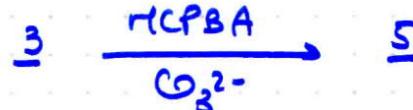
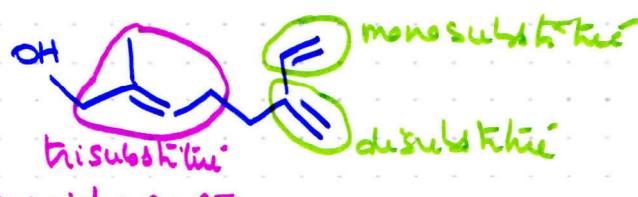


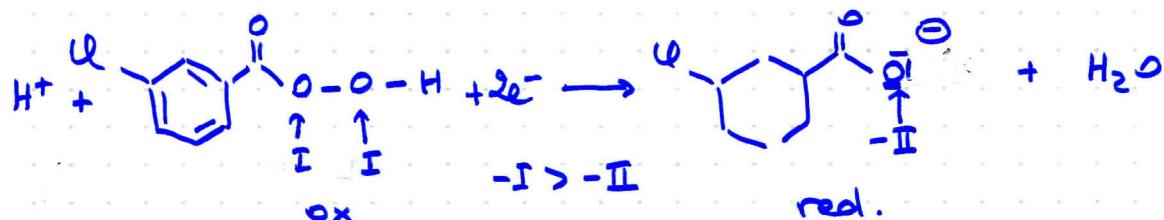
SYNTHESE DE R. CHEN (1980)

3



HCPBA agit plus vite sur la double liaison le + riches en e^- .

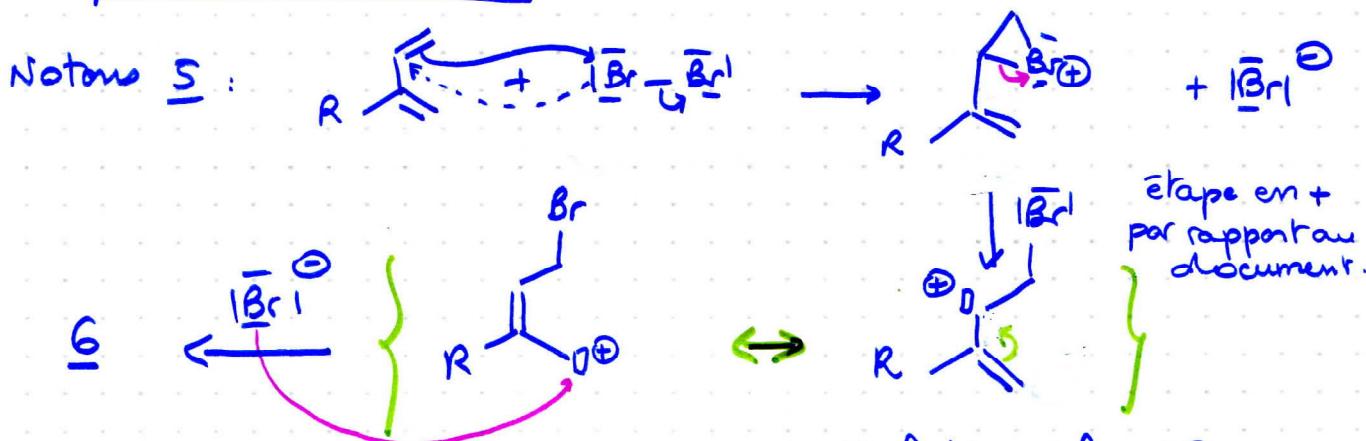
Etant tribucléotisé (donc 3 groupes Alkyl inductif donneurs), la double liaison au α de l'alcool réagit + vite que les 2 autres.



HCPBA est bien un oxydant. α -époxide est le forme oxydé d'un alcène.

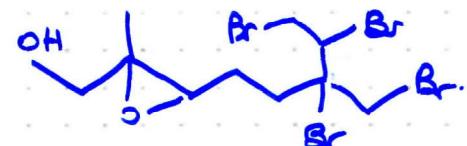
4

D'après le document 1 :



évolution f favorisée par la stabilité du CO^+ possible.

Si le Br_3 était en excès, il réagirait à nouveau sur la double liaison restante de $\underline{6}$ →



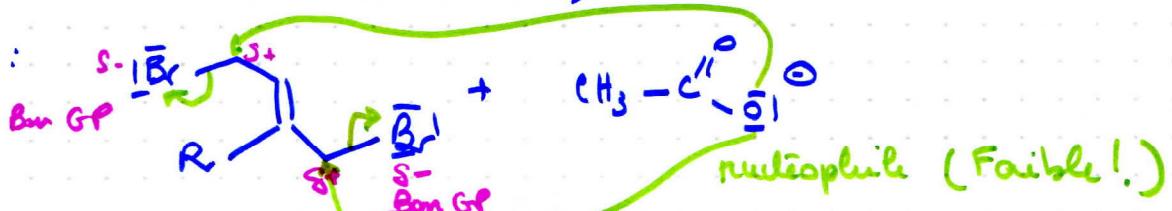
5) On constate dans le composé 1 que l'époxyde est intact

$\Rightarrow \text{AcO}^-$ ne réagit pas sur l'époxyde.

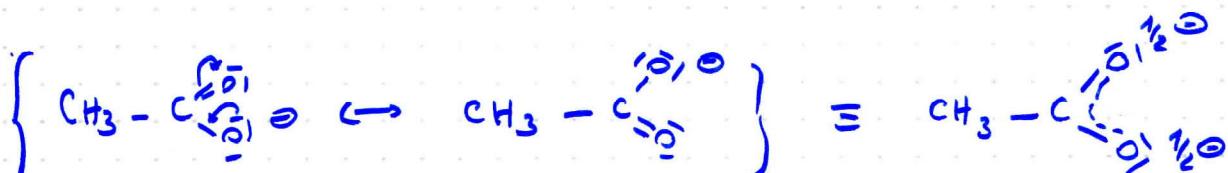
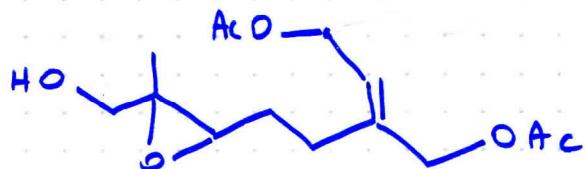
On constate que l'étape 7 \rightarrow 8 a transformé HO- en TSO, intact dans le composé 1.

