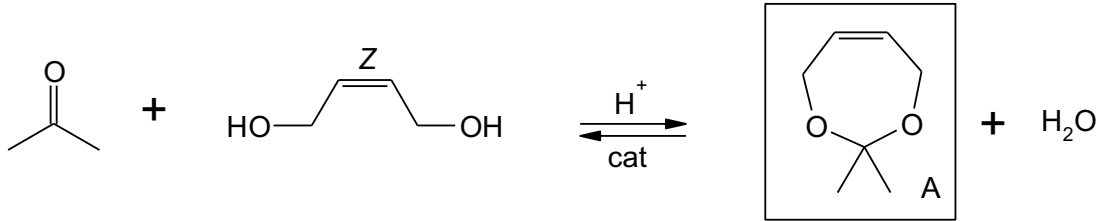


Corrigé exercice 12

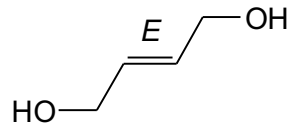
SYNTHÈSE D'UN HYDROXYCÉTAL

1) Il s'agit d'une acétalisation entre une cétone et un diol :

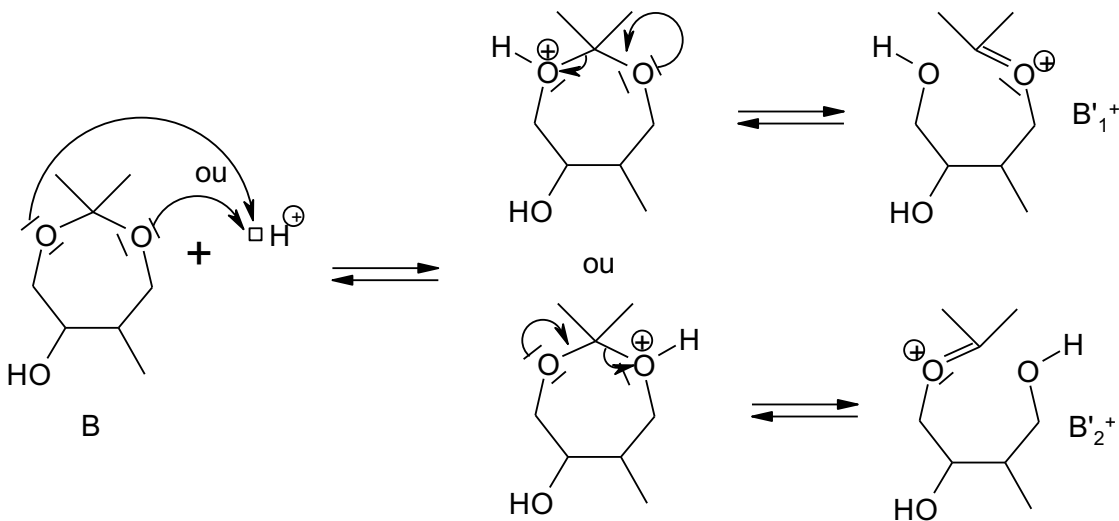


L'équilibre est déplacé vers la formation de l'acétal en éliminant l'eau grâce à l'appareillage de Dean-Stark.

La réaction ne serait pas possible avec le diastéréo-isomère *E* car les groupes hydroxyle sont trop éloignés pour pouvoir former un cycle et se lier au même atome de carbone de l'acétal.

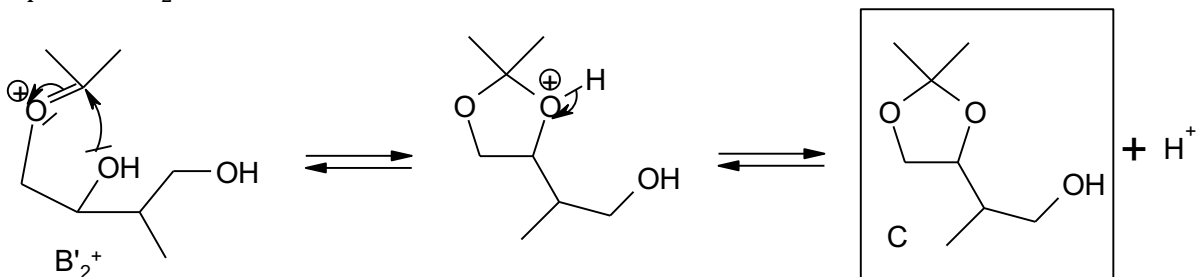


2) En milieu acide, chaque atome O peut se protonner. Au niveau de l'acétal, cela débute le mécanisme de rétroacétalisation :

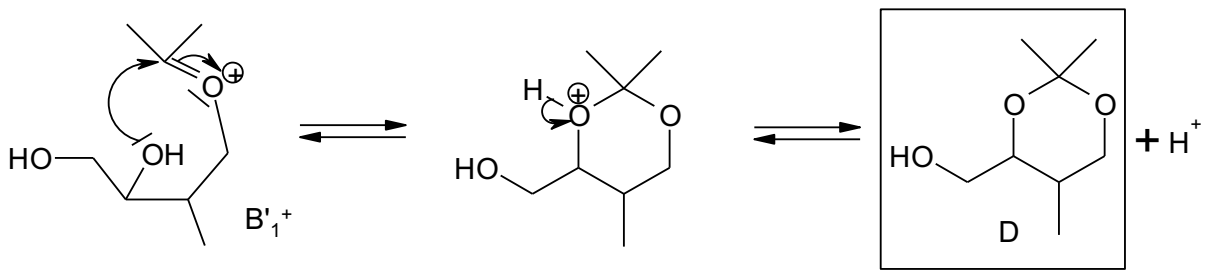


Comme il n'y a pas d'eau dans le milieu, le mécanisme ne peut évoluer vers une hydrolyse. Mais il y a un autre groupe hydroxyle dans la molécule qui peut reformer la fonction acétal.

À partir de B'_2^+ , on obtient C :

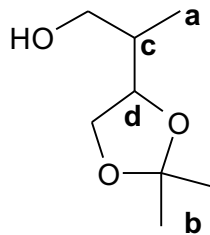


3) La cyclisation à partir de B'_1^+ conduit à un acétal D cyclique à six atomes :



En milieu acide, les isomères B, C et D sont en équilibre, et d'après l'énoncé c'est le composé C que l'on obtient majoritairement, donc le plus stable dans ce solvant.

4) Les signaux sont attribués ainsi :



a : 3H couplant avec le proton c donc donnant un doublet

b : 6H correspondant à deux CH_3 équivalents, sans couplage (singulet)

c : 1H donnant un couplage complexe (en théorie un quadruplet de triplets de doublets... apparaissant comme un multiplet mal résolu)

d : 1H donnant un couplage complexe (en théorie un triplet de doublets... apparaissant comme un multiplet mal résolu), distingué de c par le déplacement chimique plus élevé, en raison de la proximité avec un atome d'oxygène.