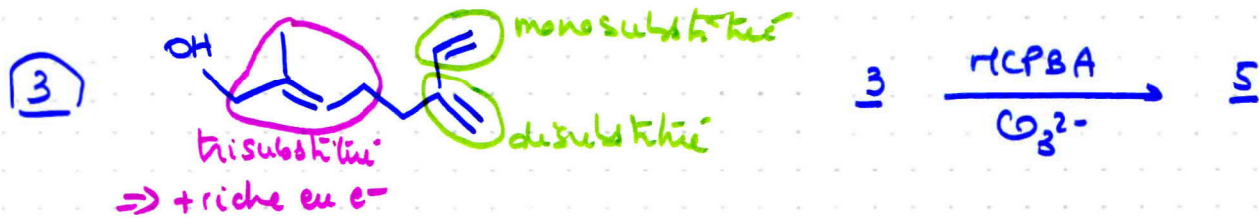
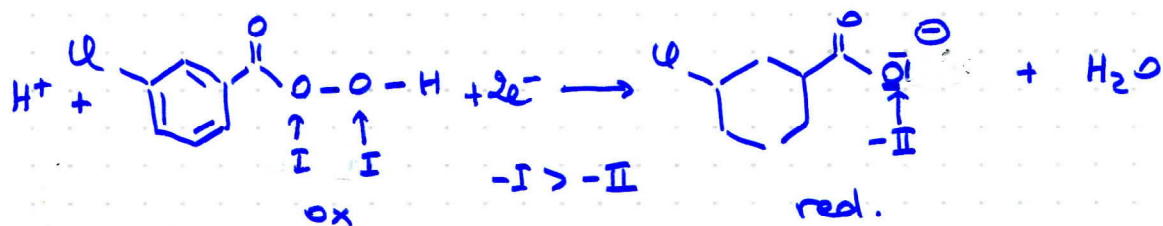


SYNTHÈSE DE R. CHEN (1980)

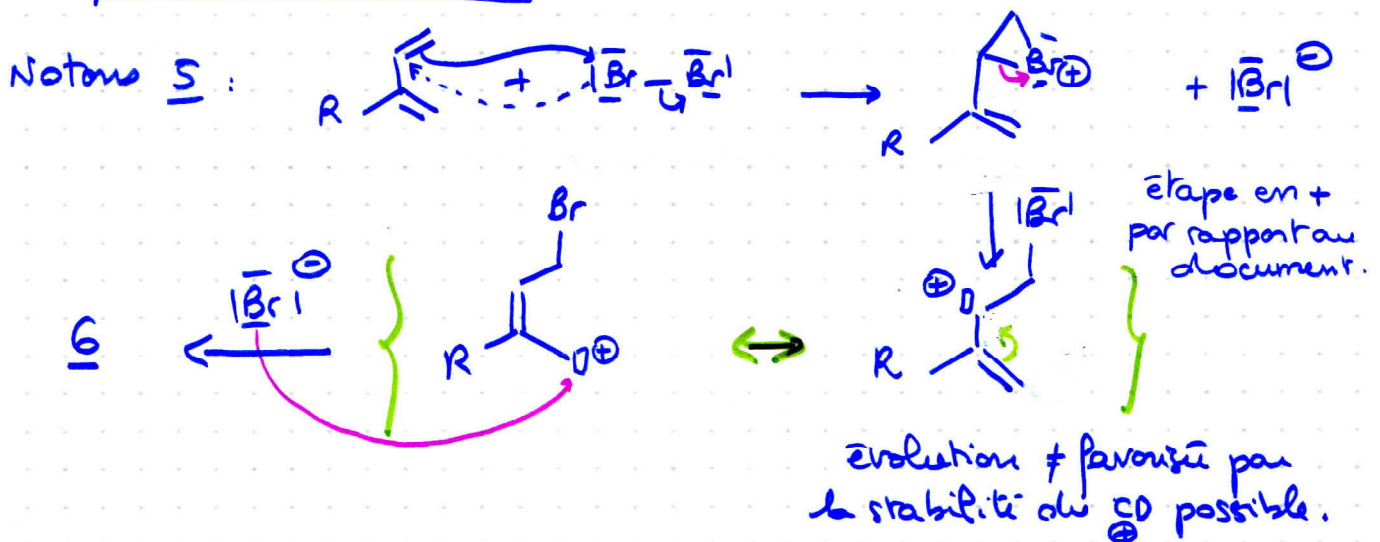


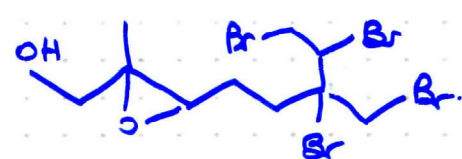
MCPBA agit plus vite sur la double liaison la + riche en e^- .
 Etant trisubstituée (donc 3 groupes Alkyle inductif donneurs),
 la double liaison au α de l'alcool réagit + vite que les 2 autres.



MCPBA est bien un oxydant - α -éponyde est la forme oxydée d'un alcène.

