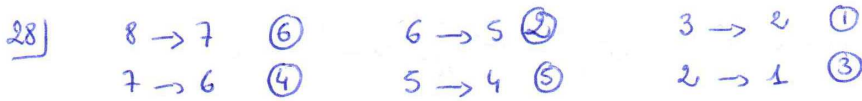
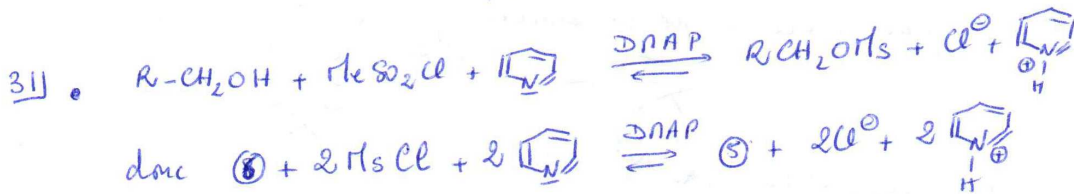
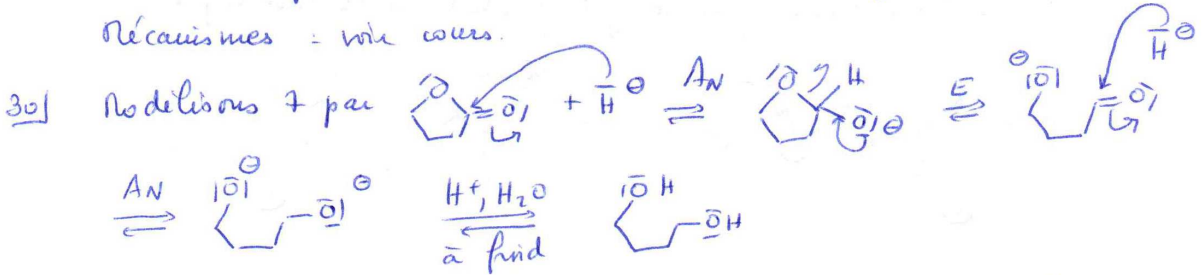


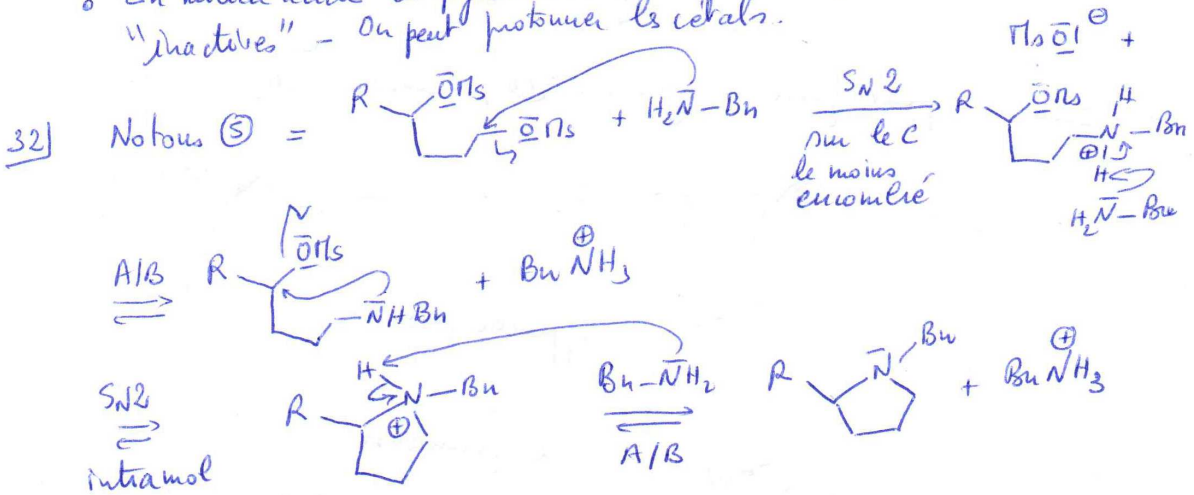
XEULC 2023 extrait



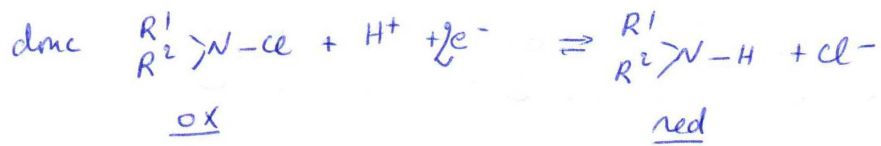
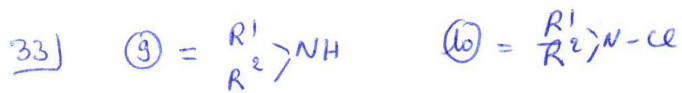
29] Modélisons $8 \rightarrow 7$ par $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$
 Conditions opératoires : ⑧ + CH_2O + APTS (catalyseur)
 Mécanisme : voir cours.

