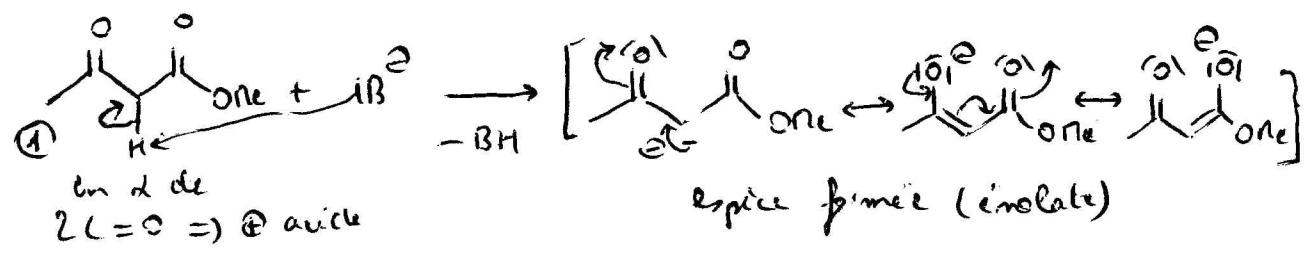
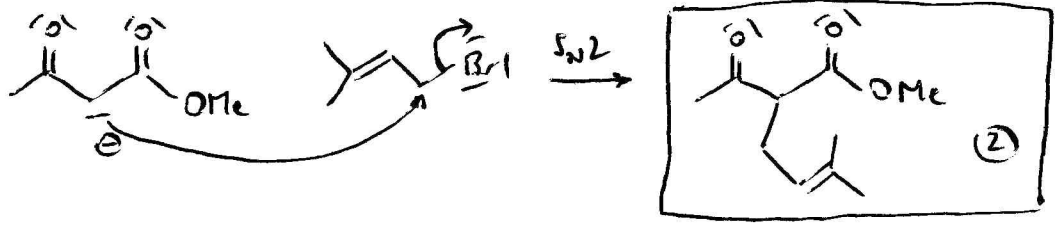


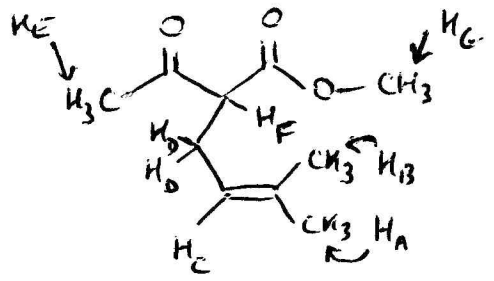
Q13)



Q14) \* Par C-alkylation de l'énolate, on obtient :

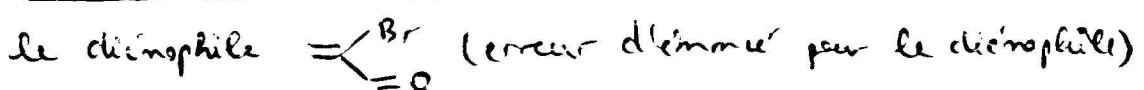


\* Analyse des spectres de RMN de (2) :



$\delta$ (ppm)	attribution	multiplicité et justification
1,70	3 $H_A$	dq car couplé à 1 $H_C$ en 4J et 3 $H_B$ en 4J
1,82	3 $H_B$	dq car couplé à 1 $H_C$ en 4J et 3 $H_A$ en 4J
2,31	3 $H_E$	s car non couplé
2,46 -2,71	2 $H_D$	m car plusieurs couplages ( $^3J$ avec $H_F$ et $H_C$ )
3,22	1 $H_F$	triplet car couplé à 2 $H_D$ en $^3J$
3,68	3 $H_G$	s car non couplé; $\delta_G > \delta_E$ d'après table
5,20	1 $H_C$	m car couplé à 2 $H_D$ en $^3J$ et 3 $H_A$ + 3 $H_B$ en 4J • $\delta$ caractéristique de H d'alcène (table)

Q15) \* Réaction de Diels-Alder entre le diène conjugué (5) et



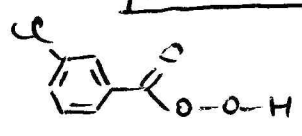
\* Rem : autre erreur d'écriture : liaison C=C du cycle de (6) mal positionnée, pas compatible avec réaction de Diels-Alder.

