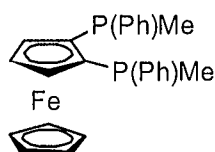


Exercice 1

1.1) Donner une représentation de Cram de tous les stéréoisomères possibles pour la ferrocényldiphosphine représentée ci-dessous. Indiquer dans chaque cas si la molécule est chirale et la configuration absolue de la molécule.

1.2) Indiquer les relations stéréochimiques entre ces différents stéréoisomères.

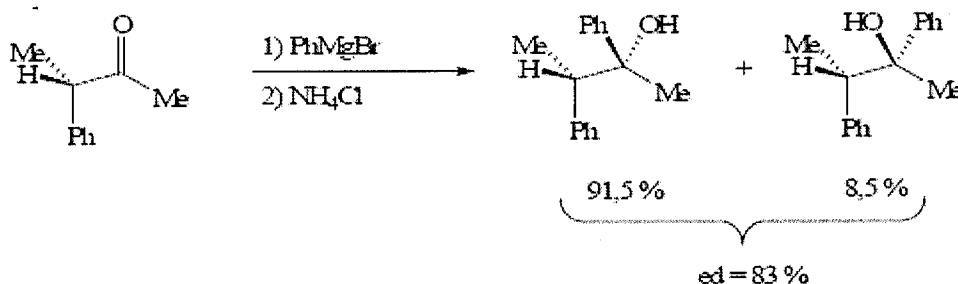
1.3) Indiquer les relations de stéréotopie entre les deux atomes de P pour ces différents stéréoisomères.



Exercice 2

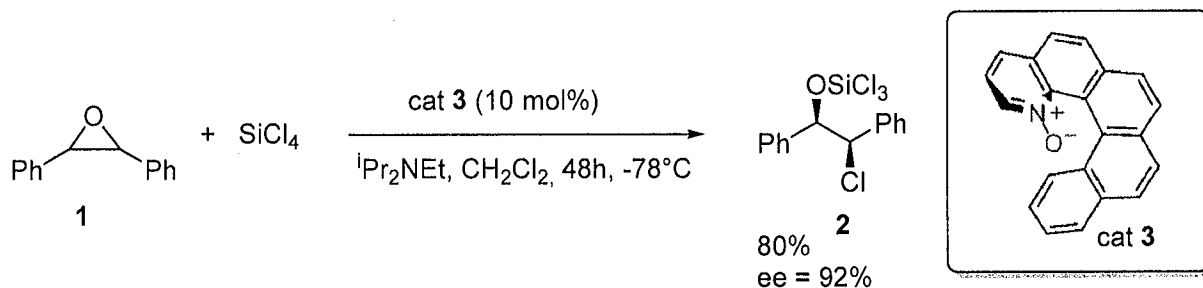
2.1) Rappeler de manière schématique ce que vous devez prendre en considération pour expliquer le résultat stéréochimique de l'attaque nucléophile sur un composé carbonylé possédant un carbone asymétrique en α .

2.2) Expliquer la stéréosélectivité qui apparaît lors de la séquence réactionnelle ci-dessous en justifiant votre réponse par des représentations schématiques:



Exercice 3

Norito Takenaka a décrit récemment la désymétrisation de l'époxyde meso **1** en présence d'une quantité catalytique d'une pyridine N-oxide chirale **2** (Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 9708–9710).



3.1) Représenter l'époxyde **1** en Cram (perspective) et indiquer la configuration absolue des carbones asymétriques.

3.2) Indiquer la nature de la chiralité pour le catalyseur **3** et donner sa configuration absolue.

3.3) Donner la configuration absolue du composé **2**. Donner le pourcentage de l'autre énantiomère et le représenter.

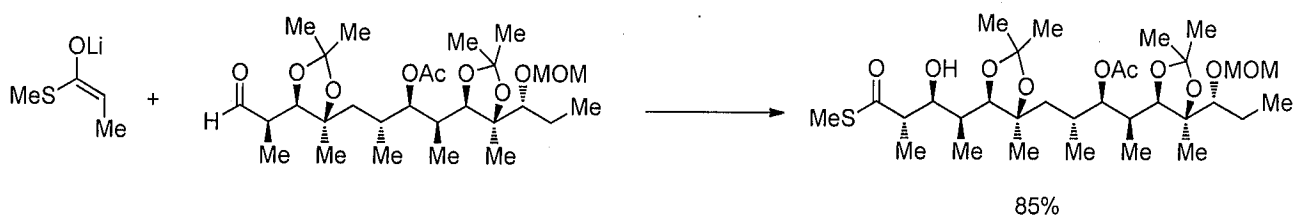
Exercice 4

4.1) En vous aidant d'un schéma rappeler pourquoi l'énolate de thioester représenté ci-dessous et obtenu par addition de LDA sur le thioester est majoritairement *trans*.

4.2) En vous aidant de deux modèles, expliquer la stéréosélectivité dans la réaction représentée ci-après (synthèse de l'érythromycine de Woodward, JACS, 1981, 103, 3210).

Il est recommandé de traiter le problème en deux temps :

- Considérer tout d'abord la configuration relative des carbones C3/C4 (numérotation des C par rapport au produit formé).
- Ayant déterminé sur quelle face Ré ou Si de l'aldéhyde l'énolate attaque, intéressez-vous ensuite à la formation de la liaison C2-C3 (numérotation des C par rapport au produit formé).



Exercice 5

Le cardénolide représenté ci-dessous se retrouve dans les tissus de plusieurs espèces végétales, souvent sous forme de glycoside. Certains cardénolides sont toxiques et confèrent aux végétaux qui en contiennent une protection contre les herbivores.

Donner une représentation topologique de cette molécule dans sa conformation la plus stable (il est conseillé de commencer par la représentation des deux cycles B et C du cardénolide).

