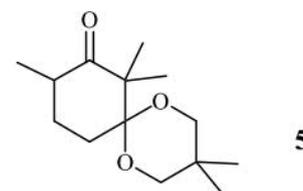


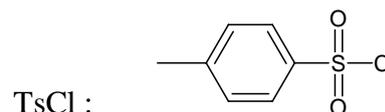
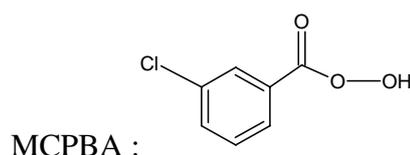
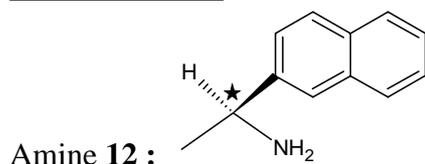
TD 3 ALCENES (début : I, II, III)

Hydratation acide et hydroboration
Hydrogénation
Obtention d'époxyde et exploitation

Le produit **5** ci-dessous sera le produit de départ des synthèses étudiées (brefs extraits de la synthèse du Taxol, molécule anticancéreuse extraite de l'if)



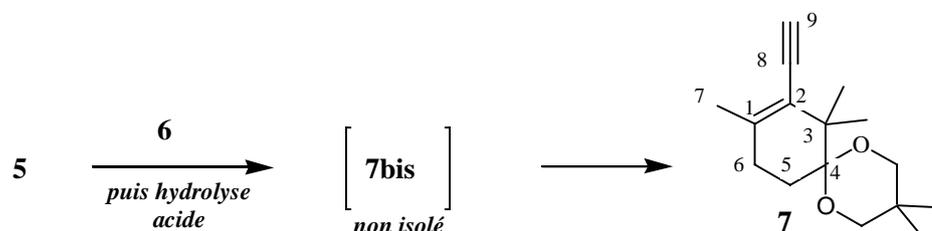
Réactifs utilisés au cours de cette synthèse :



Données IR : C=C : 1650 cm⁻¹ C≡C : 2100 cm⁻¹ O-H : 3100 cm⁻¹

pK_A : RCOOH : 4,5 R-NH₃⁺ : 10 et 34 H₂CO₃ : 6,2 et 10,3 R-C≡C-H : 25

L'action d'un équivalent d'amidure de sodium, NaNH₂, sur un équivalent d'acétylène (ou éthyne), liquéfié dans le THF à basse température, permet de former un composé ionique **6**. L'addition de **5** conduit, après hydrolyse acide, au composé **7** représenté ci-dessous. Ce dernier est ensuite transformé en **8** par le dihydrogène en présence de catalyseur de Lindlar (palladium « désactivé ») :



On respectera la numérotation de la chaîne carbonée donnée ici dans toute la rédaction, lorsque nécessaire.

Q1- Ecrire la formule semi-développée du composé ionique **6** ainsi que l'équation de la réaction de formation de **6**.

Q2- Représenter le composé **7bis** susceptible d'être isolé après hydrolyse acide. Proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **6** et **5**.

Q3- Pourquoi **7bis** n'est pas isolé et se transforme dans les conditions de l'hydrolyse acide en **7** ? Ecrire un mécanisme pour la transformation **7bis** → **7**.

Q4- Ecrire une formule topologique de **8**. Pourquoi utiliser le catalyseur de Lindlar pour la transformation de **7** en **8** ?

Le spectre IR de **8** présente 2 raies moyennes autour de 1610 cm⁻¹ et aucune raie autour de 2000 cm⁻¹.

Q5- Justifier les 2 raies autour de 1610 cm⁻¹ et l'absence de la raie aux alentours de 2000 cm⁻¹ qui était présente dans **7**.

Dans le cadre d'études diverses le produit **8** a été soumis à deux protocoles distincts, indépendants

Protocole 1

8 est dissous dans le THF, en présence de d'hydrure de bore BH_3 en quantité stoechiométrique. Après 2h d'agitation, une solution d'eau oxygénée H_2O_2 dans de la soude est ajoutée goutte à goutte. Après les opérations de lavage, extraction nécessaires, on isole un produit **9**, qui montre en IR une seule raie moyenne à 1643 cm^{-1} et une bande large centrée vers 3450 cm^{-1} .