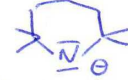


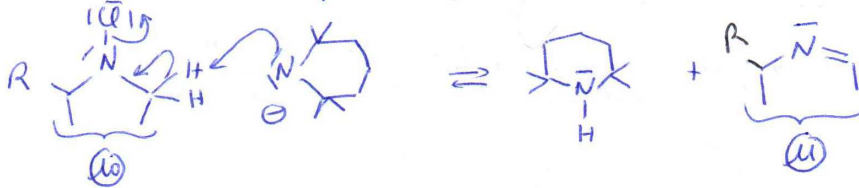
En milieu acide la pyridine et la DNAP sont protonées donc "inactives" - on peut protoner les céfals.

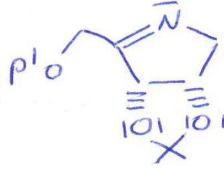
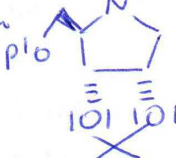


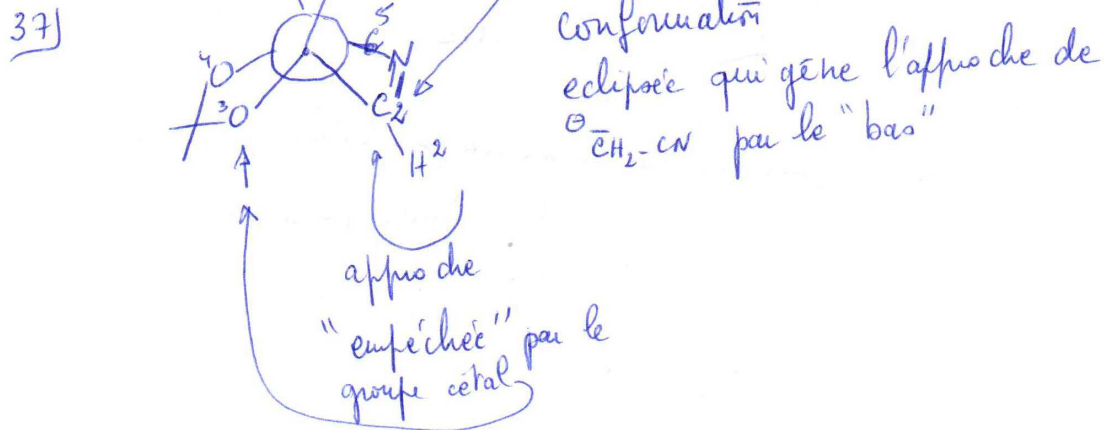
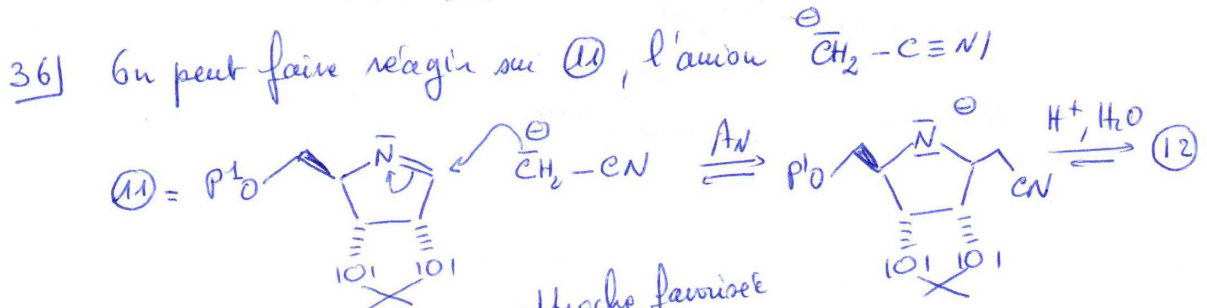
La $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisée par un milieu plutôt basique (BnNH_2)
 — bon nucléophile (N est polarisable)
 — bon groupe partant (OTf^-)

