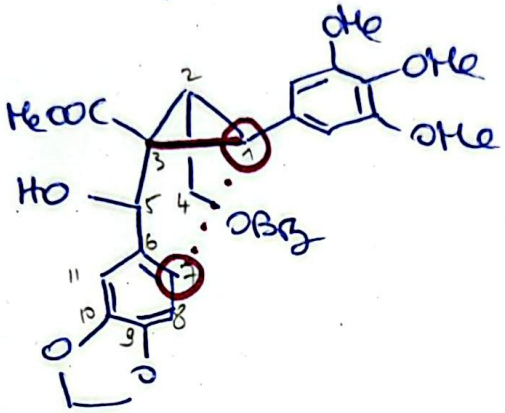
41. $BF_3$ se lie à l'O de l'alcool et augmente ainsi sa nucléofugacité.

Intermédiaire :



L'étape 4 → 5 permet de protéger l'autre fonction alcool.

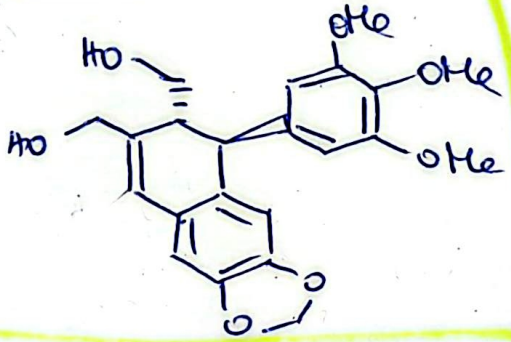
42. 6 :



— liaisons rompues
o atomes reliés

△ je ne vois qu'une seule liaison rompue.

43. 8 :



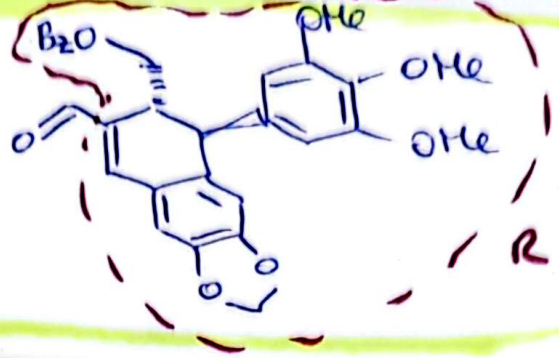
44. IR : bande à 1667 $cm^{-1}$ présente dans C et absente dans 8
→ correspond à une C=O
→ il n'y en a pas dans 8 donc
→ les 2 esters sont réduits en alcools : {RCOOMe → $RCH_2OH$ ; ROBz → ROH

RMN : apparition du signal à 9,57 ppm → H d'aldéhyde
disparition d'un $CH_2$ (3,65 ou 4,14 ppm) ⇔ $R\text{-}CH_2\text{-}OH$ → $R\text{-}C(=O)H$

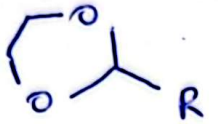
Scanné avec CamScanner

2

45- 9 :




46- 10 :

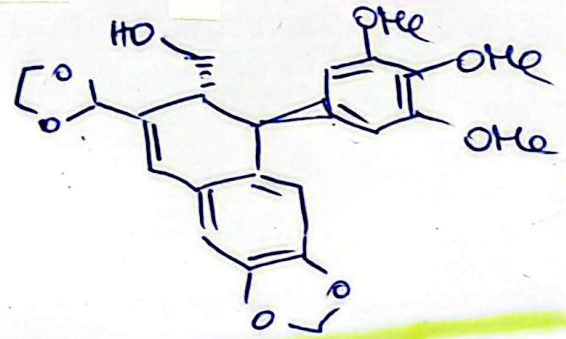



Mécanisme de l'acétalisation → voir cours ($S_N1$)

47- APTS : acide fort organique pour catalyser la réaction sans amener d'eau. (L'eau déplacerait l'équilibre dans le sens de la destruction de l'acétal).
Utilisation d'un solvant non miscible à l'eau (benzène) → l'eau formée "sort" du milieu réactionnel en formant une phase aqueuse à part.

48- KOH → saponification de l'ester (Méca : AN-E-A/B)

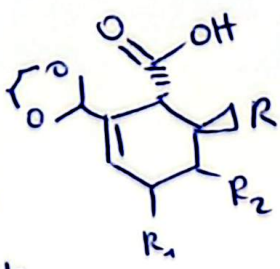
11 :



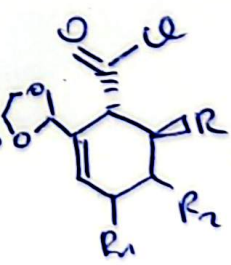

49- Protection C→9 pour éviter une hémiacétalisation intramoléculaire pendant 9 → 10.

50-

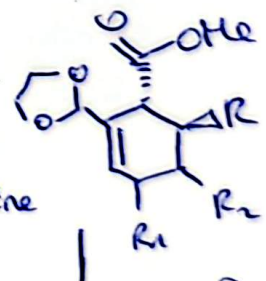
11 → (oxydant fort, mais pas en milieu aqueux acide) →




→ ($SOCl_2$, piège à gaz) →




→ HOCH, Pyridine →




↓ $H_2O$, $H^\oplus$ hydrolyse

A

Scanné avec CamScanner