4 D'après le document 1 :

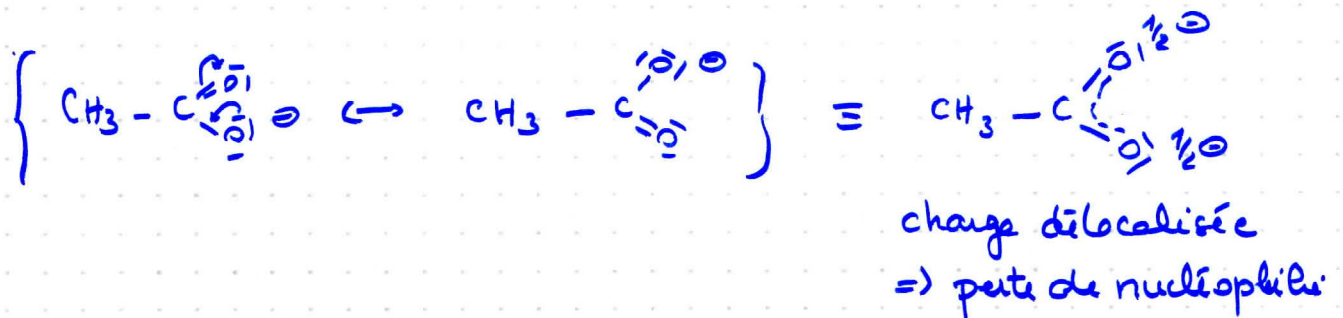
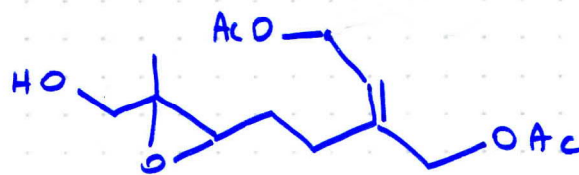
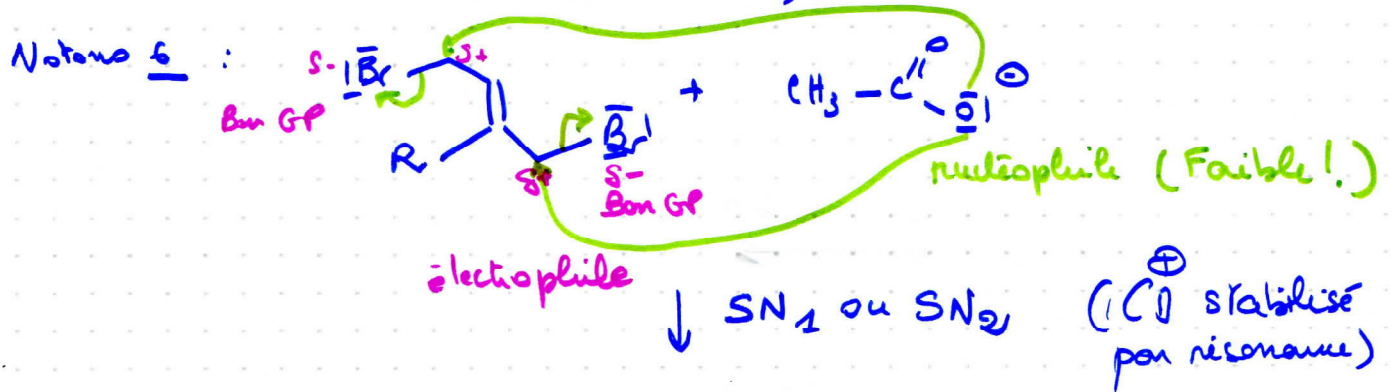


Si le Br_2 était en excès, il réagirait à nouveau sur la double liaison restante de 6 $\rightarrow$ 

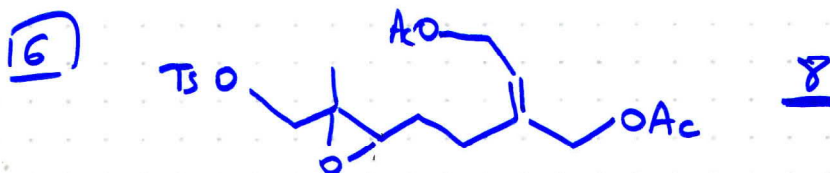
5 En constatant dans le composé 1 que l'époxide est intact
 $\Rightarrow$ AcO^- ne réagit pas avec l'époxide.

En constatant que l'étape 7 $\rightarrow$ 8 a transféré $\text{HO}-$ en TsO , intact dans le composé 1.

$\Rightarrow$ ce sont les fonctions dérivées Bromées qui sont actives dans cette action de K^+ , AcO^-

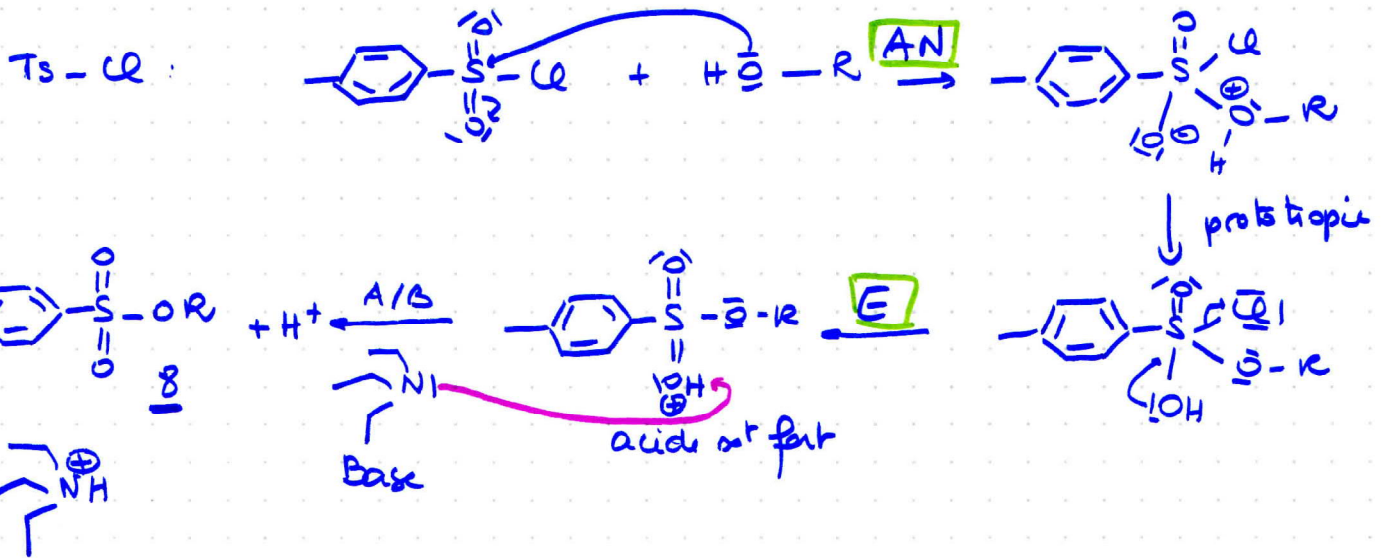


AcO^- est un mauvais nucléophile en raison de la résonance, de sorte qu'il faut le mettre en gros excès pour accélérer la réaction (ce qui laisse imaginer que la réaction se produit par SN_2).