9 est soumis à une oxydation de telle sorte que la nouvelle fonction créée à l'étape précédente soit transformée en acide carboxylique $COOH$. Soit **10** ce nouveau produit.

10 est soumis à l'action de la MCPBA, en milieu hydrogénocarbonate de sodium. Après traitement en présence d'une solution d'acide acétique en excès, on isole **11**, solide optiquement inactif.

Le solide **11**, en présence d'une quantité stoechiométrique de l'amine solide **12** (voir introduction partie E) est déposée au fond d'un ballon surmonté d'un condenseur à boules. Une petite quantité d'eau est ajoutée, puis on amène le mélange au reflux. Au reflux, on ajoute petit à petit la quantité minimale d'eau qui permet d'obtenir une solution limpide. Grâce à une cristallisation fractionnée, et un traitement acide base final, on isole finalement la composé **11** de configuration 1R, 2S (les carbones sont numérotés comme dans la structure fournie de 7.).

Q6- Présenter le structure du produit **9**, et justifier les évolutions des caractéristiques IR mentionnées entre **8** et **9**.

Q7- Quel est l'intermédiaire **I_{8,9}** a priori présent dans le ballon, après les 2h d'agitation, et avant l'ajout de la solution basique d'eau oxygénée ? Présenter son mécanisme d'obtention, et préciser la quantité de BH_3 nécessaire pour faire réagir 45 mmol de **8**. Quel serait le risque à travailler en présence d'un excès de BH_3 ?

Q8- Présenter la structure du produit **10**.

Q9- Justifier que le produit **11** soit optiquement inactif et préciser au mieux la nature du solide ainsi isolé (on précisera les descripteurs stéréochimiques).

Q10- Alors que ni l'acide **11**, ni l'amine **12** ne sont solubles en solution aqueuse, même à chaud, pourquoi le mélange des 2 se solubilise-t-il à chaud ? Montrer que la cristallisation permet d'envisager la formation de 2 solides séparables.

Protocole 2

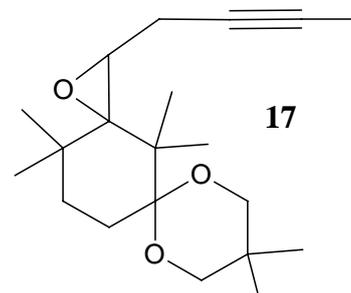
8 est soumis à l'action du MCPBA en quantité stœchiométrique, en milieu carbonaté. On isole un produit **14** de formule brute $C_{16}H_{26}O_3$. Le spectre RMN de **14** montre 3H éthyléniques dans **14**.

14 est alors soumis à l'action du bromure de méthyl magnésium dans l'éther anhydre. Après hydrolyse on obtient **15**.

15 est alors opposé au chlorure de toluène sulfonyle, ou $TsCl$, en présence de pyridine, ce qui permet d'isoler **16**.

A son tour soumis à l'action du MCPBA en milieu carbonaté, **15** se transforme en **16**.

Dans une solution de bromure de méthyl magnésium, on ajoute mole à mole du propyne. Après la fin du dégagement gazeux, dans le mélange obtenu, **16** est ajouté (en défaut). Le produit **17** ci-contre se forme, sans qu'il soit nécessaire d'hydrolyser le milieu.



Dans les questions suivantes, on ne s'intéresse pas à la stéréochimie

Q11- Présenter la structure du produit **14** cohérente avec le résultat RMN. Justifier brièvement la régiosélectivité de l'action du MCPBA (le mécanisme n'est pas demandé).

Q12- Présenter les structures des produits **15**, **16**, et **17**.

Q13- Justifier précisément (mécanismes demandés) l'obtention du produit **17** à partir de **16**.

Q14- Justifier l'évolution suivante en milieu acide à chaud :