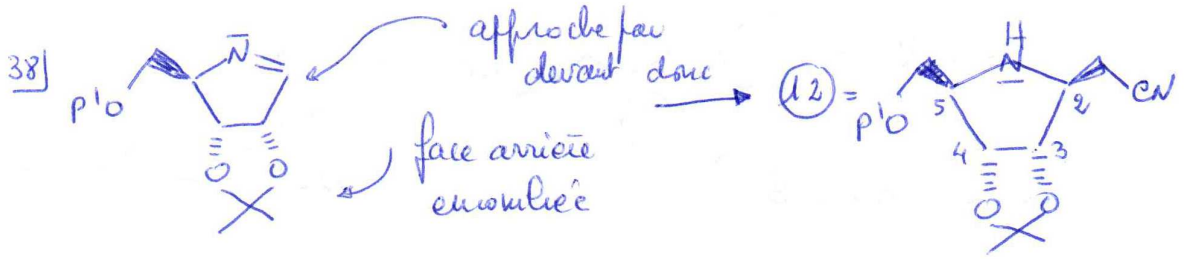


34] β EL car base très forte aminée à  Base encombrée qui réagit plutôt sur le carbone le moins encombré



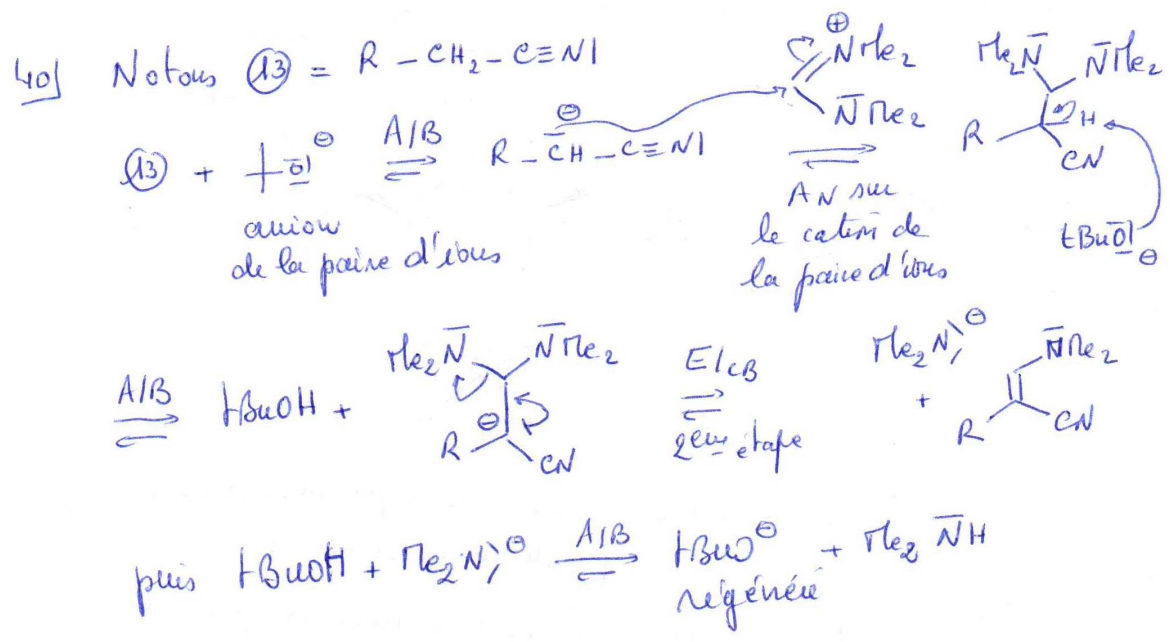
35] On peut former le régioisomère  et le produit de substitution 