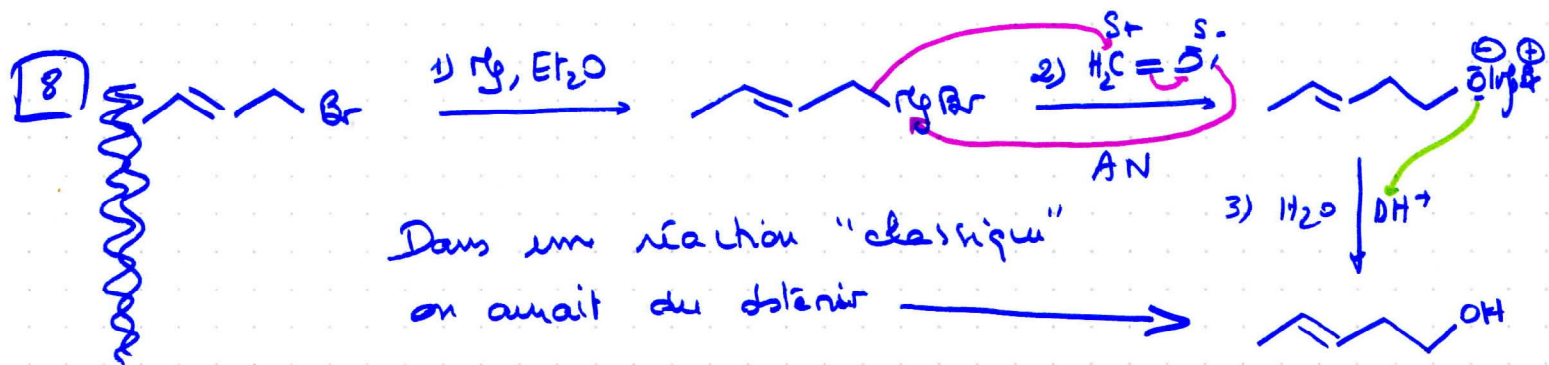


On active ainsi le groupe partant $-\text{OH}$ (et on le protège aussi, éventuellement).

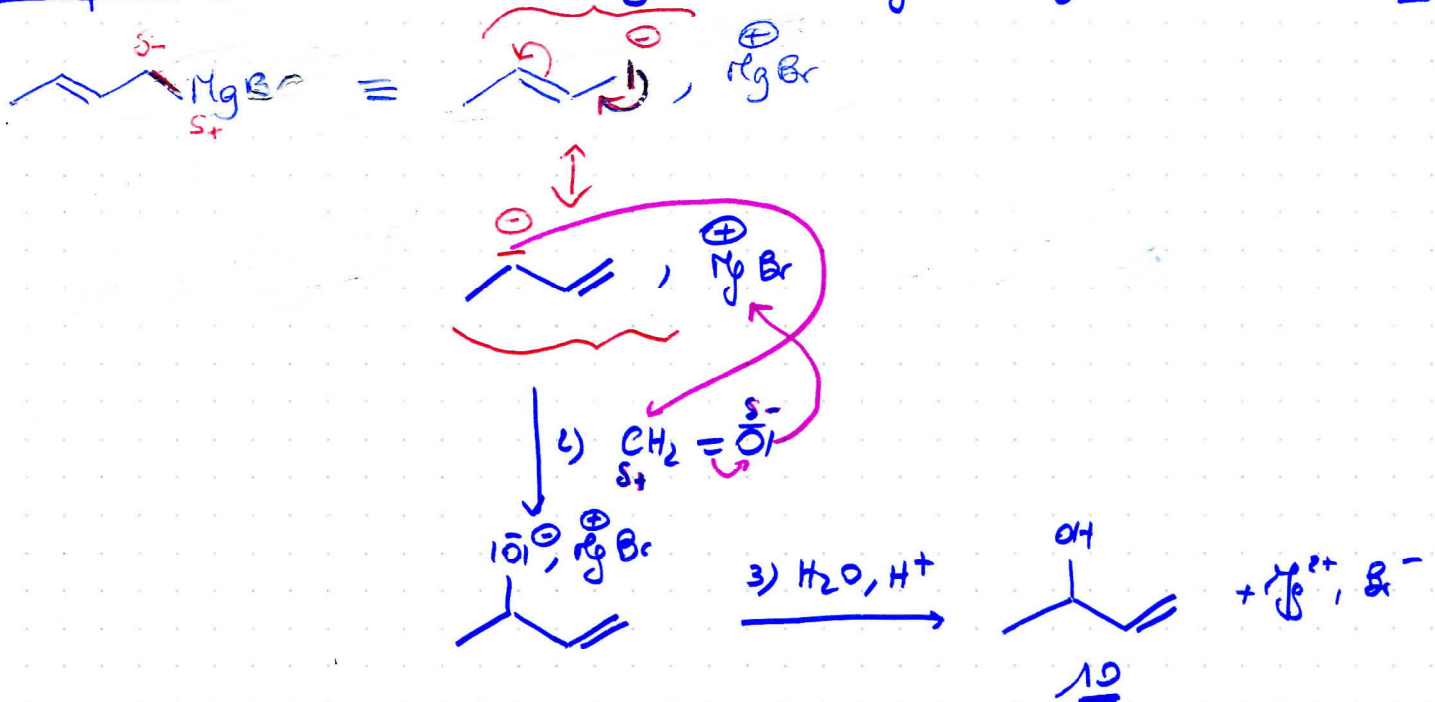
Mécanisme: Notons 7: $\text{HO}-\text{R}$.



