

Activité S2PC.6 : Activation électrophile des groupes carbonyles

activité S2PC.6.1 Préparation d'un acétal cyclique

1°) Réaction d'acétalisation

a°) Rappeler l'équation-bilan de la réaction entre la propanone et le méthanol en excès. Proposer un mécanisme pour cette réaction, en milieu acide.

b°) Donner la formule semi-développée du produit cyclique, que l'on notera **4**, obtenu par réaction entre la propanone et le (*Z*)-but-2-ène-1,4-diol, en milieu acide.

c°) Cette réaction est-elle possible à partir du (*E*)-but-2-ène-1,4-diol ?

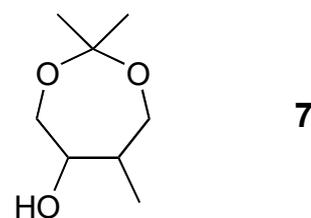


2°) Obtention d'un acétal cyclique

a°) Quels produits, que l'on notera **6a** et **6b**, obtient-on par réaction de l'époxyde **5** (de structure donnée ci-dessus) avec une solution aqueuse d'ion hydroxyde HO⁻ ? Quel est le lien stéréochimique entre **6a** et **6b** ? En quelles proportions sont-ils obtenus ?

b°) Dans la réaction étudiée à la question a°), quel est le rôle de l'ion hydroxyde ? En déduire, par analogie, la structure du (des) produit(s) (C₅H₁₂O) obtenu(s) lors de la réaction entre **5** et le bromure de méthylmagnésium suivie d'hydrolyse.

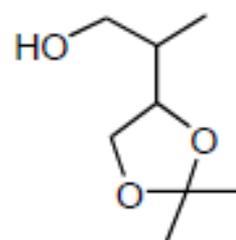
c°) En déduire une méthode d'obtention de l'acétal cyclique **7** (de structure donnée ci-contre) à partir de **4** (on ne se préoccupera pas de la stéréochimie de ce produit).



3°) Réarrangement en acétal cyclique **3**

a°) En milieu acide, le composé **7** se réarrange en son isomère **3**. Proposer un mécanisme pour cette réaction (passant par l'ouverture de l'acétal **7**).

b°) Quel produit (contenant un cycle à six atomes) aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de ce réarrangement ?



4°) Identification de l'acétal cyclique **3** par RMN

Le spectre de RMN du proton du composé **3** fait apparaître, entre autres :

- un doublet intégrant pour 3H de déplacement chimique $\delta = 0,96$ ppm (noté *a*) ;
- un singulet intégrant pour 6H de déplacement chimique $\delta = 1,36$ ppm (noté *b*) ;
- un multiplet intégrant pour 1H de déplacement chimique $\delta = 1,85$ ppm (noté *c*) ;
- un multiplet intégrant pour 1H de déplacement chimique $\delta = 4,12$ ppm (noté *d*).

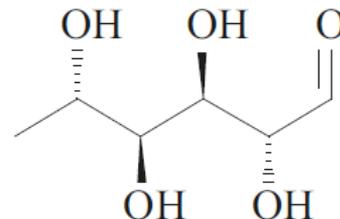
Identifier les protons correspondant à ces quatre signaux dans la molécule **3**.

Rappel : déplacements chimiques de protons (indiqués en gras)

H₃C–C : $\delta = 1$ ppm environ et **H₃C–O** : $\delta = 4$ ppm environ

activité S2PC.6.2 Étude du sucre

1°) Le rhamnose naturel est représenté ci-contre :



Donner le nom systématique du rhamnose en précisant la configuration de chaque carbone asymétrique.

2°) Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

3°) Comme tous les sucres, le rhamnose n'est pas stable en chaîne ouverte et se referme pour former un hémiacétal cyclique à 6 maillons.

a°) Représenter cet hémiacétal en représentation topologique sans indiquer la stéréochimie.

b°) Indiquer combien de stéréoisomères de configuration peuvent se former.

c°) Représenter l'un d'eux en représentation topologique.