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

Notons 6 :



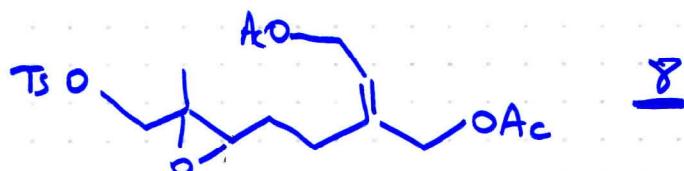
$\downarrow \text{SN}_1 \text{ ou } \text{SN}_2$ ($(\text{C})^\oplus$ stabilisé par résonance)



\Rightarrow perte de nucleophilicité

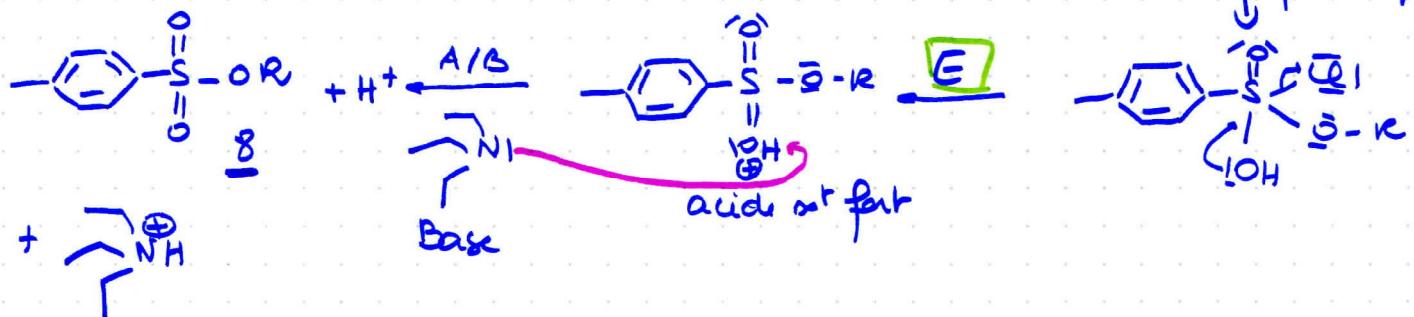
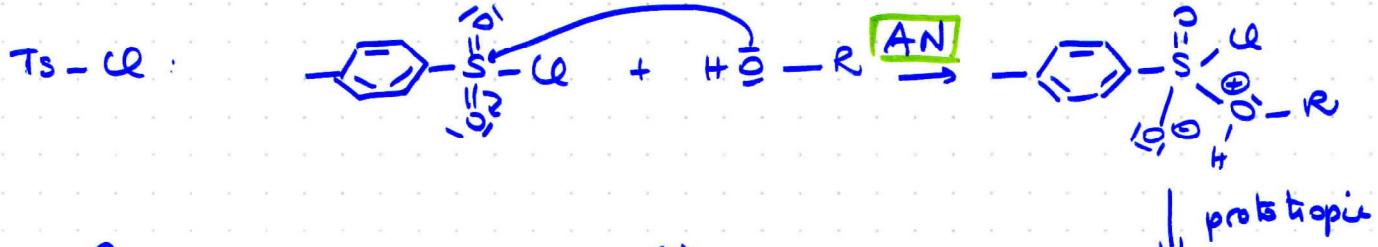
AcO^- est un mauvais nucléophile en raison de la résonance, de sorte qu'il faut le mettre en gros excès pour accélérer la réaction (ce qui laisse imaginer que la réaction se produit par $\text{SN}2$).

6)

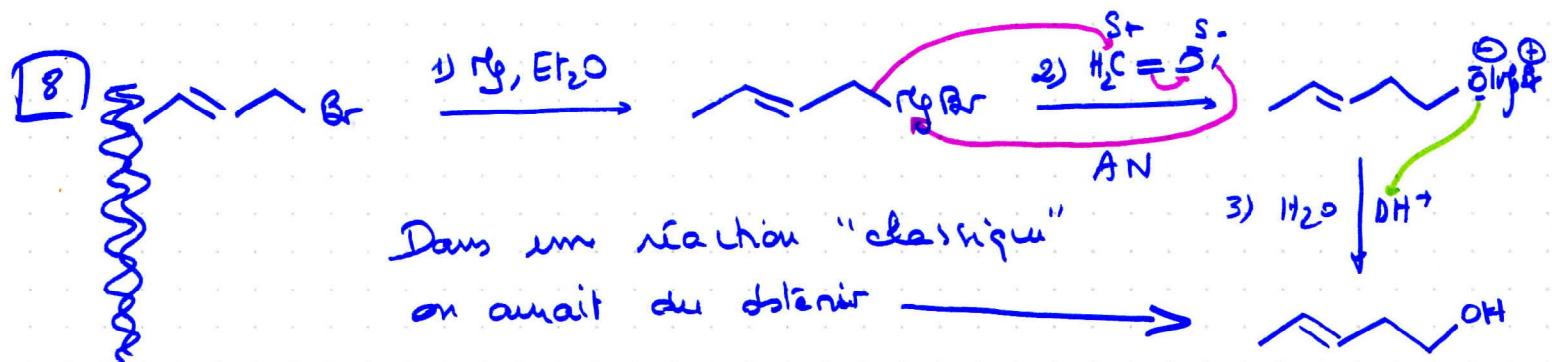


On active ainsi le groupe partant -OH (et on le protège aussi, éventuellement).