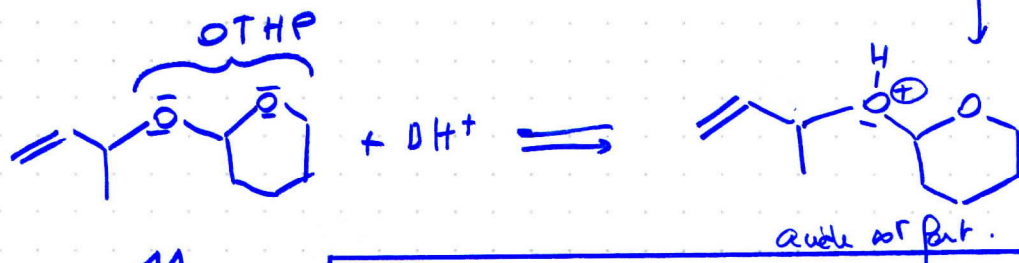
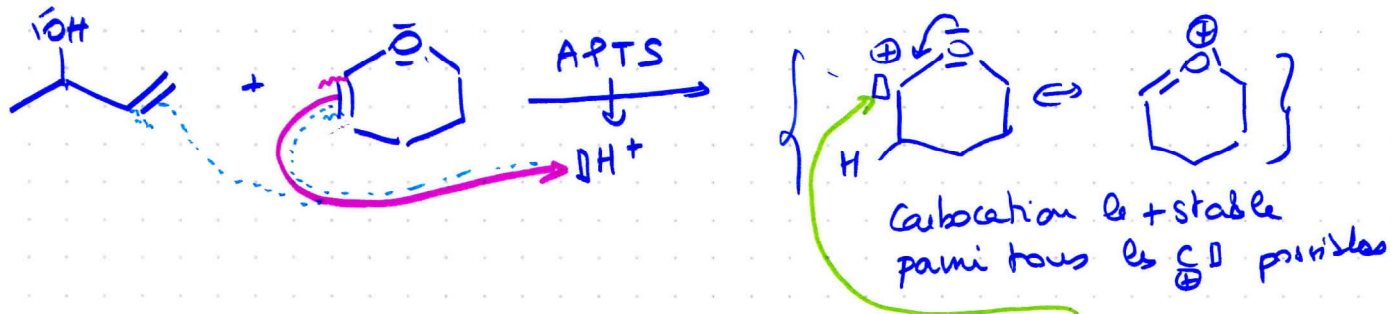
Il s'agit d'un mécanisme $\text{AN}+\text{E}$



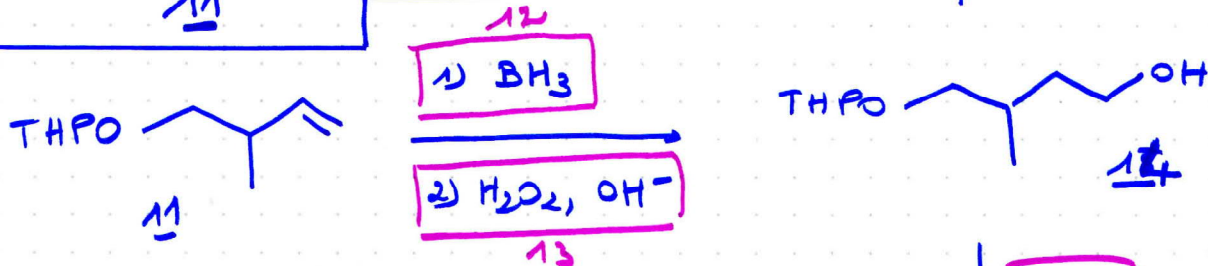
⇒ Modification du mécanisme: Regardons l'organomagnésien comme un sel:



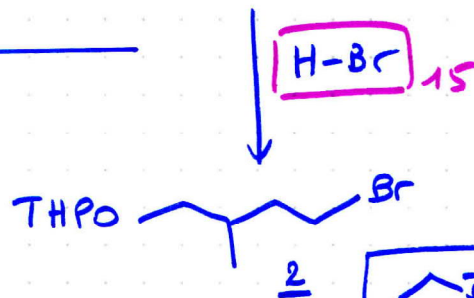
9



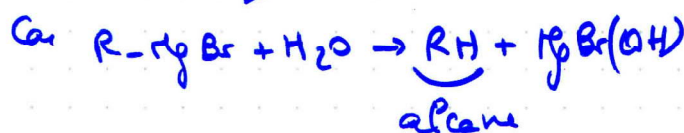
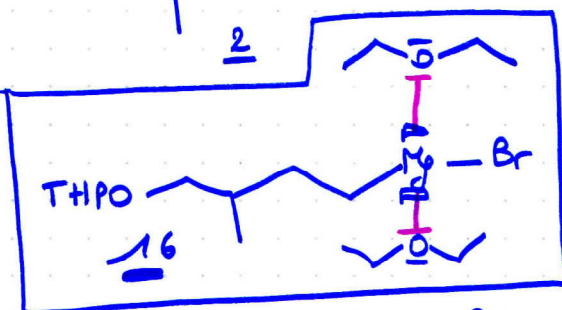
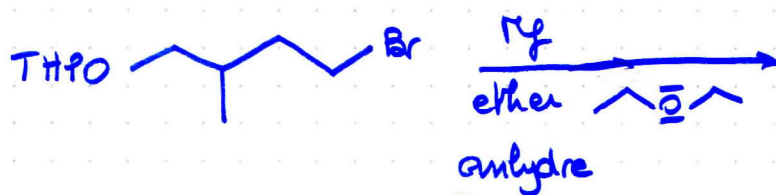
10



