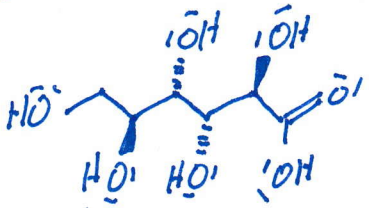
Devoir surveillé n°2 (corrigé)

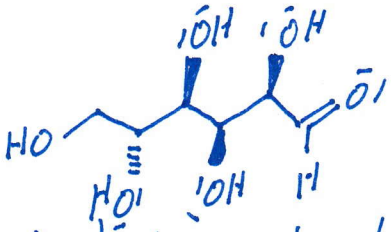
BCPST2 2026-2027

Problème : synthèse de la Brévétoxine B

1) 4 carbones asymétriques $\Rightarrow 2^4 = 16$ stéréoisomères de configurat°

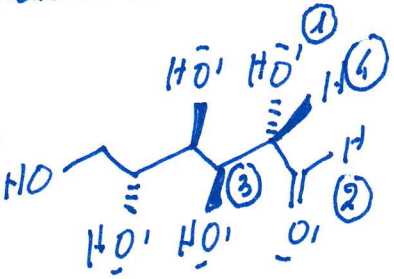


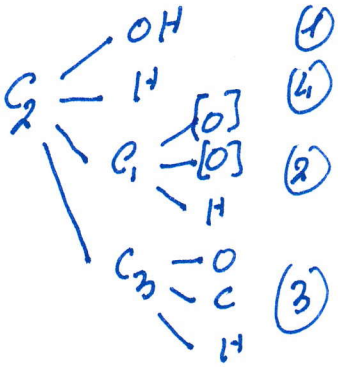
énantiomère du D-mannose



diastéréoisomère du D-mannose.

2)

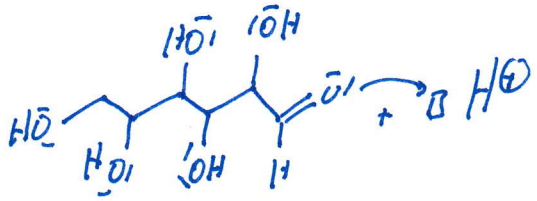


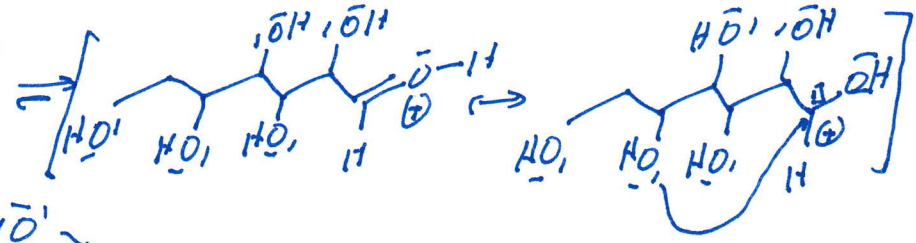


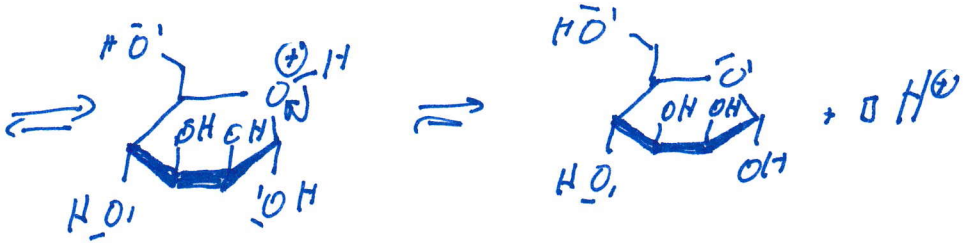
( ) mais (4) en avant

$\Rightarrow$ (S)