Q16) \* NaBH<sub>4</sub> permet de réduire l'aldéhyde de ⑥ en alcool primaire ⑦, sans réduire l'estre (NaBH<sub>4</sub> est chimiosélectif).

\* LiAlH<sub>4</sub> n'aurait pas pu être utilisé, car LiAlH<sub>4</sub> réduit aussi l'estre.

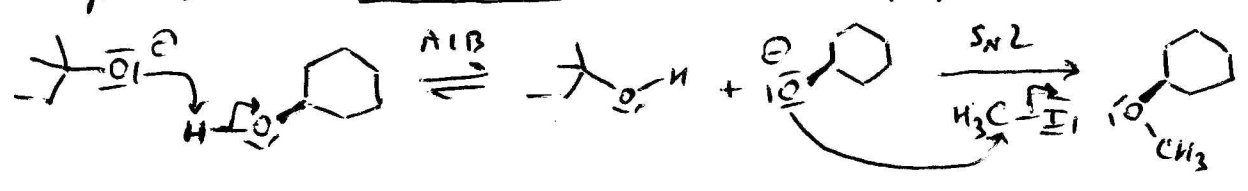
Q17) ⑦ → ⑧ permet de protéger la fonction alcool (sous forme d'éther silylé).

Q18) L'époxydation de l'alcène ⑧ en époxyde ⑨ nécessite l'utilisation d'un peroxyde RCO<sub>3</sub>H comme le mCPBA:

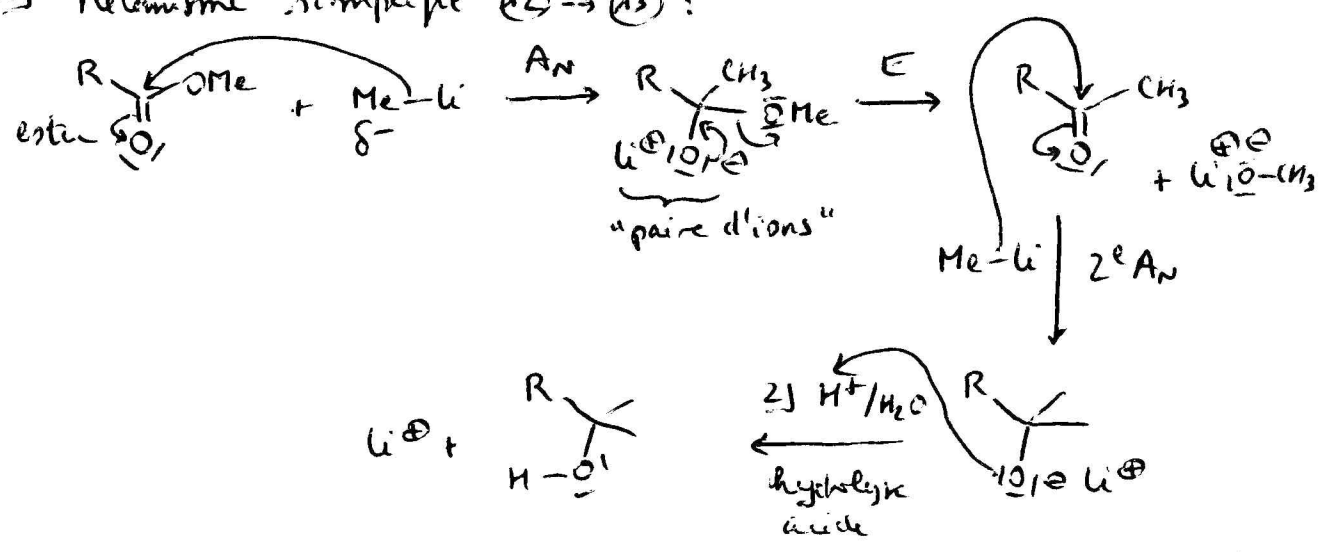


Q19) ⑩ → ⑪ est une syn-dihydroxylation car l'alcène est transformé en 1,2-diol (2 groupes hydroxy), les 2 substituants -OH se fixant sur la même face du plan de l'alcène (addition SYN)