11

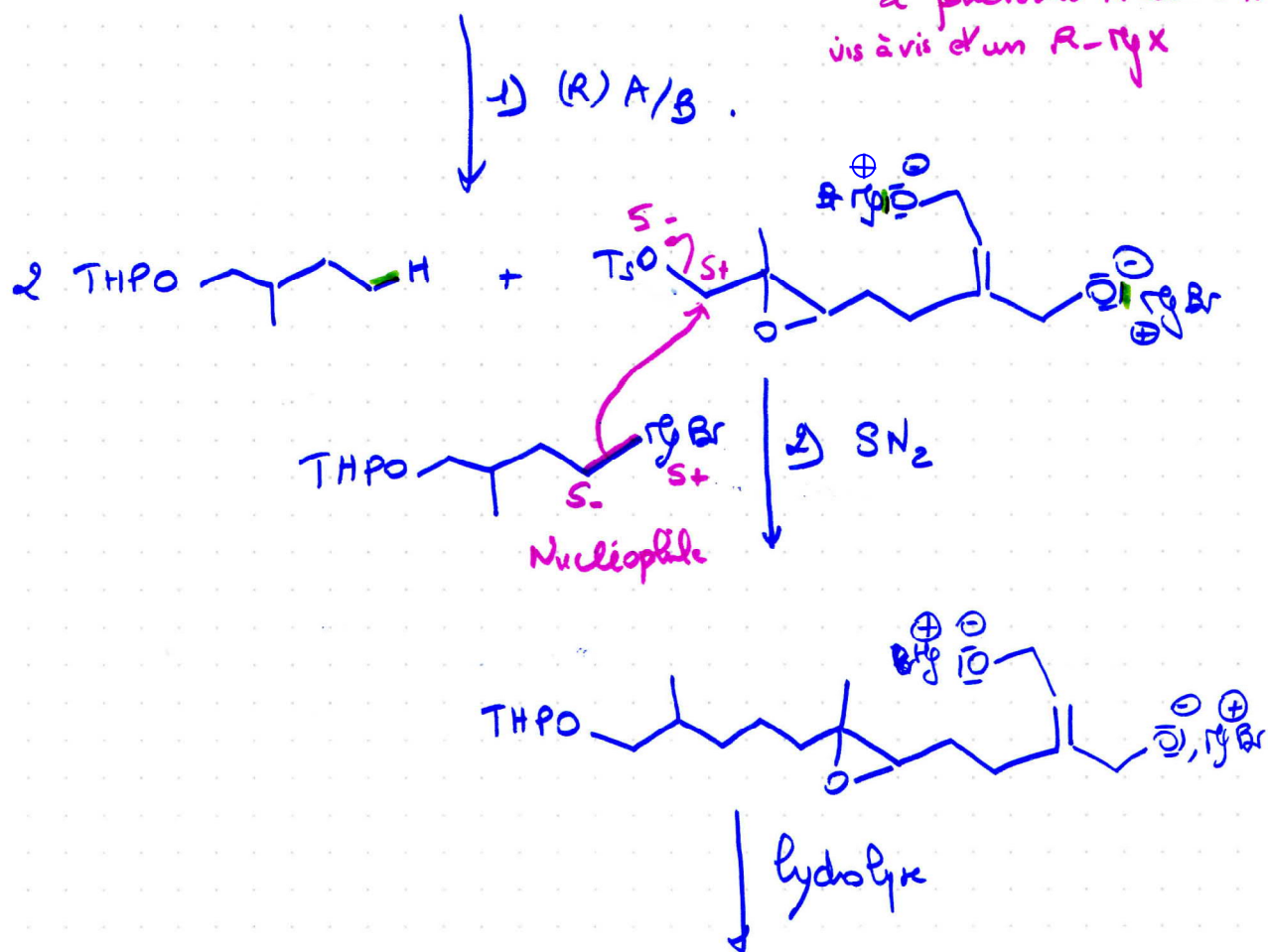


12



Tout acide de $pK_A < 40$ détruit les organomagnésiens.

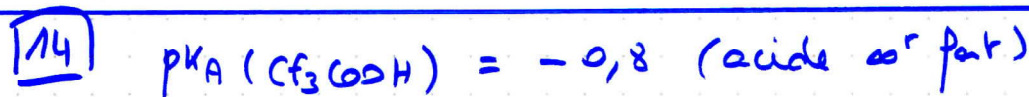
Mg : On peut aussi travailler sous courant d' N_2 ($\Rightarrow$ éliminer O_2 et CO_2 de l'atmosphère gazeuse, car O_2 oxyde $RMgX$ et $RMgX + CO_2 \rightarrow R-CO_2MgX$).



2) Action de 16, hydrolyse acide

3) Déprotection.

(R_g : l'ensemble de ces étapes
est certainement + coûteux qu'
l'ex_g).