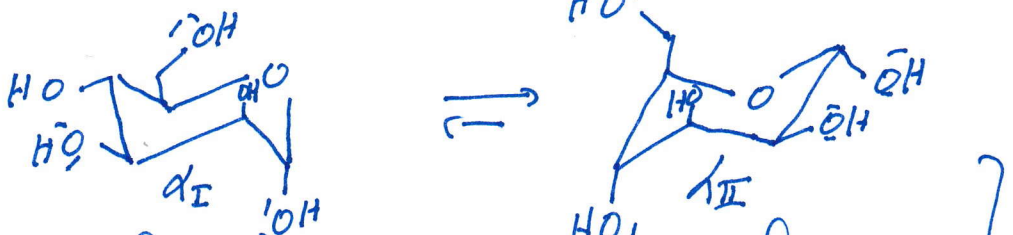
3)







4) α-D-mannopyranose.

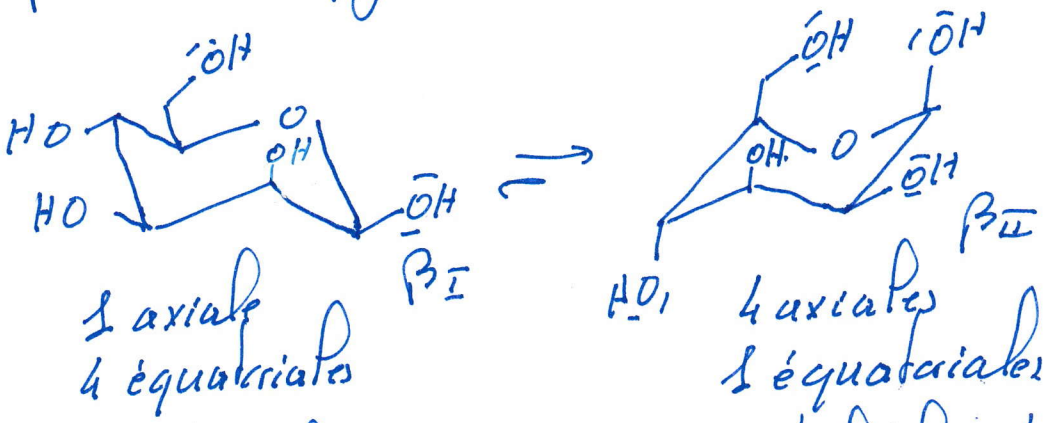


2 axiales
3 équatoriales

3 axiales
2 équatoriales.

$\Rightarrow$ conformère α_I plus stable que α_{II}

β-D mannopyranose.

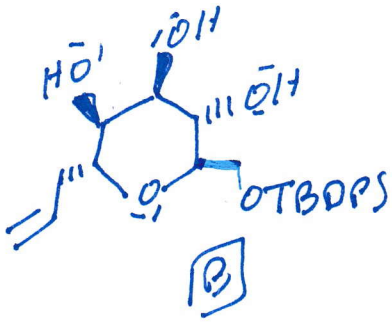


1 axiale
4 équatoriales

4 axiales
1 équatoriales

⇒ c'est le conformère β_I qui présente le plus de substituants en position équatoriale ⇒ c'est donc l'anomère β le plus stable.

5]

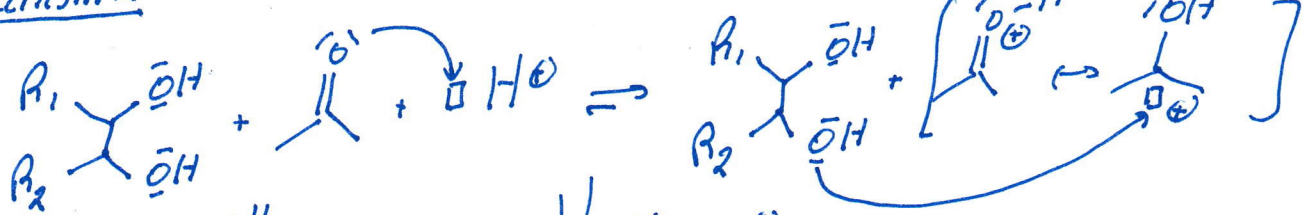


(B)

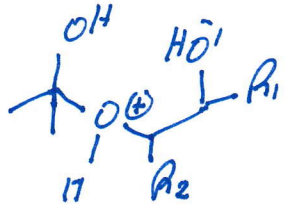
la regiosélectivité de cette étape est liée au moindre encombrement stérique de l'alcool primaire par rapport aux 3 autres alcools secondaires.