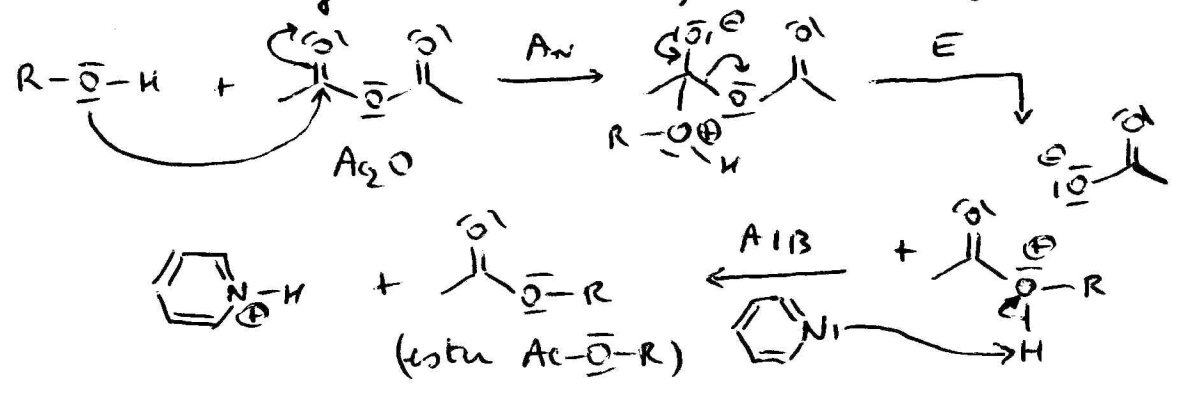
Q20) Synthèse de Williamson. Mécanisme simplifié:



Q21) Mécanisme simplifié ⑫ → ⑬:

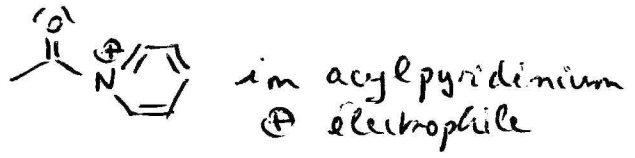


Q22) \* Mécanisme d'estérification avec l'anhydride d'acide  $Ac_2O$  :



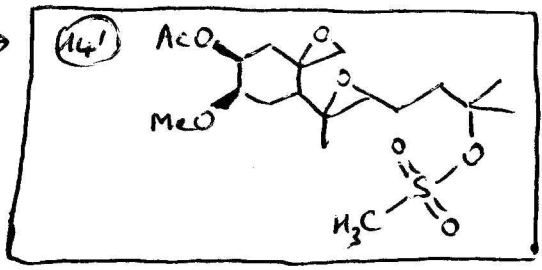
\* 3 rôles de la pyridine :

- base faible (cf. mécanisme)
- catalyseur nucléophile car forme un intermédiaire réactionnel (par An + E sur  $Ac_2O$ ) en un meilleur électrophile :

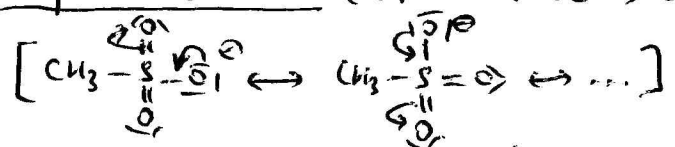


- solvant

Q23) \* alcool (14) +  $CH_3SO_3^-$  →

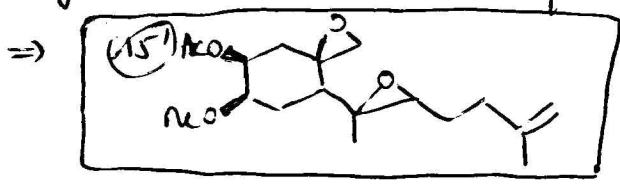


\* (14) → (14') permet d'obtenir 1 bon groupe partant  $CH_3SO_3^-$  stabilisé par mésomérie (donc active l'électrophilie de l'alcool) :



la base TBABr peut alors réaliser facilement 1 réaction d'élimination pour conduire à l'alcène (15).

\* Il y a un autre H en  $\beta$  du groupe partant de (14')



moins stable que (15) (car  $\ominus$  substitué), donc minoritaire

Q24) rdt global =  $0,23 \times 0,84 \times 0,80 \times 0,98 \times 0,90 \times 0,80 \times 0,99$   
 $\times 0,81 \times 0,47 \times 0,75 \times 0,95 \times 0,75$

⇒ rdt = 2,2% (très faible, normal car multi-étapes)