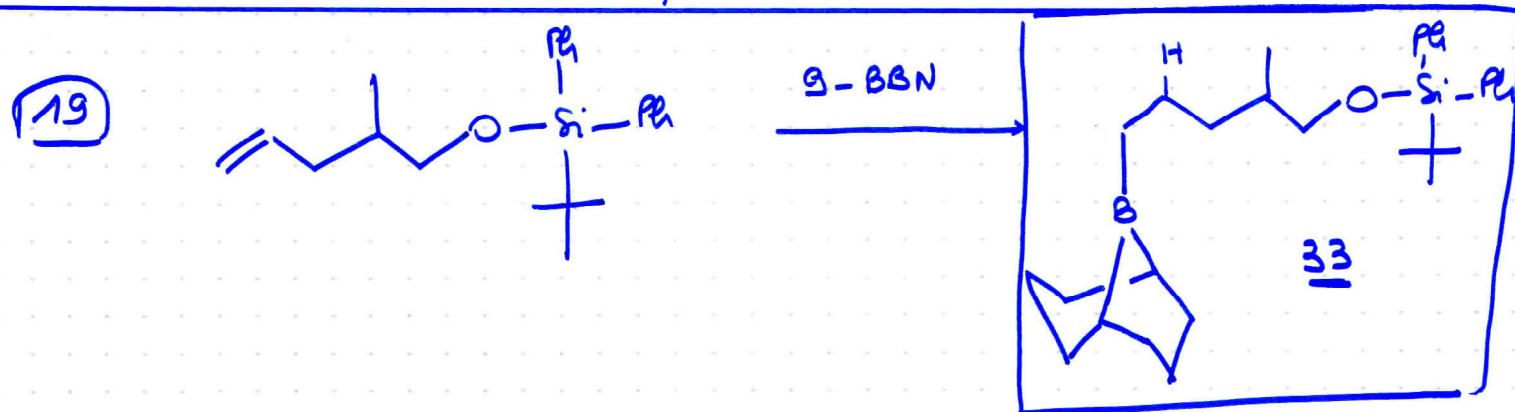
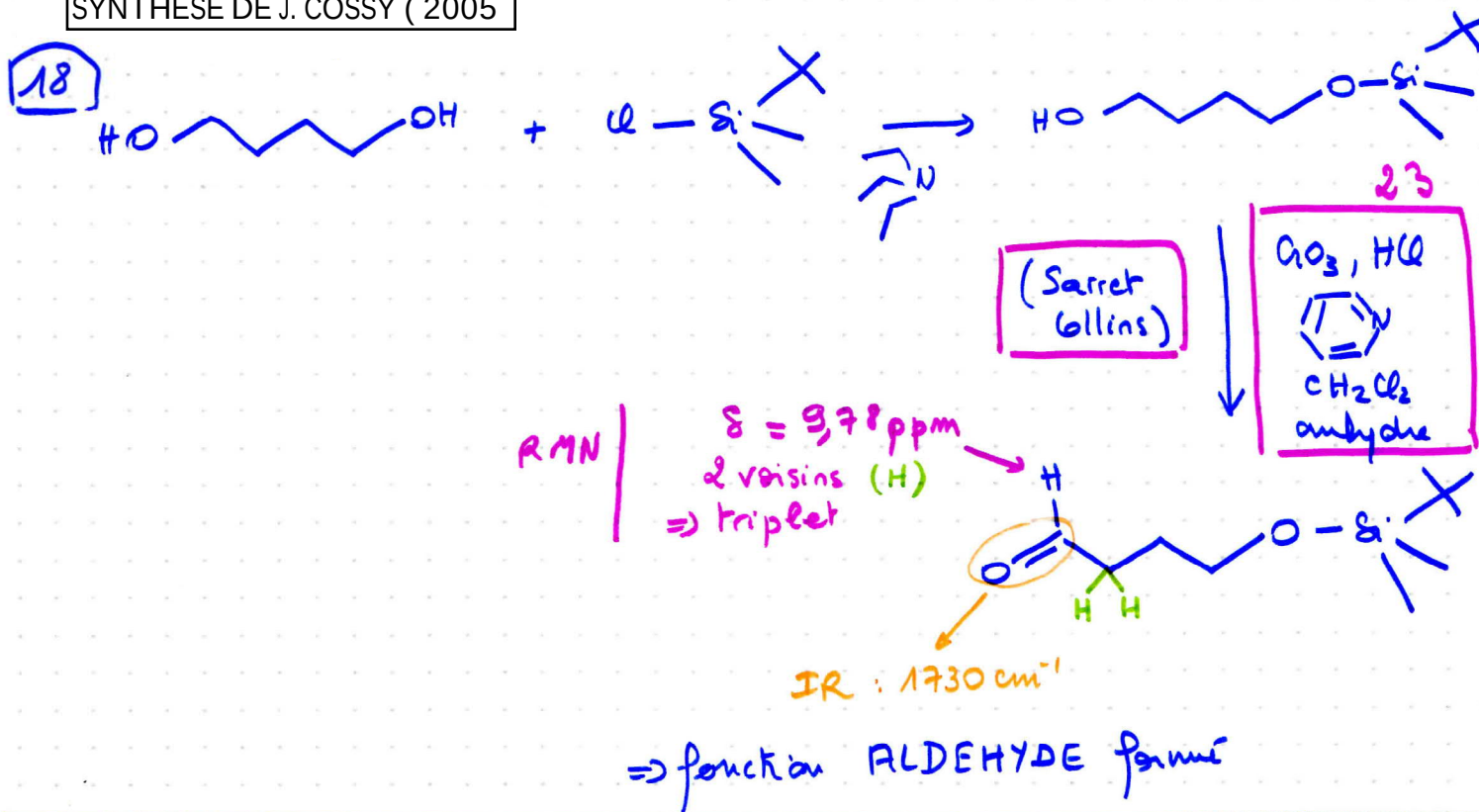


En effet

$$\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{F} \\ \text{F} \end{array} \text{C} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array}$$

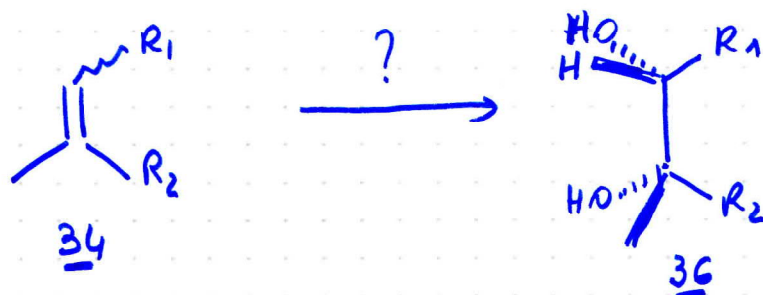
3 effets inductifs puissants

$\Rightarrow$ effet inductif puissant du C_6H_5
 $\Rightarrow$ délocalisation de la charge $\ominus$ par
 effet inductif (en + du mésomère).