6] B → C (APTS, Δ)

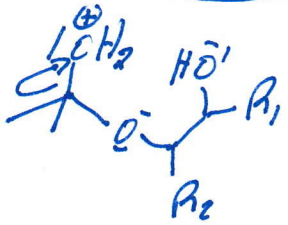
mécanisme



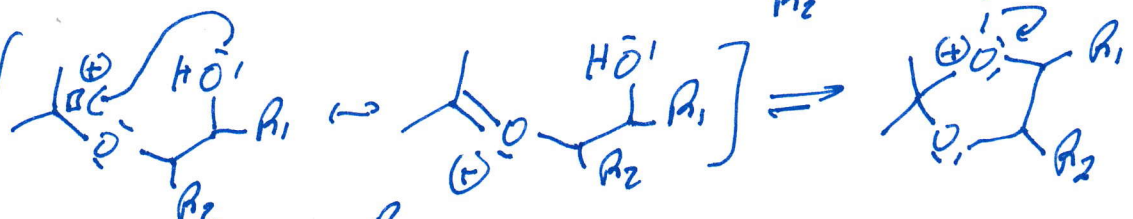
AN ⇌



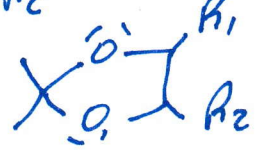
prototropie ⇌



$-H_2O$ ⇌



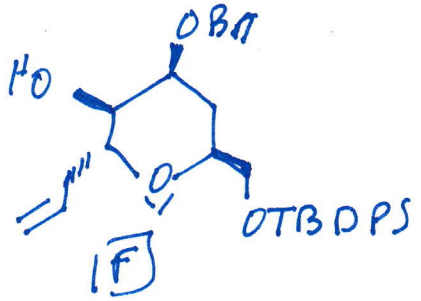
$-H^+$ ⇌



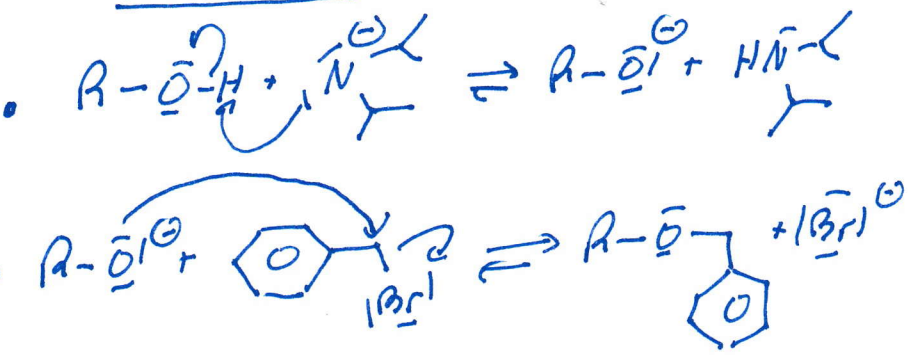
7. D → E : hydrolyse acide de l'acétal cyclique

réactifs : H_2O (excès), H^+, Δ.

8.