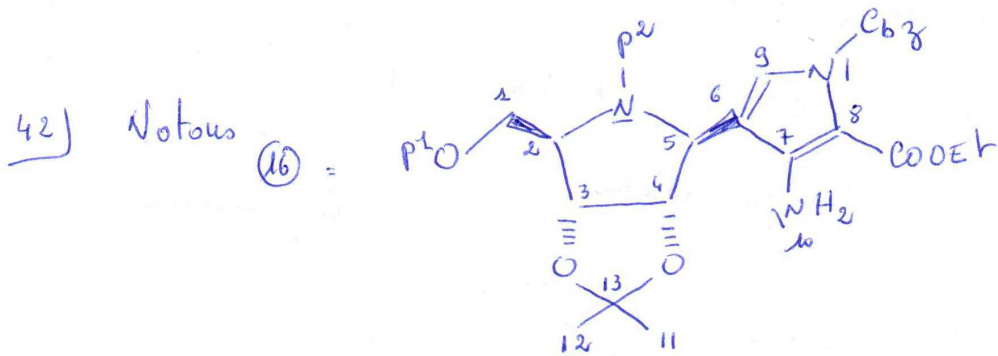
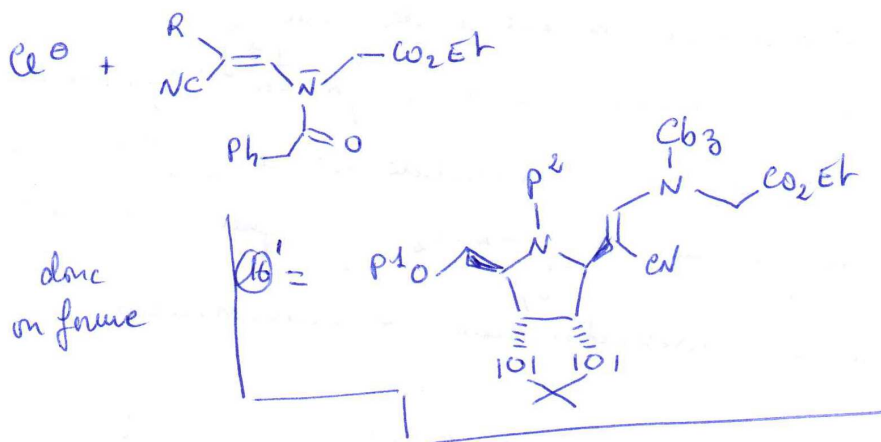
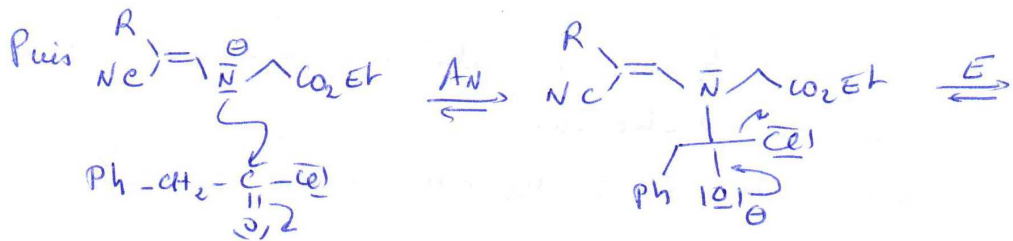
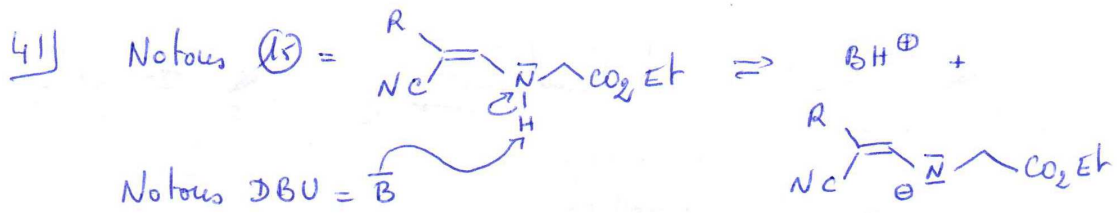


(12) possède 4 centres asymétriques C2, C3, C4, C5
 C2 veut d'être créé
 C2 = N > C3 > CH₂ > H donc C2 est S

39] les H en α de CN sont acides car
 $R-CH_2-C\equiv N \rightleftharpoons H^+ + \left\{ R-\overset{\ominus}{C}H-C\equiv N \rightleftharpoons R-CH=C=N^{\ominus} \right\}$
 L'analogie de l'ion enolate est nucléophile qui peut
 réagir sur $H-C(=O)-NMe_2$ pour faire une réaction analogue
 à une aldolisation suivie de cyclisation.



le DMF est un solvant polaire, aprotique qui solvate peu les anions donc $tBuO^{\ominus}$ est très basique.
 De plus il est dissociant (E₁, 40) donc la paire d'électrons se sépare bien.