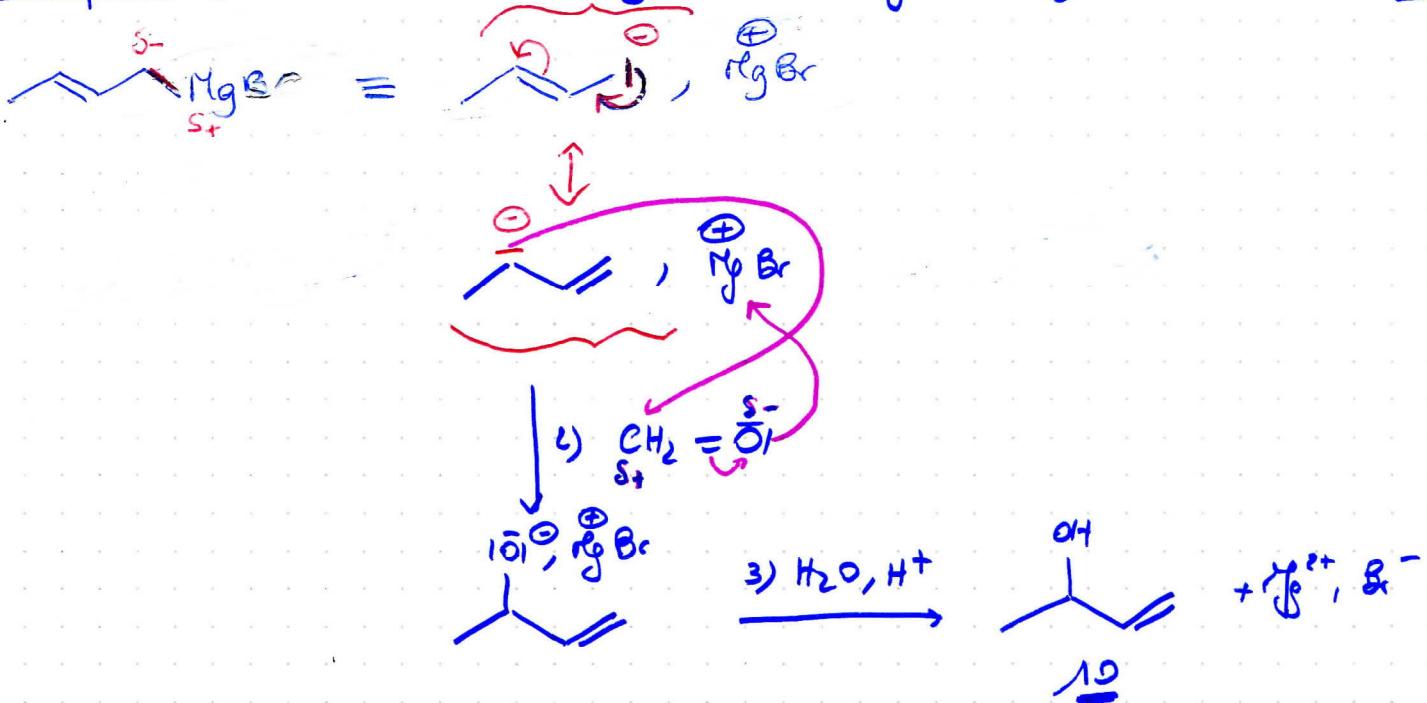
Mécanisme : Notons 7 : HO - R.



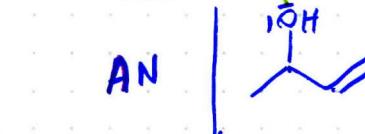
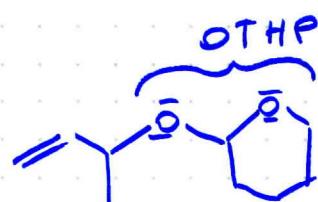
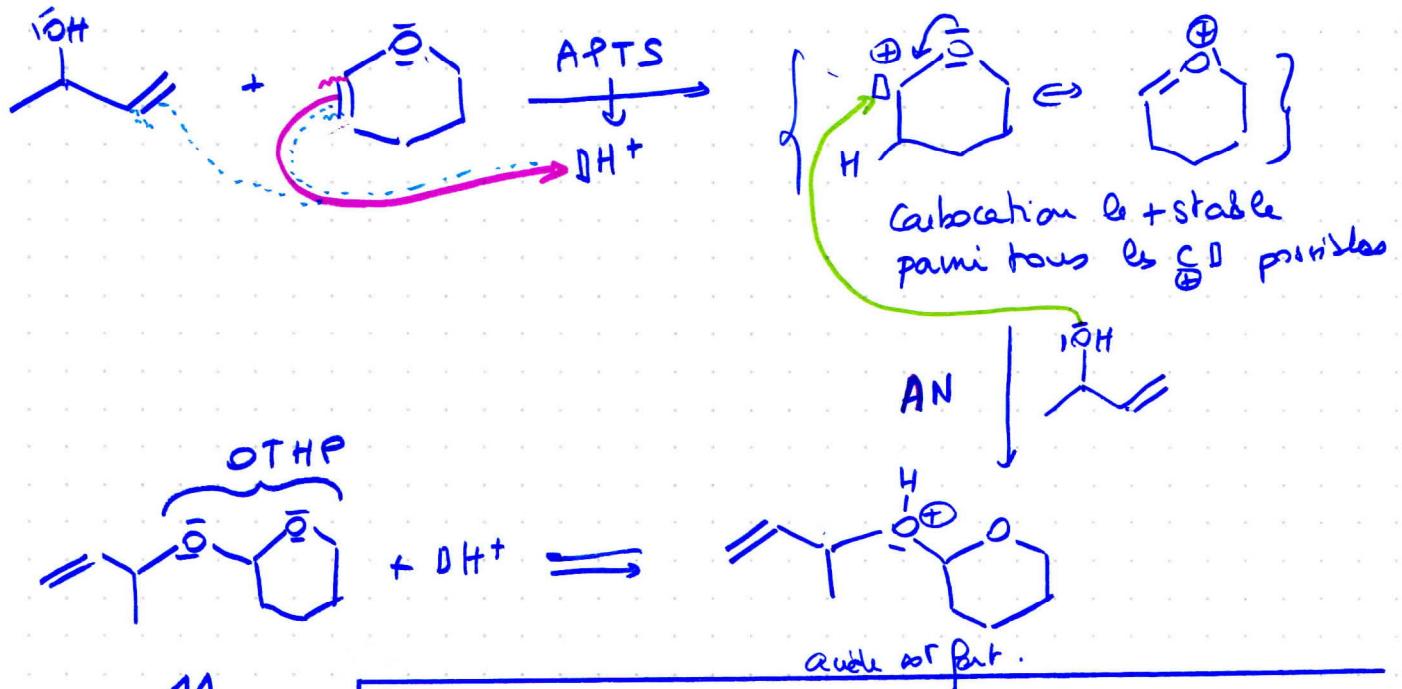
Il s'agit d'un mécanisme AN+E



