

TD 03 Bilan :

Interconversion de fonctions *via* des réactions d'oxydo-réduction

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile (O31)	Exos <u>1</u>
Identifier le produit de réduction d'un ester ou d'un acide carboxylique par un hydrure complexe à l'aide des données fournies (chimiques et/ou spectroscopiques) (O32)	Exos <u>1</u> , 2, 3
Reconnaitre ou proposer une stratégie de synthèse permettant la conversion entre un ester ou un acide carboxylique et un aldéhyde ou un alcool primaire (O33)	Exos <u>1</u> , 2, 3

QCM DE COURS

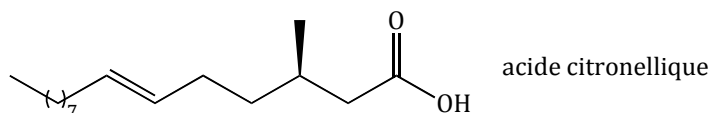
Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Le cas échéant, les corriger.

- 1/ Les hydrures alcalins permettent la réduction d'un aldéhyde en alcool primaire.
- 2/ Le tétrahydroborate de sodium permet la réduction des cétones, mais pas des esters et des acides carboxyliques.
- 3/ LiAlH_4 doit, tout comme NaBH_4 , être utilisé en solvant aprotique (toluène, éther diéthylique...)
- 4/ Le traitement d'un ester par le tétrahydroaluminat de lithium, puis, après hydrolyse, par le réactif de Jones, permet d'obtenir l'aldéhyde correspondant.
- 5/ Un équivalent de LiAlH_4 est nécessaire pour réduire un ester en alcool primaire.

EXERCICE DE COMPETENCES

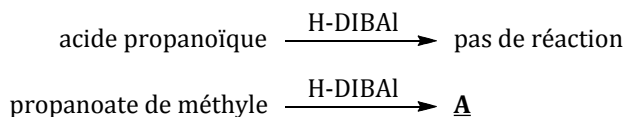
EXERCICE 1 (*+) : REDUCTIONS CHIMIOSELECTIVES PAR LES HYDRURES COMPLEXES

1/ Proposer une séquence réactionnelle permettant de transformer l'acide citronellique en l'aldéhyde correspondant :

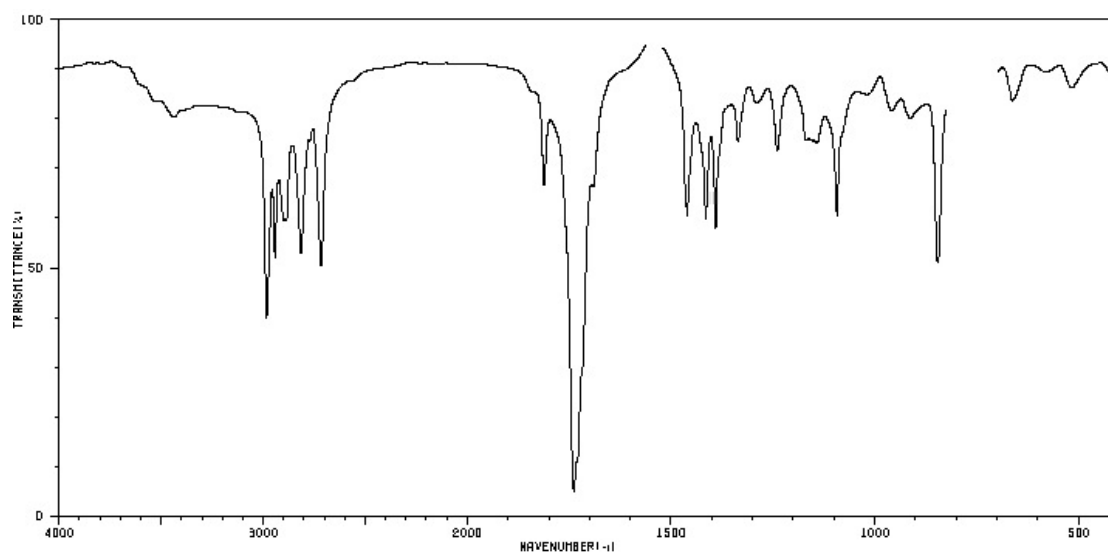


2/ Quel est le produit de l'action du tétrahydroaluminat de lithium, LiAlH_4 , sur le propanoate de méthyle, menée dans le toluène, et suivie d'une hydrolyse acide. Donner un mécanisme schématique pour cette réaction. Pourquoi cette réaction ne peut-elle pas se dérouler sous l'action de NaBH_4 ?

3/ A partir des résultats reportés ci-dessous, indiquer en quoi la réaction du H-DIBAL est chimiosélective :



