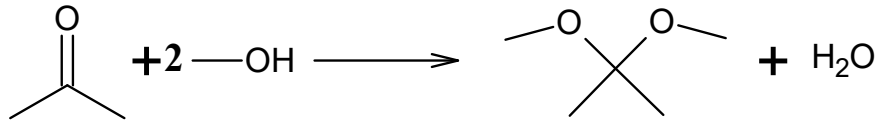


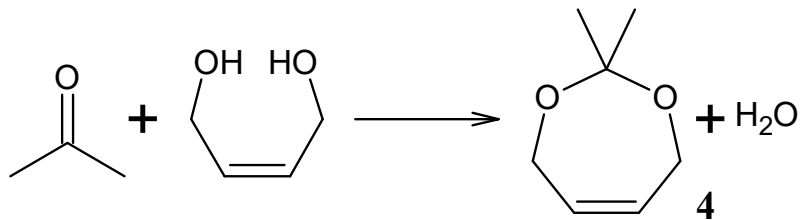
Correction activité S2PC.6 : Activation électrophile des groupes carbonyles

activité S2PC.6.1 Préparation d'un acétal cyclique

1°) Réaction d'acétalisation



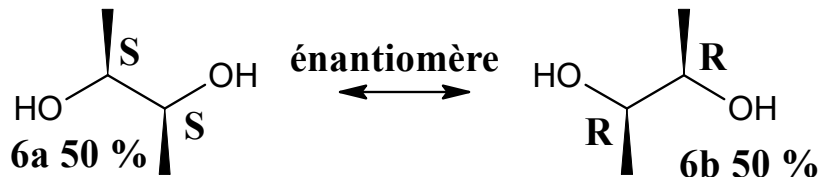
b°) On obtient un produit cyclique :



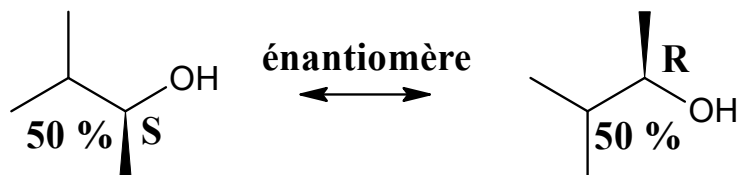
c°) La réaction n'est pas possible à partir du (*E*)-but-2-ène-1,4-diol car la cyclisation ne serait pas possible avec un double liaison de configuration *E* dans le cycle à 7 atomes, il faut un minimum de 8 atomes dans un cycle pour que cela soit possible.

2°) Obtention d'un acétal cyclique

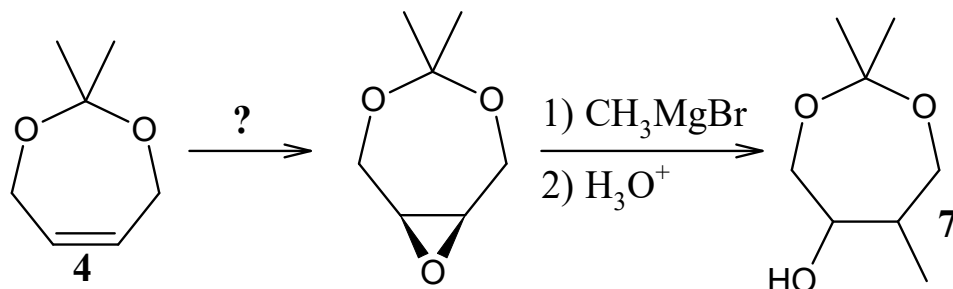
a°) Les produits **6a** et **6b** sont les deux énantiomères chiraux du butan-2,3-diol, plus précisément le (2*S*,3*S*) et le (2*R*,3*R*), obtenus en même proportion => mélange racémique.



b°) L'ion hydroxyde est un nucléophile qui peut être remplacé par le bromure de méthylmagnésium ; on obtiendra alors le mélange racémique du 3-méthylbutan-2-ol (1 C*).