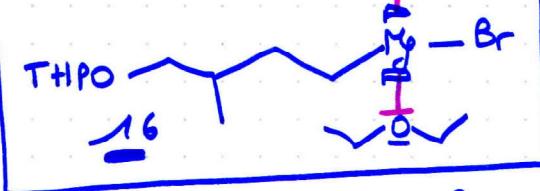
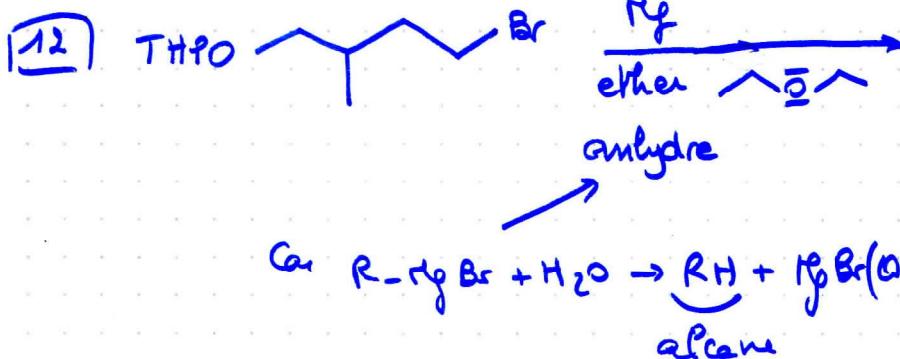
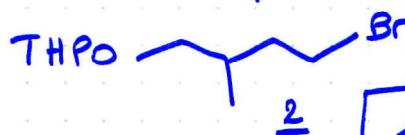
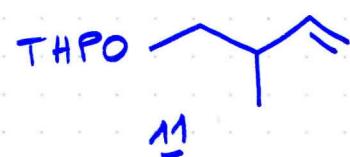
⇒ Modification du mécanisme: Regardons l'organomagnésium comme un sel:



9



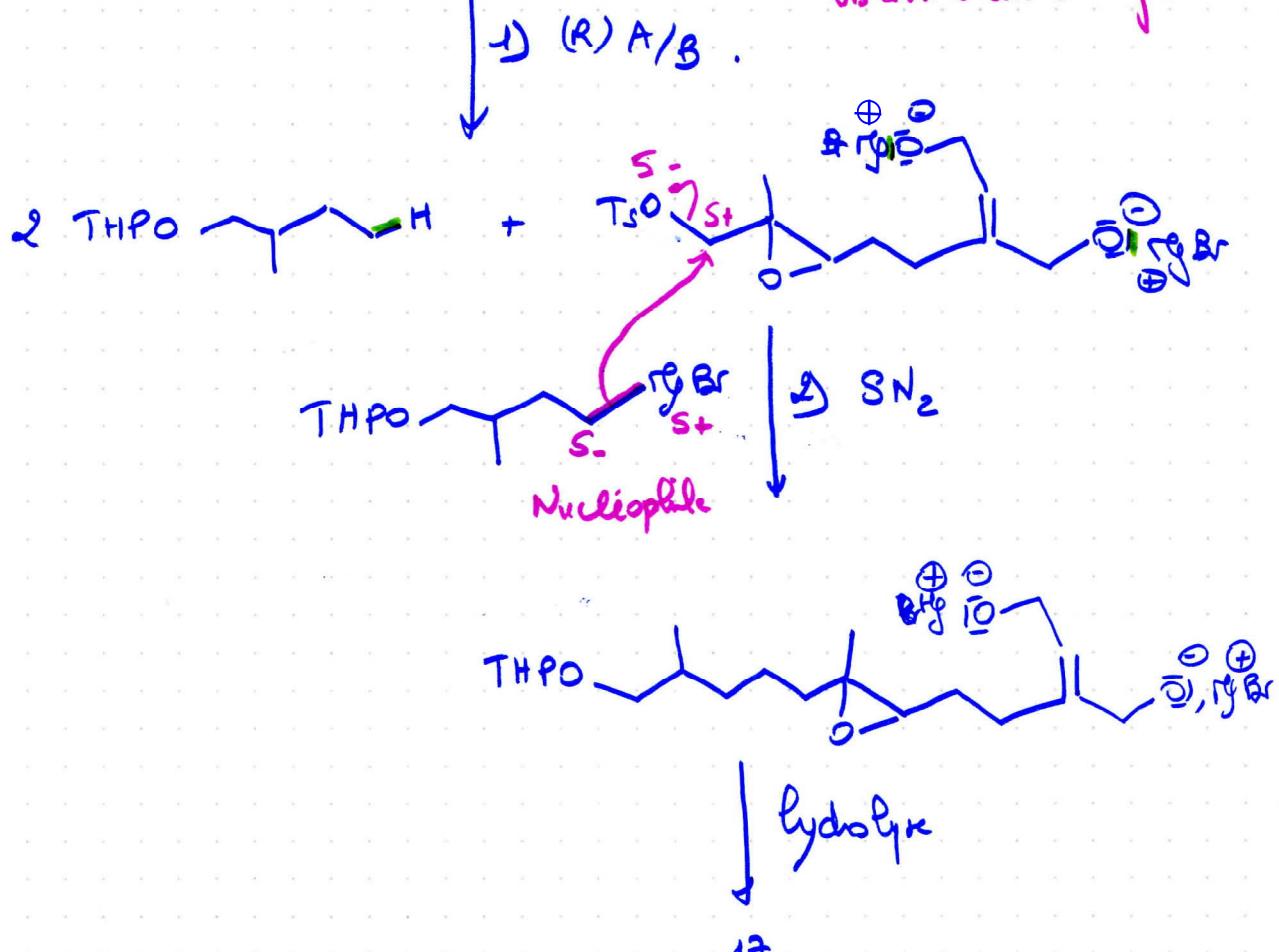
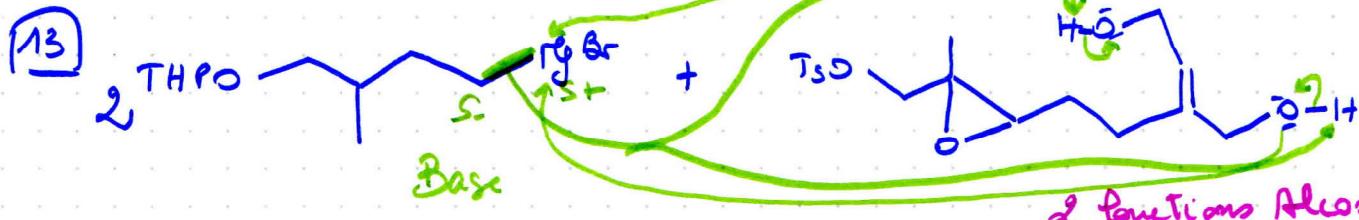
11



L'ether BrMg de Lewis stabilise l'organomagnésium bien / Mg respecte la règle de l'octet.

Tout acide de $\text{pK}_A < 40$ détruit les organomagnésiens.

Rq : On peut aussi travailler sous courant d' N_2 (\Rightarrow élimine O_2 et CO_2 de l'atmosphère gazeuse, via O_2 , oxyde R-MgX et $\text{R-MgX} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{L}} \text{R-COO-MgX}$).