20

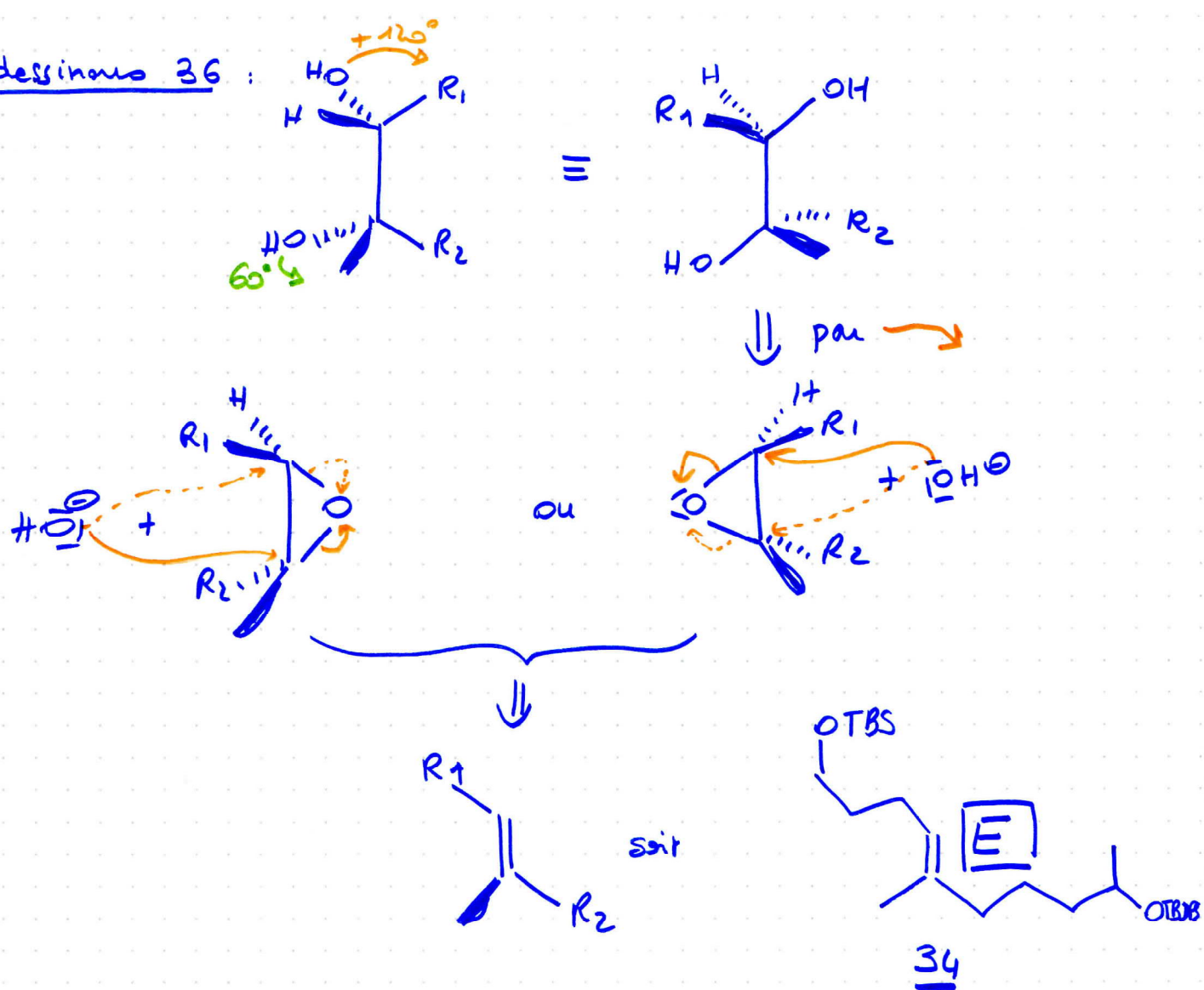
Abrégeons les notations de 34 et 36 :



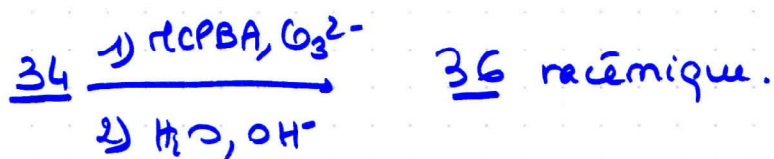
la méthode connue pour obtenir un diol est 1) époxydation
2) $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$

$\Rightarrow$ obtention d'un diol ANTI :

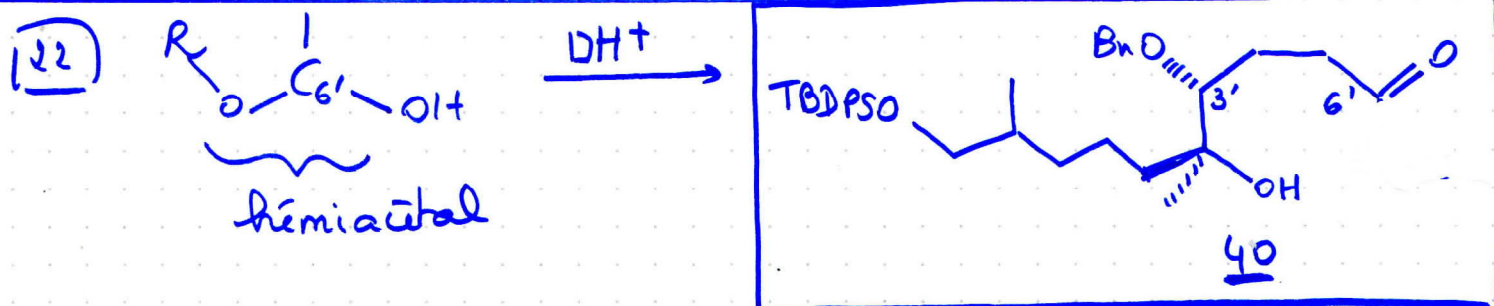
Redessinus 36 :