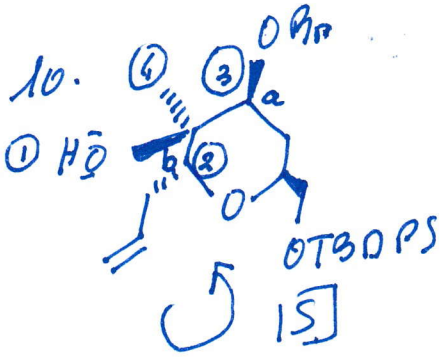
mécanisme

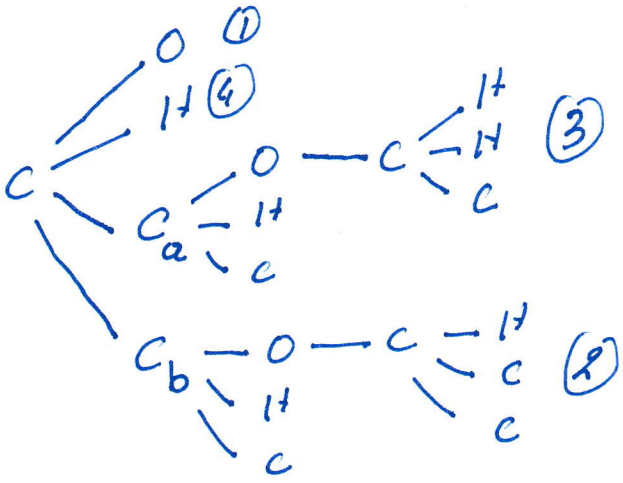


9. F → G + 2H⁺ + 2e⁻ : oxydation.

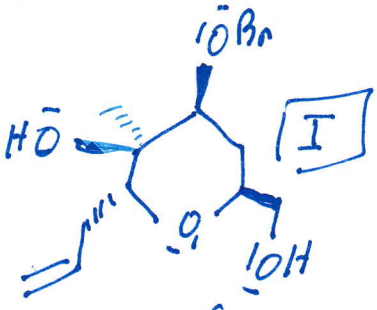
(alcool) (cétone)

10.



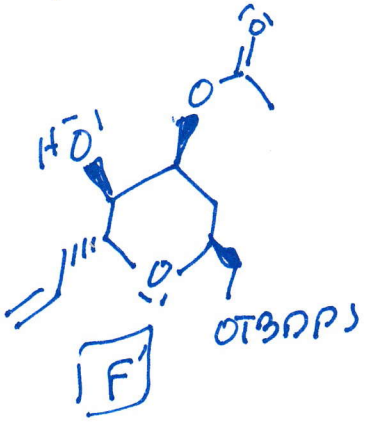


11.

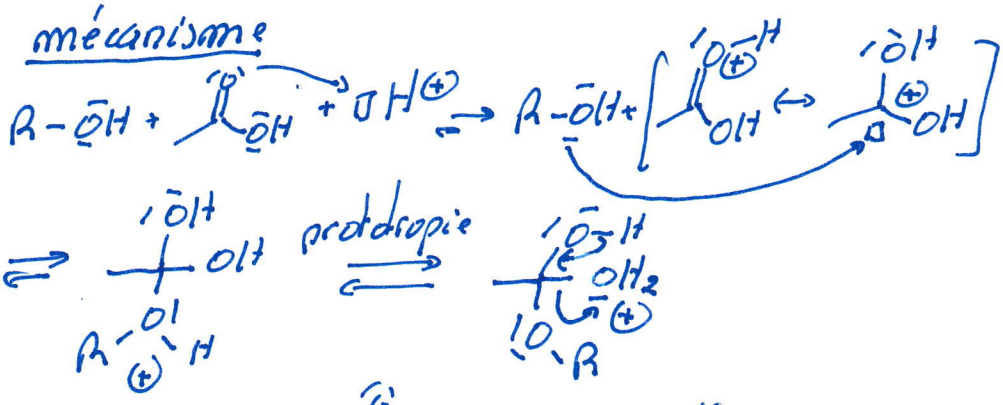


12. A → B : protection fonctionnelle d'un diol par acétalisation.

13.



mécanisme



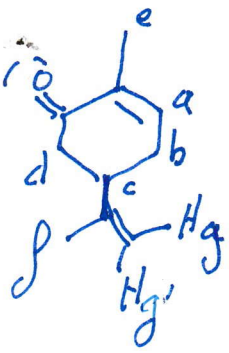
Le rendement peut être améliorer :

- en éliminant l'eau formée à l'aide d'un Dean Stark
- ou avec un excès d'acide éthanoïque

