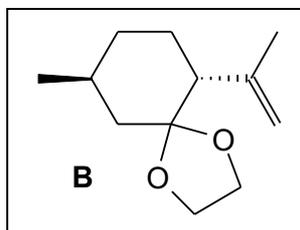


Corrigé exercice 36

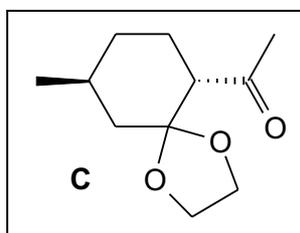
INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

1) La première réaction est l'acétalisation de la fonction cétone par l'éthane-1,2-diol, avec l'APTS comme catalyseur acide. **B** est donc le dioxolane :

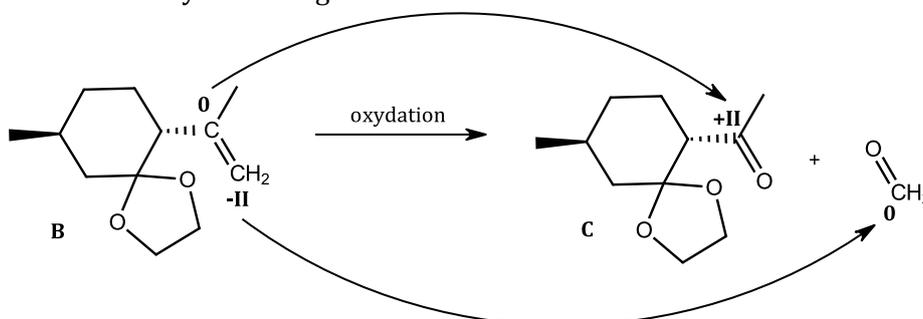


On rappelle que pour réaliser la transformation de A en B, il faut éliminer l'eau en fin et à mesure de sa formation, ceci étant réalisé au moyen du **montage de Dean-Stark**.

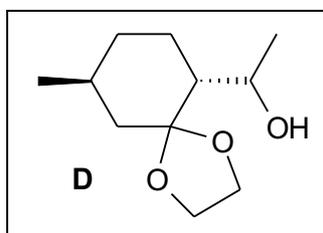
2) **B** est soumis à l'oxydation de Lemieux-Johnson, c'est-à-dire à la coupure oxydante de la fonction alcène ; en appliquant le schéma indiqué dans l'énoncé, on obtient donc la cétone **C** (et du méthanal) :



Le passage de **B** à **C** est bien une oxydation, car l'atome de carbone portant en définitive la fonction cétone a vu son nombre d'oxydation augmenter :

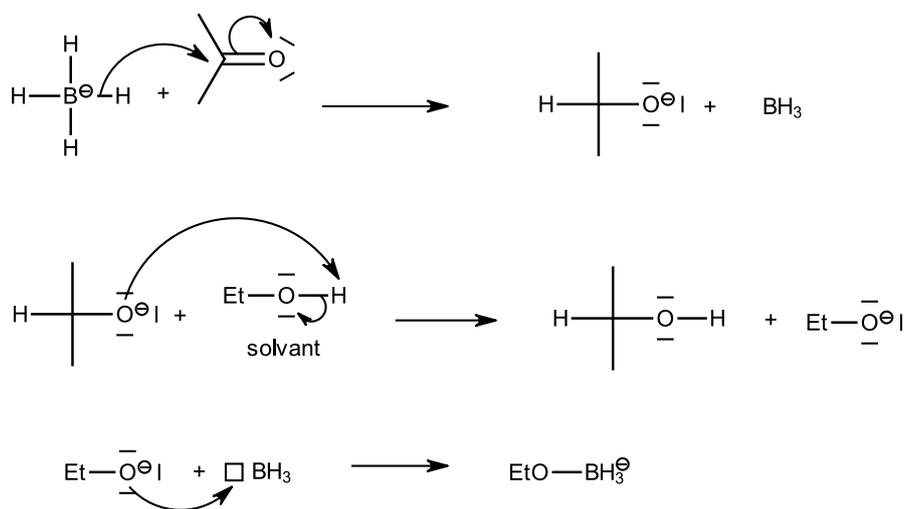


3) On procède ensuite à la réduction de la fonction cétone par NaBH_4 dans l'éthanol, pour obtenir l'alcool **D** :



On rappelle ci-après le mécanisme de cette réaction (mécanisme vu en cours et à connaître). Seule la fonction cétone de la molécule, concernée par le mécanisme, a été écrite.

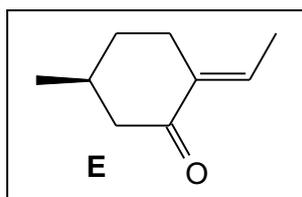
On admet trois étapes successives, même si elles sont sans doute partiellement concertées :



$\text{EtO}-\text{BH}_3^\ominus$ peut alors céder de même ses trois autres hydrures et on obtient $(\text{EtO})_4\text{B}^-$

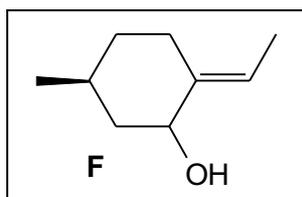
4) Traitée par l'acide sulfurique concentré, la fonction alcool peut se déshydrater. Conformément à la règle de Saytsev, on obtient l'alcène le plus substitué, donc sur la liaison connectée au cycle.

Par ailleurs, la formule brute de **E** montre qu'il n'y a plus qu'un atome O, et deux atomes de carbone de moins... ceci suggère la disparition de la fonction acétal. En effet, en milieu acide concentré aqueux, les acétals sont hydrolysés en cétones. **E** est donc :



Le passage à l'acétal a eu pour but de **protéger la fonction cétone** présente dans **A**. En effet, lors du passage de **C** à **D**, cette fonction cétone aurait été réduite également en alcool, qui aurait subi la déshydratation lors du traitement à l'acide sulfurique.

5) NaBH_4 dans l'éthanol réduit alors la fonction cétone :



6) Le traitement des alcools par HBr concentré a généralement pour but de substituer OH par Br , la substitution étant rendue possible par la protonation de l'alcool lors de la première étape du mécanisme, pour obtenir un nucléofuge.

Le mécanisme est très probablement $\text{S}_\text{N}1$ ici, car la nucléophilie des halogénures est amoindrie dans les milieux très protiques, et car le carbocation est stabilisé par mésomérie donc se forme rapidement dans de tels milieux.

L'existence de deux formules mésomères montre également que la charge + et la liaison double sont délocalisés, d'où la possibilité d'obtention de **G** :