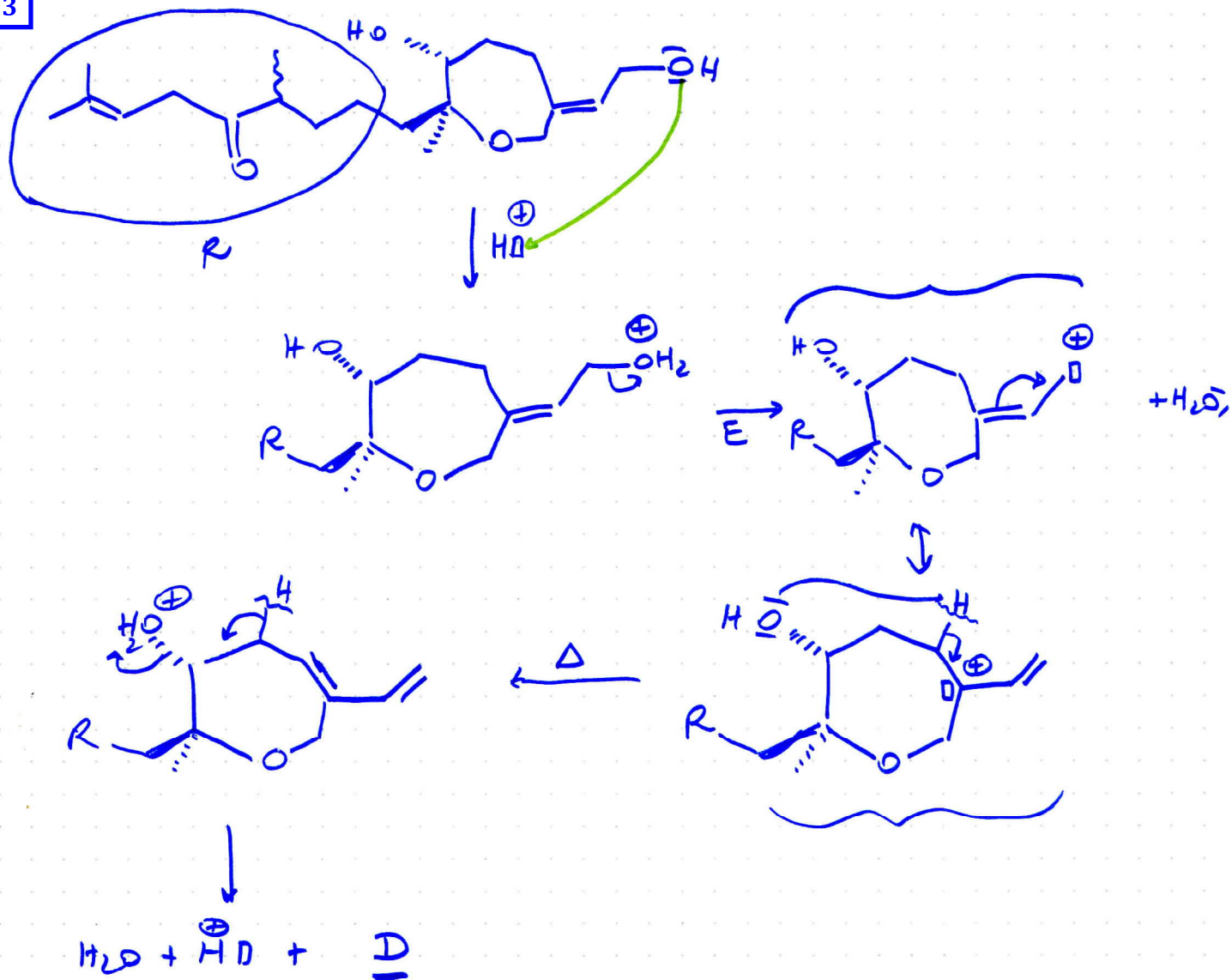


Dans seul l'alcène E peut conduire au diol **36** souhaité. Toutefois, **36** sera accompagné de son énantiomère en qté égale (mélange racémique obtenu) par les attaques mentionnées ci-dessus.

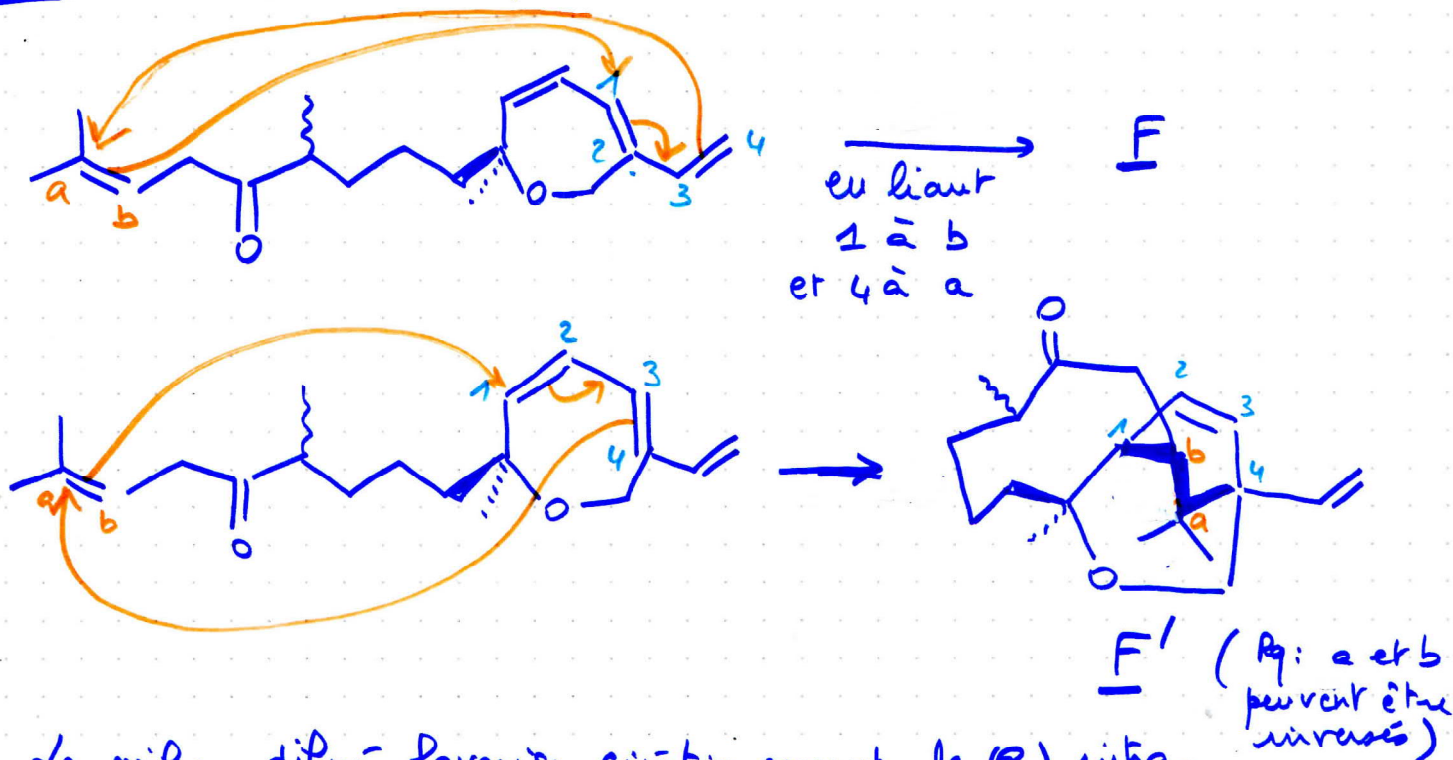


(21) d'alcool protégé était moins encombré (secondaire vs tertiaire)





24) **F** est obtenu par réaction de Diels Alder:



Le milieu dilué favorise cinétiquement la (R) intra-moléculaire / (R) intermoléculaire.