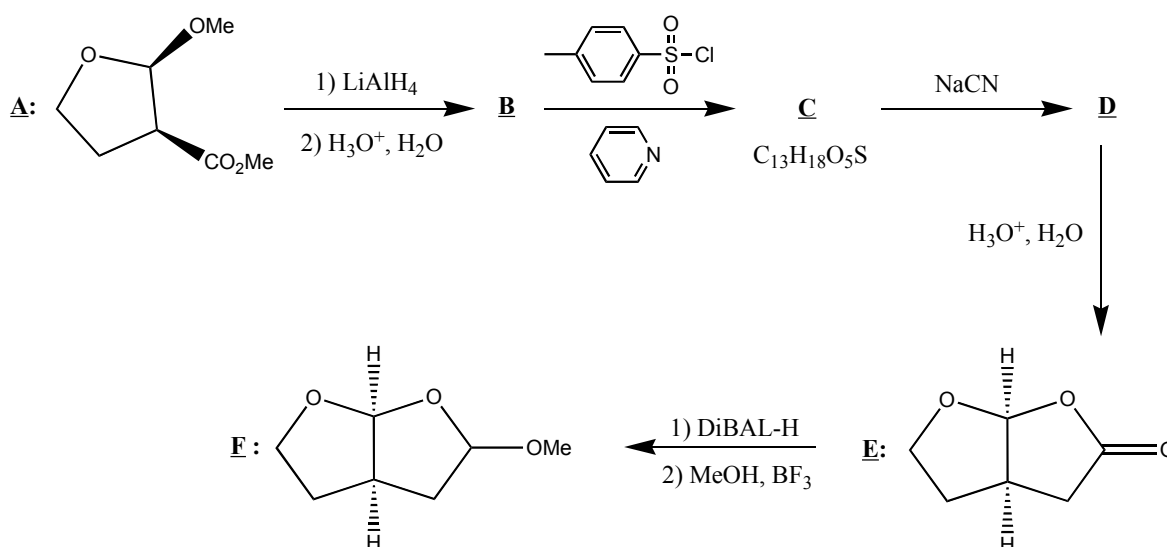
- Spectre RMN ^1H de **A** : $\delta = 9,8$ ppm (triplet, 1H) ; 2,5 ppm (multiplet, 2H) ; 1,1 ppm (triplet, 3H).
- Spectre IR de **A** :



SYNTHESE ORGANIQUE

EXERCICE 2 (***) : SYNTHÈSE DU 2-MÉTHOXYHEXAHYDROFUROFURANE (MINES-PONTS PC)

Le 2-méthoxyhexahydrofurofurane est synthétisé en six étapes à partir de l'ester **A**. Le schéma synoptique de l'élaboration de l'acétal **F** est proposé ci-dessous :



L'ajout de tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) à l'ester **A** en solution dans l'éthoxyéthane conduit, après hydrolyse acide, à la formation d'un composé **B** présentant en spectroscopie d'absorption infrarouge une bande large centrée à $\sigma = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Ce composé est ensuite placé en solution dans le chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de *para*-toluènesulfonyl sont ajoutés. Un composé **C** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ est obtenu. L'ajout au composé **C** de cyanure de sodium fournit **D** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à $\sigma = 2200 \text{ cm}^{-1}$. Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **E** dont le spectre RMN ^1H est présenté dans le tableau donné plus loin. **E** est réduit dans le toluène par le DiBAL-H. Après une

heure de réaction, du méthanol et un acide de Lewis sont ajoutés au mélange réactionnel. Le composé **F** est finalement isolé.

1/ Donner la structure du composé **B**. On admettra que le cycle de **A** n'est pas affecté par les conditions expérimentales. Pourquoi pouvait-on craindre une ouverture de ce cycle ?

2/ Donner la structure du composé **C**. Quel est le rôle de la pyridine ? On précise qu'à 298 K le pK_A du couple pyridinium / pyridine est voisin de 5.

3/ En remarquant l'analogie de structure entre le chlorure de *para*-toluènesulfonyl et un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme entre le composé **B** et le chlorure de *para*-toluènesulfonyl.

4/ Donner la formule topologique de **D**. Quel est l'intérêt de la transformation de **B** en **C** ?

Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **D'** de formule brute C₆H₁₀O₄. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande large entre 2500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ et une bande fine centrée à $\sigma = 1665$ cm⁻¹.

5/ Indiquer la formule topologique du composé **D'**. Discuter la position de la bande à $\sigma = 1665$ cm⁻¹.

6/ En déduire le mécanisme de formation de **E** à partir de **D'**.

7/ Analyser le spectre RMN de **E** et attribuer chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s).

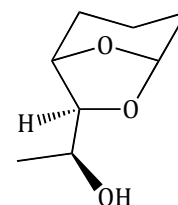
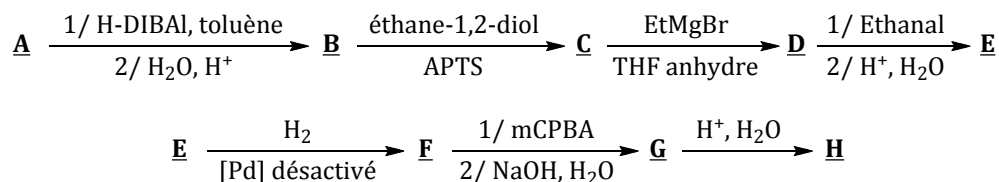
Spectre RMN ¹H du composé **E** :

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
2,00	triplet de doublets	2
2,65	doublet	2
3,17	multiplet	1
4,00	triplet	2
6,10	doublet	1

8/ Le DiBAL-H est un réducteur, donneur d'hydrure comme NaBH₄ et LiAlH₄, de formule brute (Me₂CHCH₂)₂Al-H. En considérant la formule semi-développée de **E**, proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

EXERCICE 3 (***) : SYNTHÈSE D'UNE PHEROMONE DE COLEOPTERE

Le composé **H**, représenté ci-contre, est une phéromone d'un coléoptère parasite des forêts de pin. On se propose d'en étudier une synthèse non stéréosélective, à partir de l'hex-5-ynoate d'éthyle **A** :



B présente trois bandes d'absorption remarquables en spectroscopie IR : une à $\sigma = 1730$ cm⁻¹, une autre à $\sigma = 2760$ cm⁻¹ et la dernière à $\sigma = 3300$ cm⁻¹

Retracer les différentes étapes de cette synthèse en indiquant la structure de chacun des composés intermédiaires et en nommant les diverses réactions mises en œuvre.