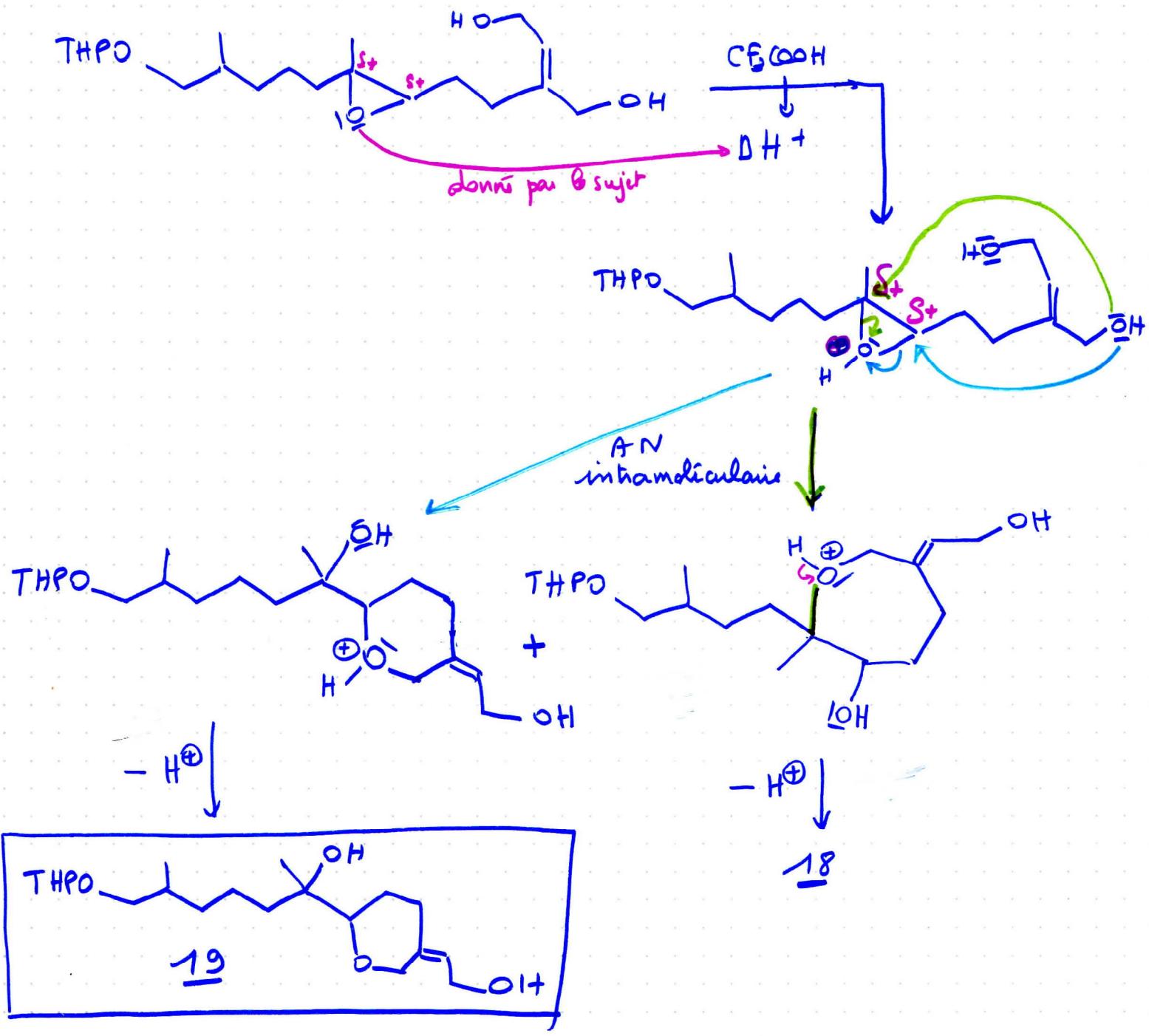
- Alternative :
- 1) Protéger les groupes alcool de 1, préalablement ($-OH \rightarrow -O-Si\equiv$).
 - 2) Action de 16, hydrolyse acide
 - 3) Déprotection.
- (Rg : l'ensemble de ces étapes est certainement + coûteux qu'l'exo).

14) $pK_A(CF_3COOH) = -0,8$ (acide α° fort)

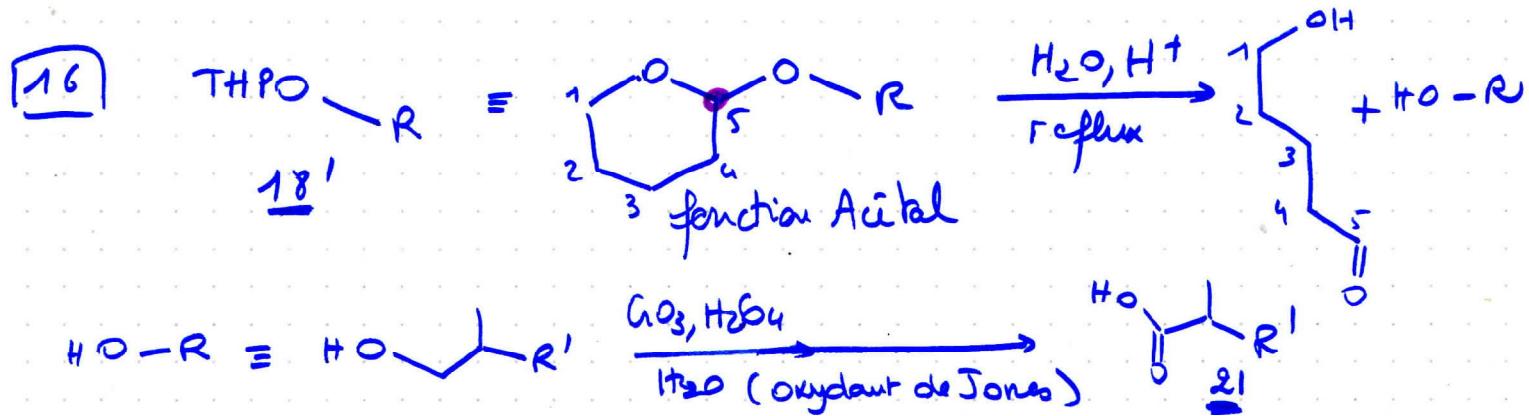
$pK_A(CH_3COOH) = 4,8$.



