

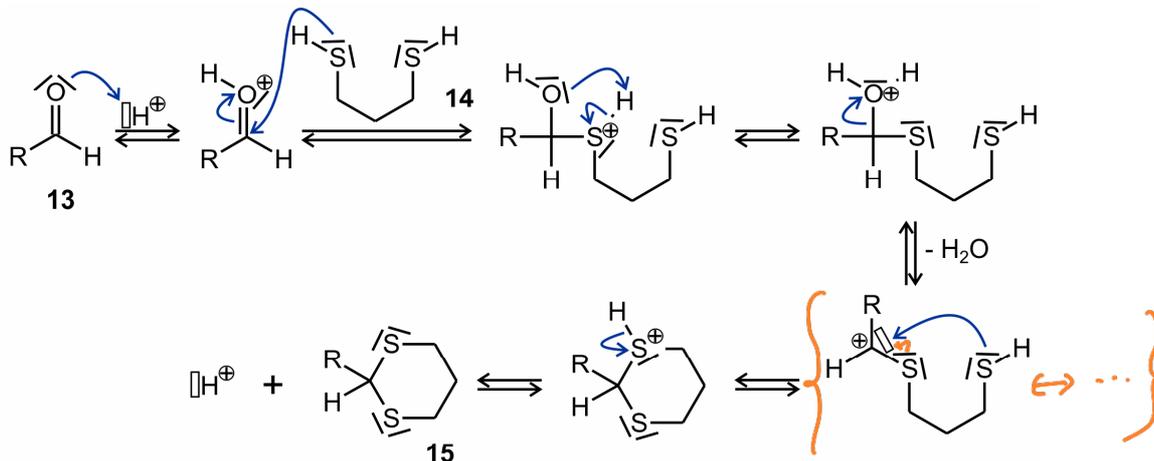
CORRIGE Q18 à Q25

Partie III : Synthèse de M. Mori, T. Chuman, K. Katö et K. Mori (1982)

Q18. L'atome de soufre du composé **15** a une géométrie de type AX_2E_2 : géométrie coudée dérivée de la géométrie tétraédrique. L'angle expérimental de 99° est plus faible que celui attendu pour une géométrie tétraédrique dû à la répulsion entre les doublets non liants du soufre.

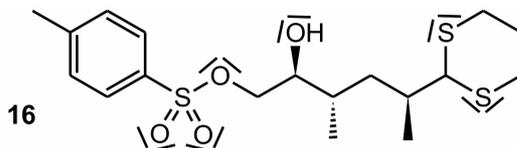
Q19. Pour préparer le composé **15**, on peut utiliser du 1,3-propanedithiol (réactif **14**) en présence d'une quantité catalytique d'APTS. On peut utiliser un montage de Dean-Stark pour éliminer l'eau au cours de la réaction.

Schéma mécanistique :

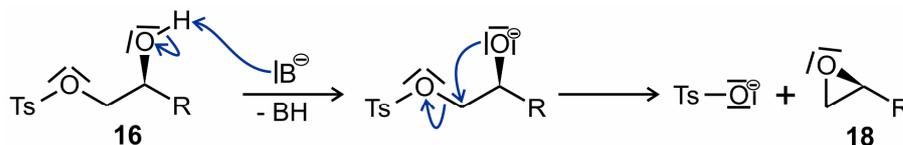


Q20. Le composé **15** possède deux fonctions alcool pouvant réagir avec le chlorure de tosyl. L'emploi d'un seul équivalent de $TsCl$ permet de transformer sélectivement la fonction alcool la moins encombrée (réaction sous contrôle cinétique stérique). Cette transformation permet de former un bon groupe partant.

Structure du composé **16** :

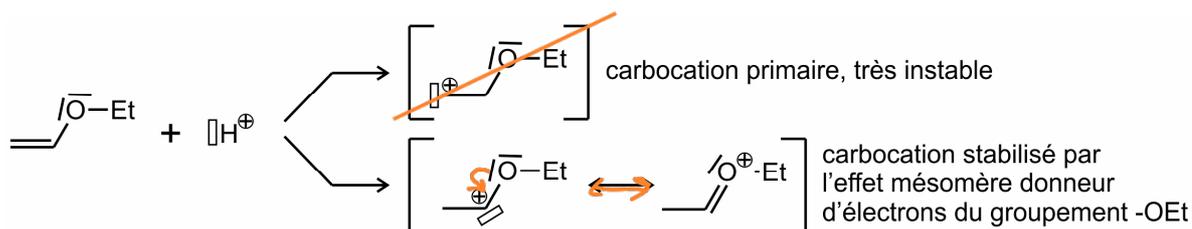


Q21. Le réactif **17** est une base (ex : NaH). Schéma mécanistique :



Q22. Le réactif **19** peut être CH_3MgBr . La régiosélectivité de cette réaction est sous contrôle cinétique stérique. L'organomagnésien attaque préférentiellement le carbone le moins encombré de la fonction époxyde.

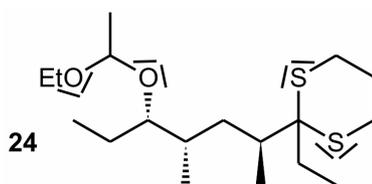
Q23. Structure des deux carbocations :



Puisque la réaction présente un état de transition tardif les états de transition auront une énergie proche de celle des carbocations (postulat de Hammond). L'état de transition le plus bas en énergie sera celui conduisant au carbocation le plus stable. Le carbocation le plus stable sera donc celui formé le plus rapidement dans l'étape cinétiquement déterminante. Comme la réaction est sous contrôle cinétique stérique, le produit majoritaire est celui formé le plus rapidement. Cela est en accord avec la formation majoritaire du composé **23**.

Cette transformation permet de protéger la fonction alcool du composé **21** en formant un acétal. Cela permet d'éviter la formation d'un étheroxyde en cette position lors de l'étape suivante de la synthèse.

Q24. Structure du composé **24** :



Q25. Pour obtenir la serricornine à partir du composé **24**, on doit :

- déprotéger la fonction alcool protégée sous la forme d'un acétal (H^+ , H_2O)
- déprotéger la fonction cétone protégée sous la forme d'un dithioacétal (HgO , H_2O)