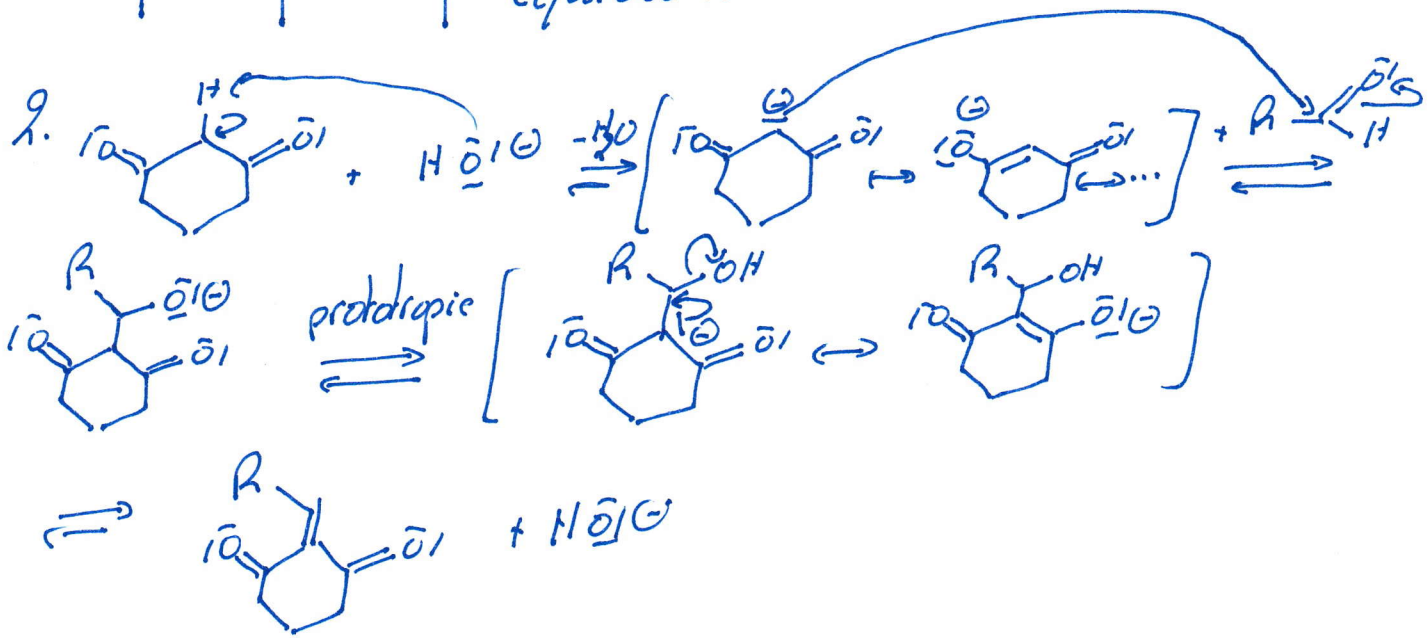
Problème : synthèse de la cyrneine A.

1.

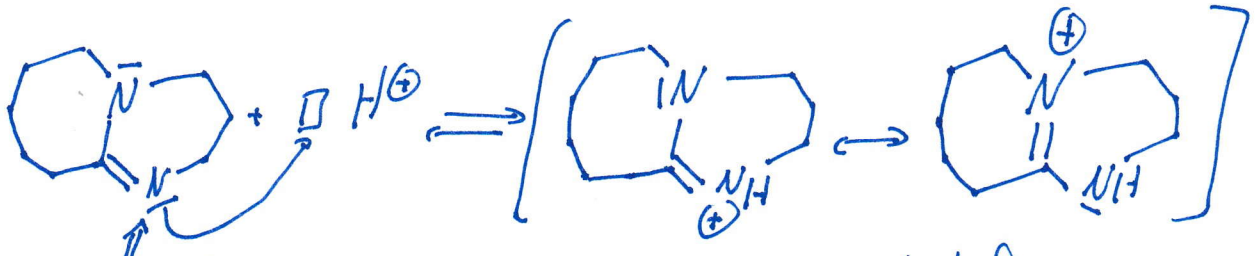
δ	intégrale	multiplicité	interprétation
1,77	3H	s	3H équivalents couplés à aucun autre H : e et f
1,73	3H	s	
1,79-2,01	2H	m	2H couplés à plusieurs H non équivalents entre eux : b
2,32-2,43	1H	m	1H couplés à plusieurs H non équivalents entre eux : c
2,81-2,98	2H	m	2H couplés à plusieurs H non équivalents : d
4,74	1H	s	1H couplé à aucun autre g et g'
4,79	1H	s	
6,74	1H	t	1H couplé à 2H équivalents e



2.