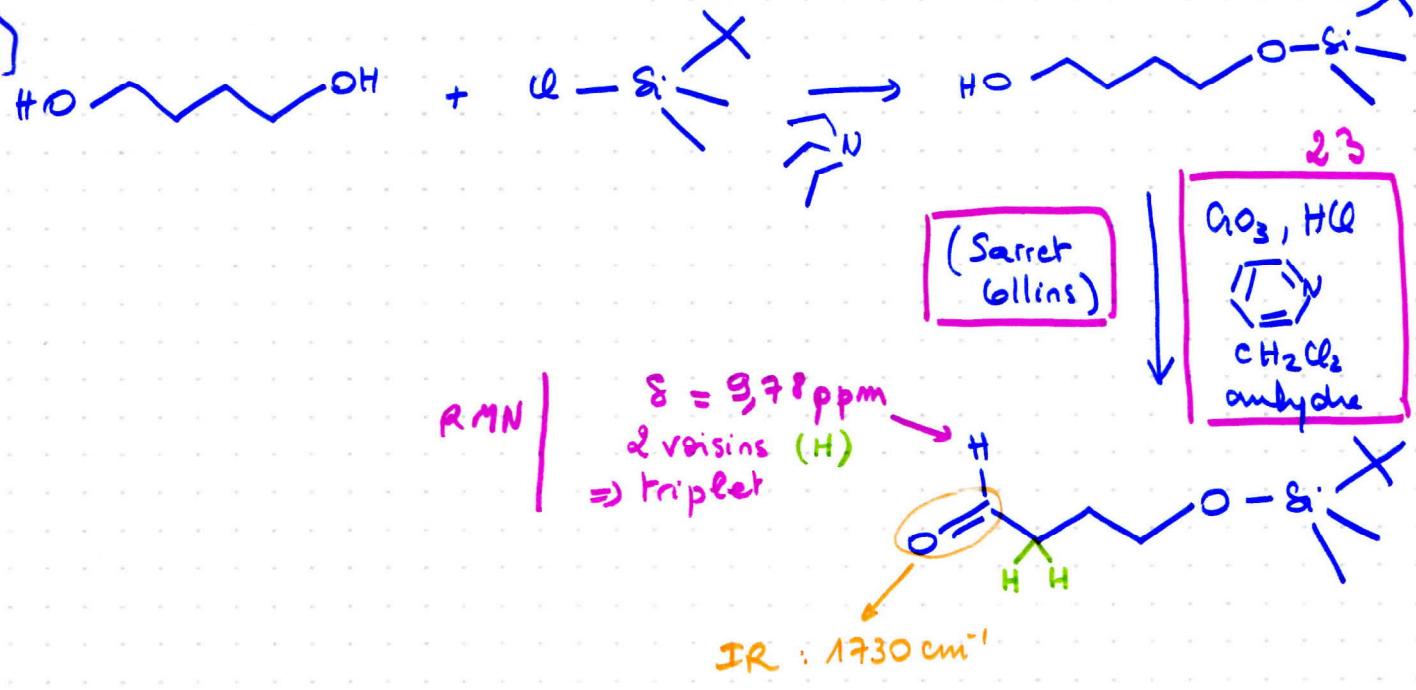
3 effets inductifs puissants \Rightarrow effet inductif puissant du CF_3
 \Rightarrow délocalisation de la charge \ominus par effet inductif (en + du mésomère).



On pourrait soit procéder à de la cristallisation fractionnée si solide
soit une distillation (si liquides, et pas fragiles)
soit une chromatographie colonne (valide, qui ils soient
solide ou liquide)