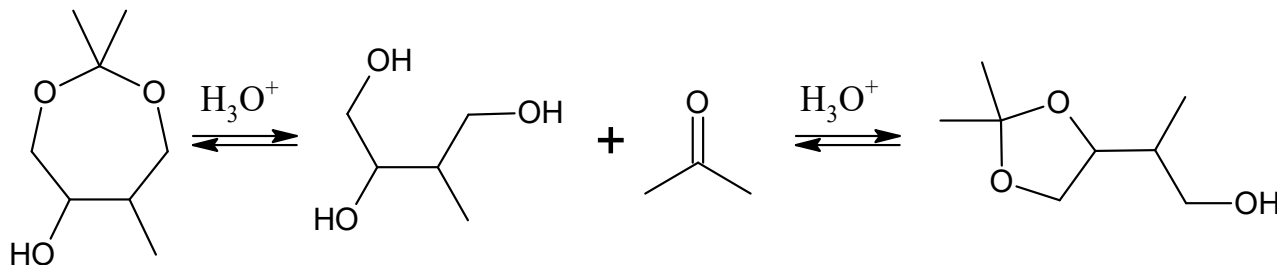


c°) Il faut transformer la liaison C=C en fonction époxyde puis faire une réaction avec le bromure de méthylmagnésium.

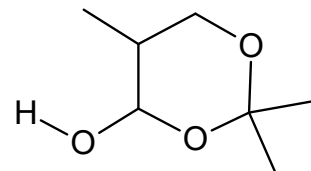


3°) Réarrangement en acétal cyclique **3**

a°) Mécanisme d'ouverture en milieu acide :



b°) L'intermédiaire possède 3 fonctions alcools donc on peut former 3 isomères cycliques différents, 7 ; 3 et le produit ci-contre :



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

- doublet intégrant pour 3H avec $\delta = 0,96$ ppm ; méthyle de la chaîne ;
- singulet intégrant pour 6H avec $\delta = 1,36$ ppm ; 2 méthyles de l'acétal ;
- multiplet intégrant pour 1H avec $\delta = 1,85$ ppm ; CH de la chaîne ;
- multiplet intégrant pour 1H avec $\delta = 4,12$ ppm ; CH du cycle.

N.B. : il manque les signaux des deux groupes CH_2 .

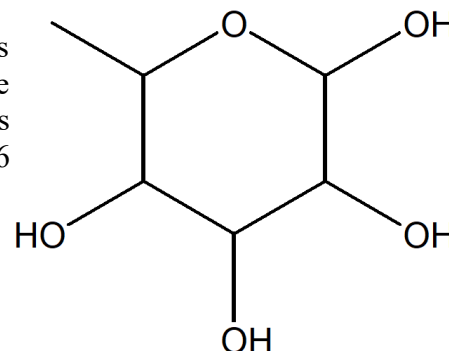
activité S2PC.6.2 Étude du sucre

1°) Il s'agit du (2*R*,3*R*,4*S*,5*S*)-2,3,4,5-tetrahydroxyhexanal.

Les classements CIP des 4 C^* sont les suivants : C_2^* : $-\text{OH} > -\text{C}_1\text{H}=\text{O} > -\text{C}_3 > \text{H}$;

C_3^* : $-\text{OH} > -\text{C}_2 > -\text{C}_4 > \text{H}$; C_4^* : $-\text{OH} > -\text{C}_3 > -\text{C}_5 > \text{H}$ et C_5^* : $-\text{OH} > -\text{C}_4 > -\text{CH}_3 > \text{H}$

2°) Les substituants des atomes de carbone asymétriques ne sont pas identiques deux à deux, il n'y pas de corrélation entre atomes de carbone asymétriques, dans ces conditions, la structure présente $2^4 = 16$ stéréoisomères de configuration.



3°) Hémiacétalisation du sucre

a°) représentation topologique ci-contre :

b°) Les atomes de carbone portant les groupes hydroxyles conservent leur configuration absolue, on obtient deux épimères (diastéréoisomères) par création d'un nouveau carbone asymétrique C_1^* sur la fonction hémiacétal.

c°) Le classement CIP du C_1^* : $-\text{OC} > -\text{OH} > -\text{C}_2 > \text{H}$:

