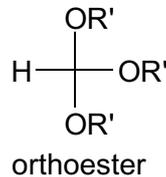


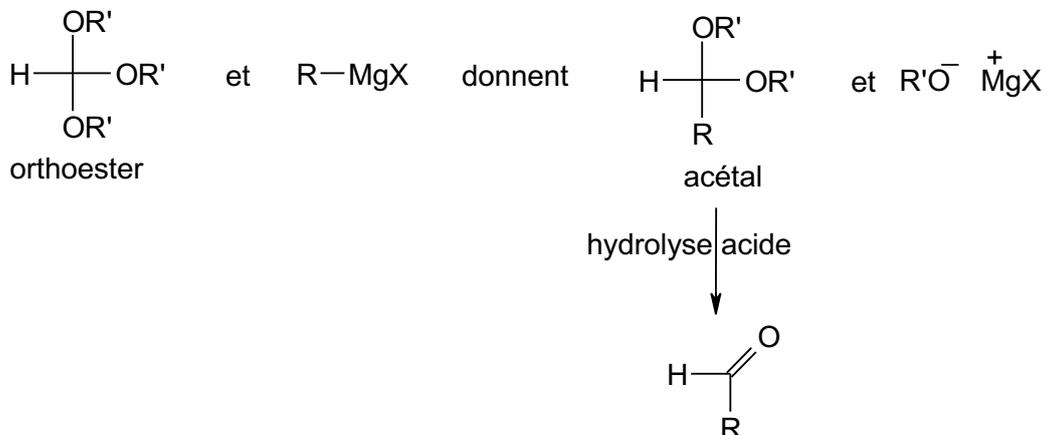
Corrigé exercice 15

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

1) Un orthoester est une fonction ressemblant à l'acétal mais avec trois groupes alkoxy sur le même atome de carbone au lieu de deux pour l'acétal :



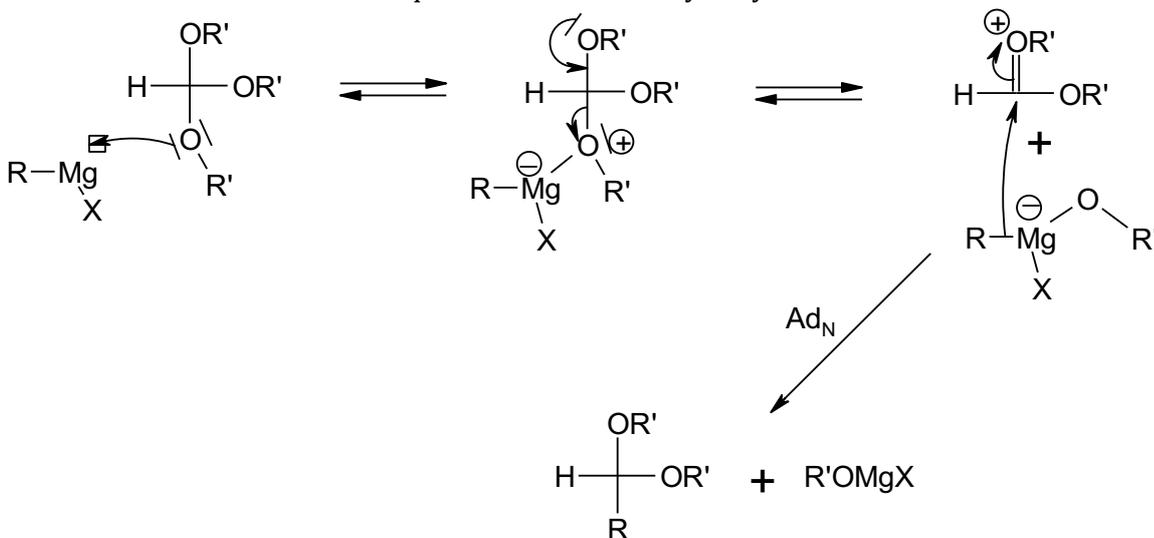
L'énoncé signale qu'après l'action d'un organomagnésien RMgX et l'hydrolyse acide, on obtient l'aldéhyde RCHO . On en déduit que le groupe R^- de l'organomagnésien est venu se lier au carbone électrophile de l'orthoester. Il y a dû avoir départ d'un groupe $\text{R}'\text{O}^-$ pour conserver la tétravalence du carbone :



Ce schéma étant établi, il reste à établir le mécanisme de chacune des deux étapes de la synthèse.