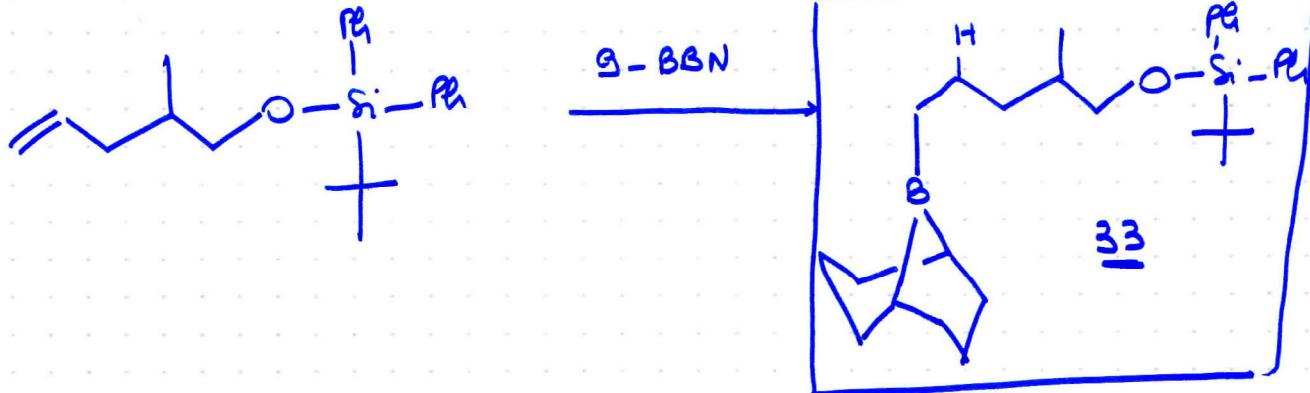


18



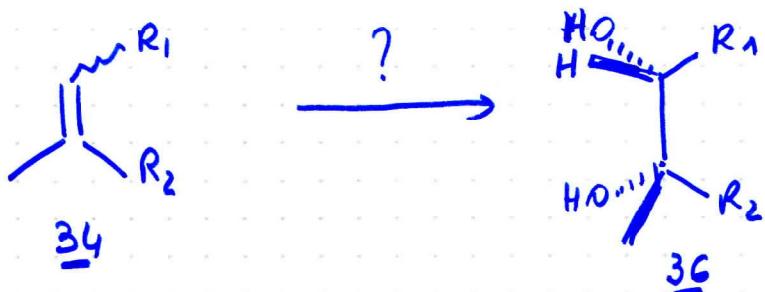
⇒ fonction ALDEHYDE formée

19



20

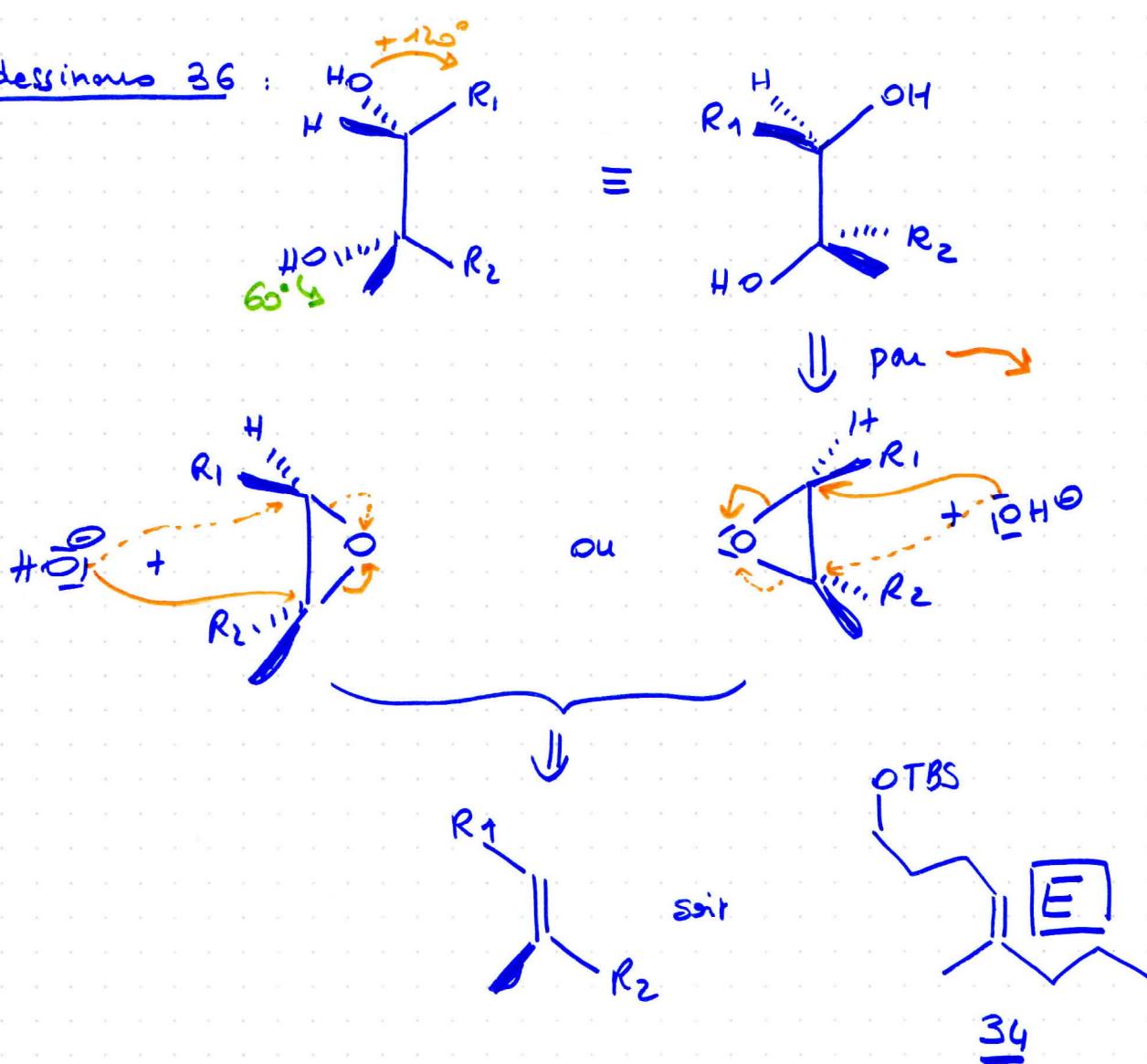
Abrégeons les notations de 34 et 36 :



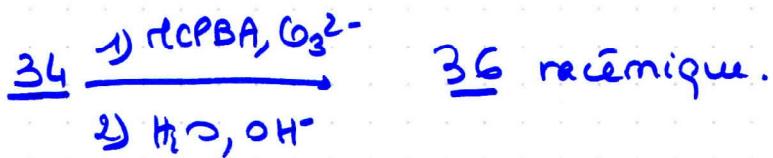
de méthode connue pour obtenir un diol est 1) Époxydation
 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-}$

⇒ obtention d'un diol ANTI:

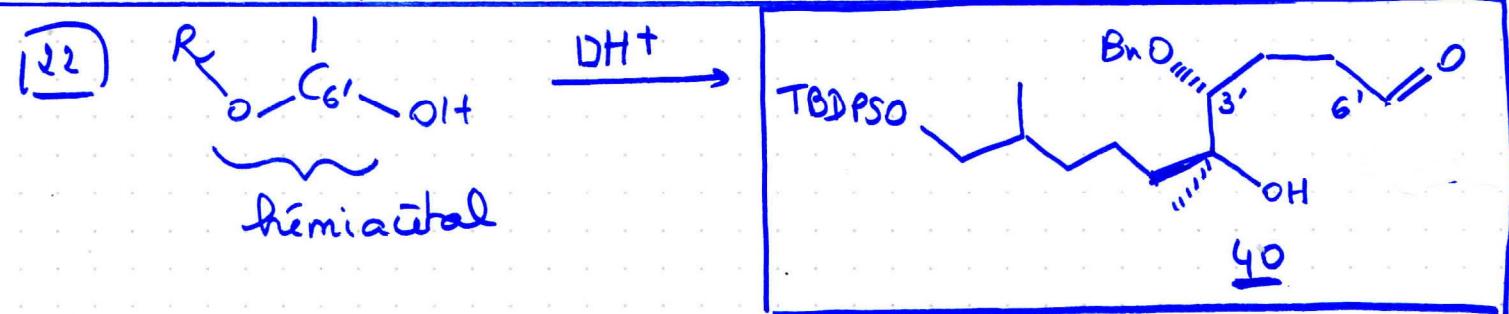
Redessinons 36 :