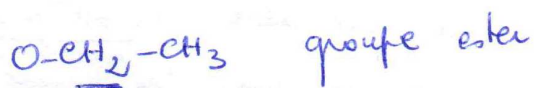


Signal A : 1 H₉, δ caractéristique d'un H aromatique pas de voisin donc s

Signal B : 2 H₁₀, δ grand à cause de N électro négatif pas de voisin donc s

signal élargi par LH

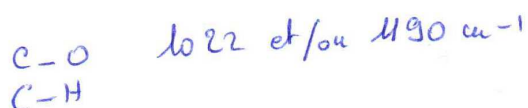
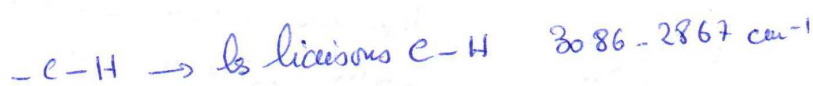
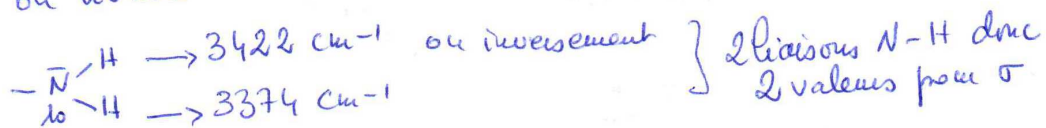
Signal E famille de 2H couplée à la famille du signal I déblindée car $\delta > 4$ ppm.



Signal I famille de 3H du groupe OEt

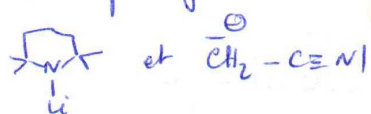
Signal H famille de 6H peu déblindée, non couplée
= protons 3H11 et 3H12

En ne tenant compte que des vibrations d'élongation en IR on trouve



43] (16) \rightarrow (17) Méthode: H_2 gaz sur Pd sur charbon

44] P¹ protège l'alcool primaire et permet l'utilisation de bases



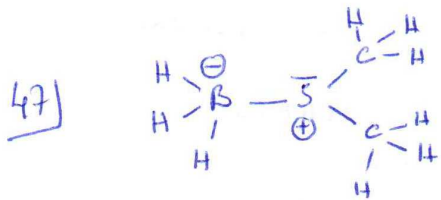
P² protège un atome d'azote (fonction amine secondaire) avant qu'une autre fonction amine ne soit formée ce qui permet de les distinguer.

45] P¹ est mis en place avant P². les conditions de mises en place de P² ne doivent pas cliver (enlever P¹)

P1 doit résister à des conditions fortement basiques, puis légèrement acides (14 → 15) par ex (10 → 11)
 le tableau montre que ~~est~~ Bn est possible et TBS aussi
 P2 doit résister à des conditions fortement basiques (13 → 14)
 puis légèrement acides (14-15) par ex
 le tableau montre que Fmoc, Ac et Bn sont possibles

Comme $P1 \neq P2$ il reste $\left\{ \begin{array}{l} P1 = TBS \\ P2 = Bn \end{array} \right.$ par exemple

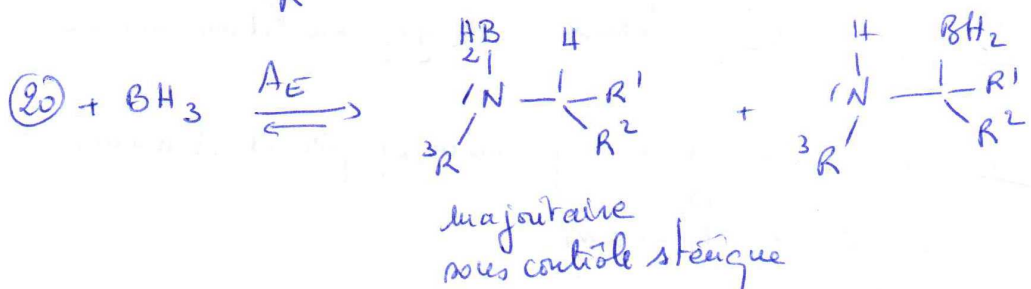
46) ⑩ $\xrightarrow[2) H_2, Pd/C]{1) TBAF}$ ⑪ par déprotection successive de P1 puis P2



H_3BSiMe_2 est un complexe formé entre H_3B et $\langle SiMe_2 \rangle$

B est tétraédrique car de type AX_4 en VSEPR
 S = pyramidal — AX_3E_1 —

48) Notons ⑫ =



49) Plus l'hydruure de bore est encombré, plus la face avant de ⑫ est réactive car la face arrière est encombrée par le pont oxygène.
 Pour H_3BSiMe_2 une complexation de B avec le O du cétal favoriserait l'approche par la face arrière.