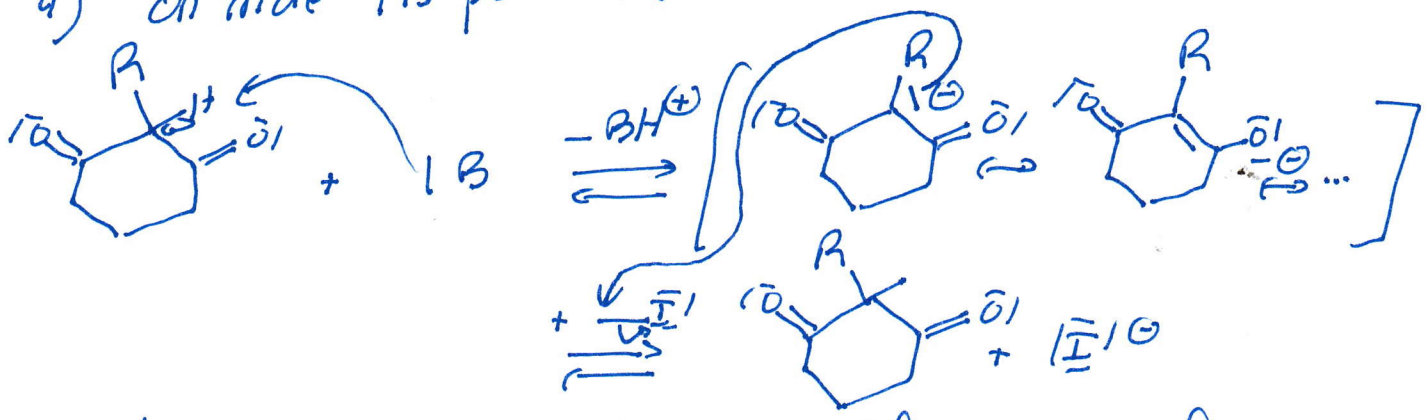


3.

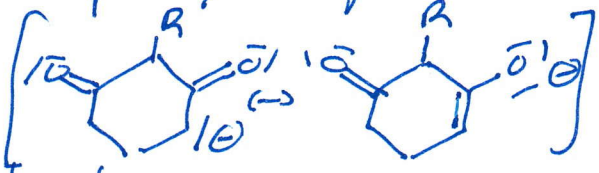


site basique car acide conjugué stabilisé par résonance.

4) On note IB pour DBU dans le mécanisme suivant.

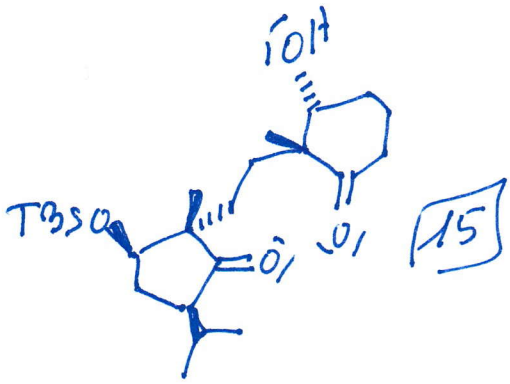


D'autres régioisomères sont envisageables puisque la première étape pour former un autre énolate :



Celui ci possède moins de formes limites de résonance $\Rightarrow$ il est moins stable et donc minoritaire.

5)



15

6) 15 $\rightarrow$ 16 permet d'activer le caractère nucléofuge de l'alcool.

7) Mécanisme βE_2.