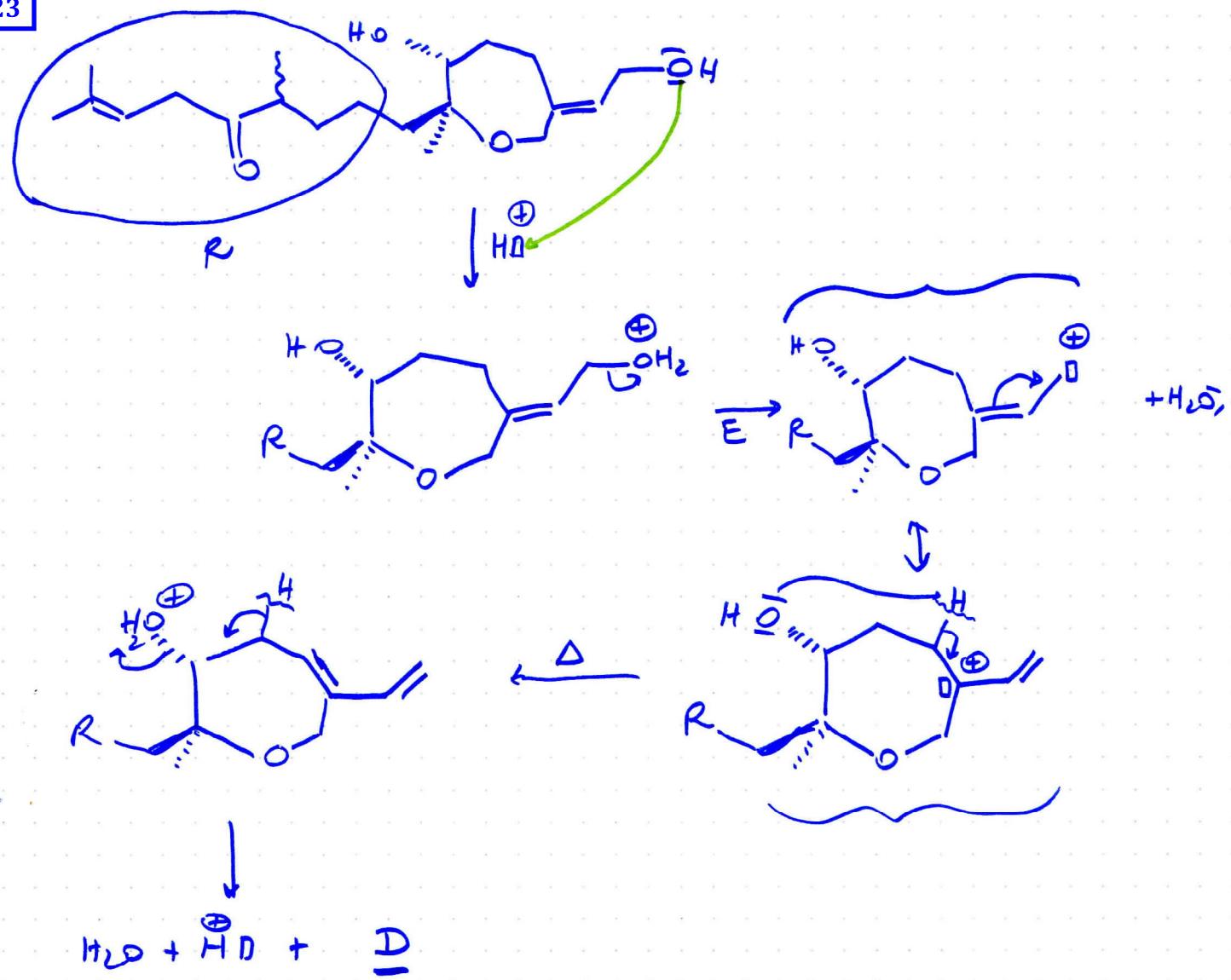
Donc seul l'alcène E peut conduire au diol 36 souhaité. Toutefois, 36 sera accompagné de son énantiomère en qte égale (mélange racémique obtenu) par les attques mentionnées ci-dessus



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

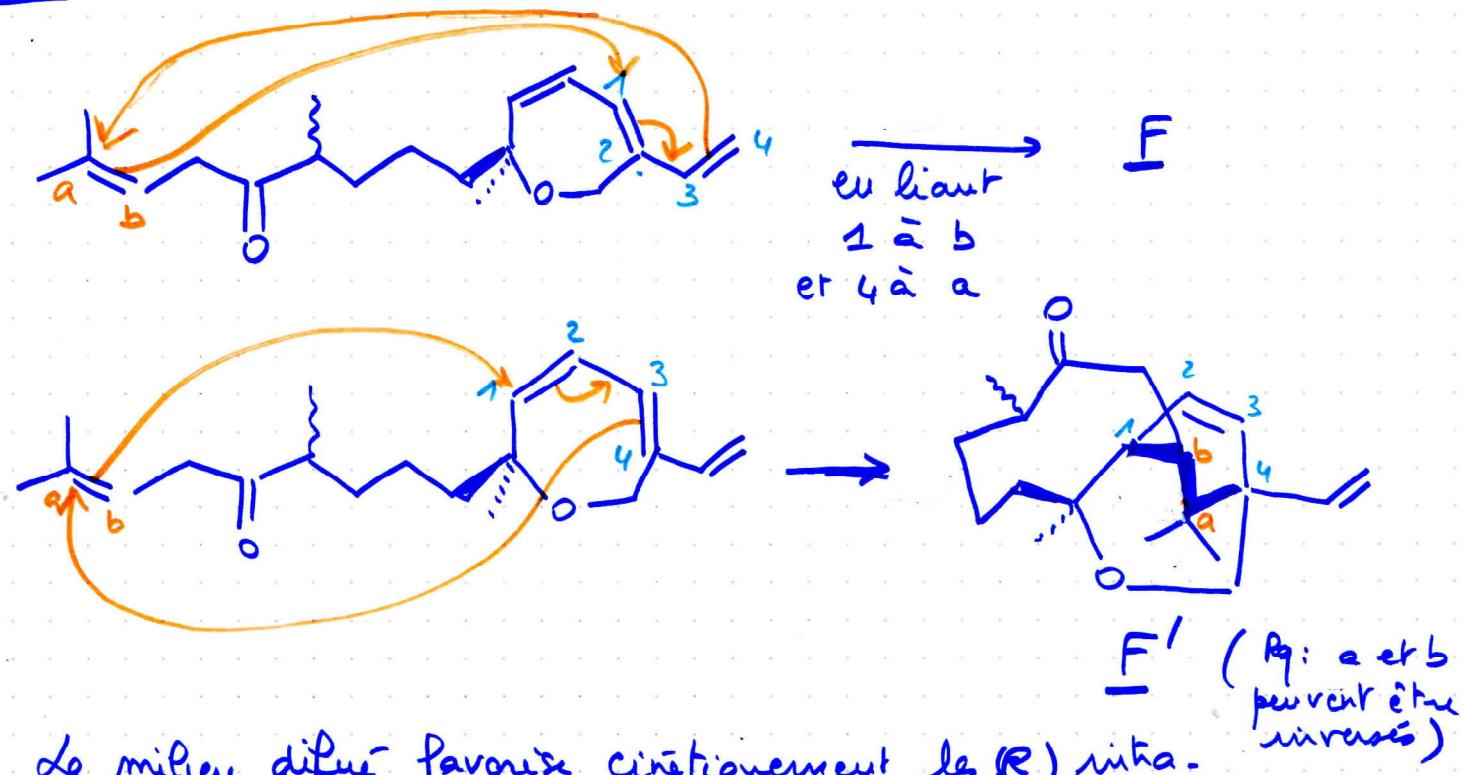


23



24

F est obtenu par réaction de Diels-Alder :



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