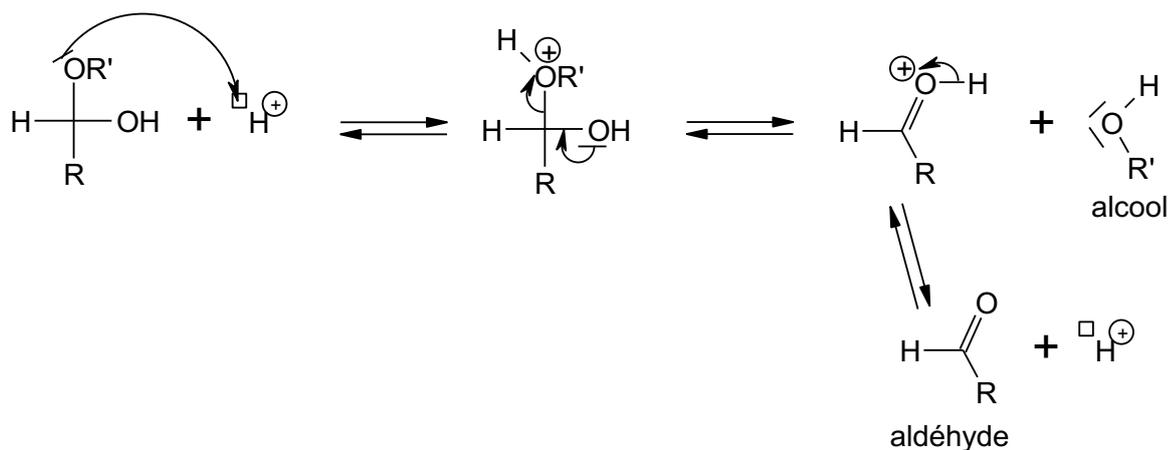
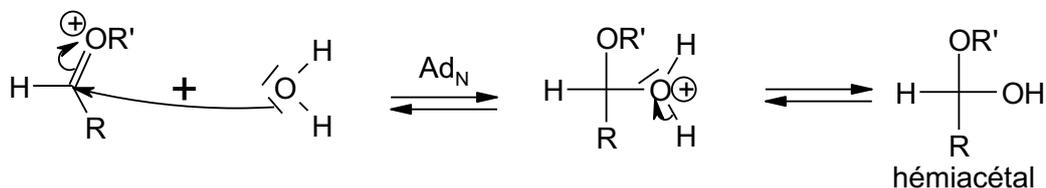
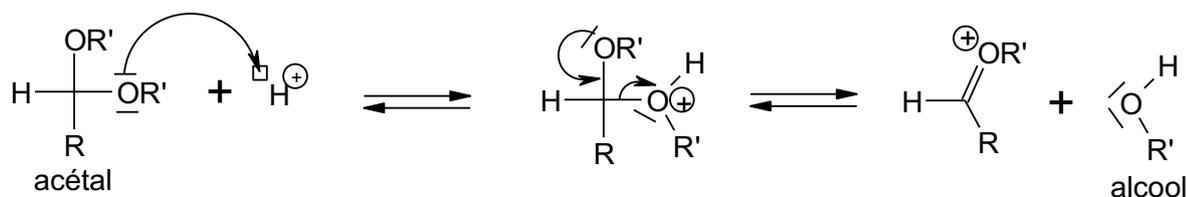
a) Action de l'organomagnésien

La réaction s'apparente, par son bilan, à une substitution nucléophile. Cependant, un orthoester est assez peu sensible tel quel aux nucléophiles. On peut envisager une activation acide de Lewis par le magnésium... qui conduit à l'expulsion d'un des groupes alkoxy, suivie d'addition nucléophile classique, selon un mécanisme tout à fait équivalent à celui de l'hydrolyse acide d'un acétal :

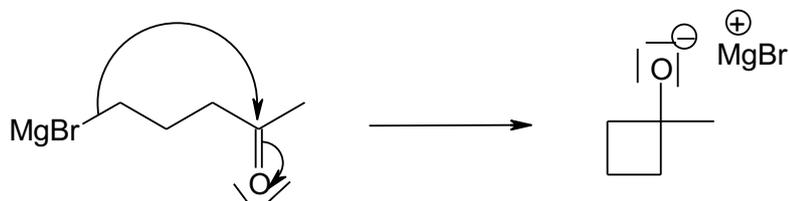


b) Hydrolyse acide de l'acétal

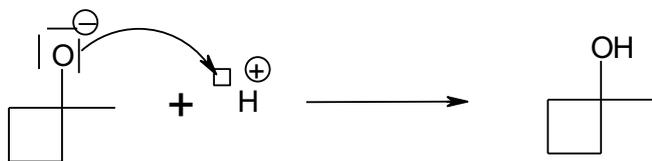
Il s'agit du mécanisme classique de la rétroacétalisation, l'équilibre étant très déplacé vers la formation d'aldéhyde et alcools pour des raisons entropiques :



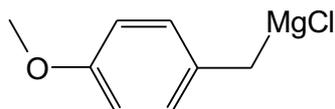
2) Le magnésium s'intercale entre les atomes de carbone et de brome. Comme la molécule contient également une fonction cétone, l'**addition nucléophile intramoléculaire** est immédiate :



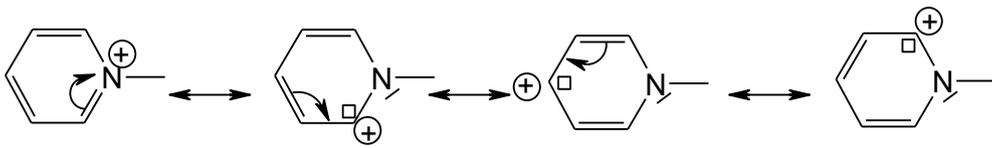
On obtient le produit final par reprotonation de l'alcoolate lors de l'hydrolyse acide :



3) La première étape est l'intercalation de Mg entre C et Cl conduisant à l'organomagnésien :



Visiblement, c'est à un carbone adjacent à l'azote de l'ion méthylpyridinium que s'attache l'atome de carbone nucléophile de l'organomagnésien. Les formules mésomères montrent en effet que trois atomes de carbone du cycle sont appauvris en densité électronique :



L'addition nucléophile s'écrit donc ainsi :

