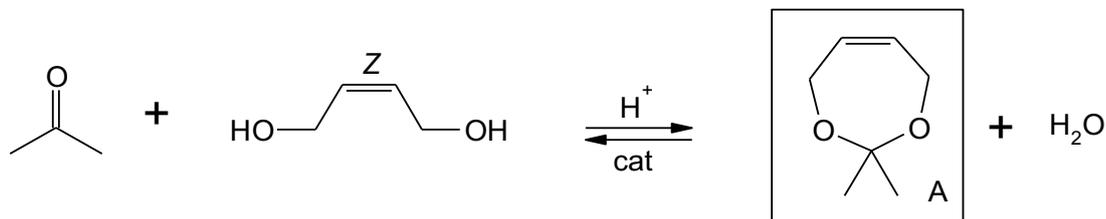


Corrigé exercice 16

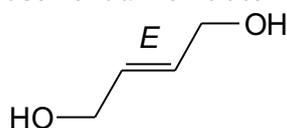
SYNTHÈSE D'UN HYDROXYCÉTAL

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

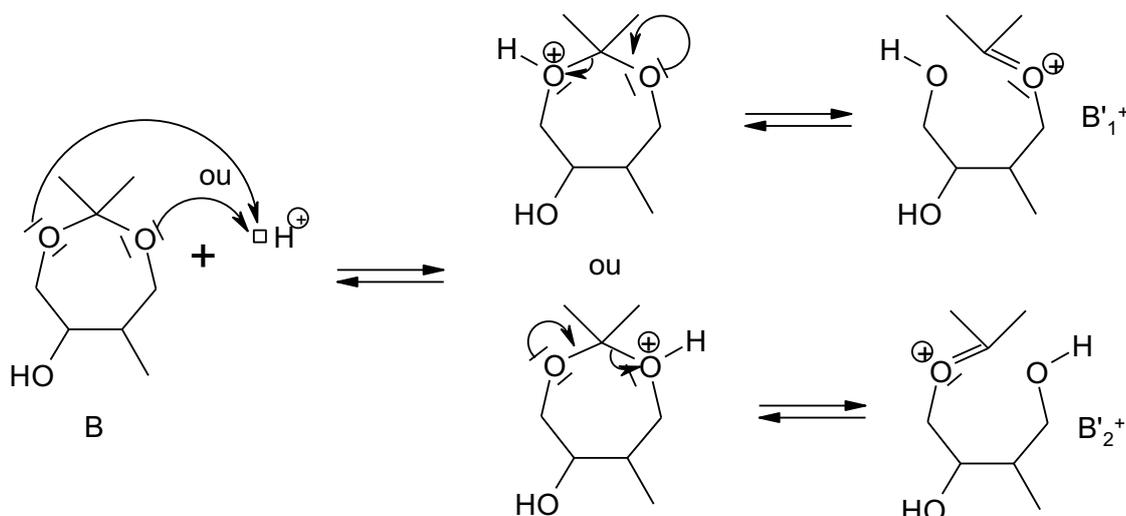


L'équilibre est déplacé vers la formation de l'acétal en éliminant l'eau grâce à l'appareillage de Dean-Stark.

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.

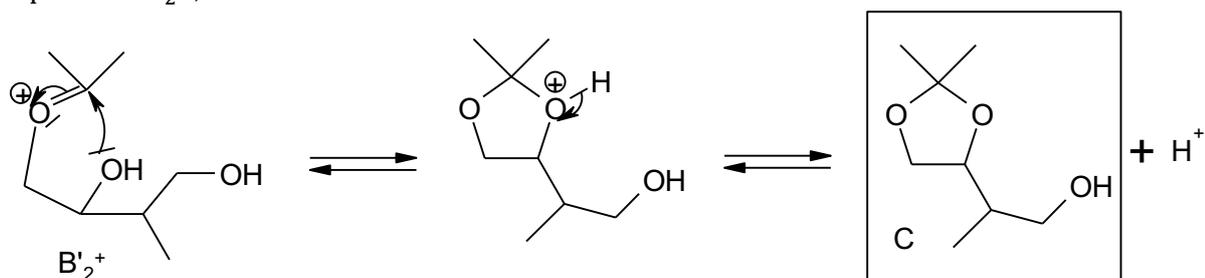


2) En milieu acide, chaque atome O peut se protonner. Au niveau de l'acétal, cela débute le mécanisme de rétroacétalisation :



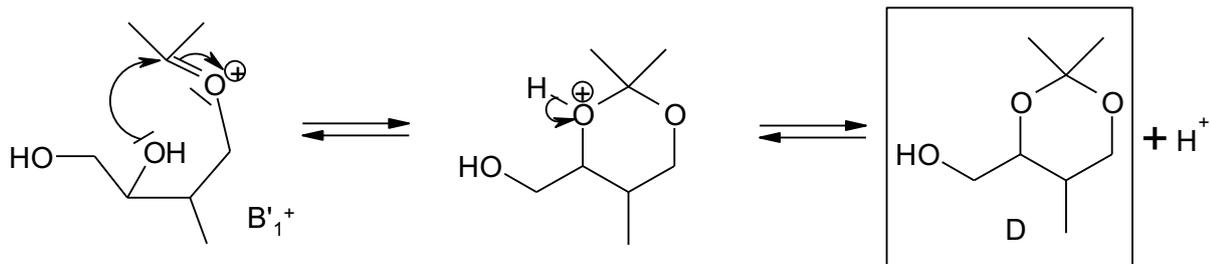
Comme il n'y a pas d'eau dans le milieu, le mécanisme ne peut évoluer vers une hydrolyse. Mais il y a un autre groupe hydroxyle dans la molécule qui peut reformer la fonction acétal.

À partir de B'_2^+ , on obtient C :



Le passage de B à C peut être nommé une transacétalisation (passage d'un acétal à un autre).

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 ; on dit que la réaction est sous **contrôle thermodynamique**. D'après l'énoncé c'est le composé C que l'on obtient majoritairement. On en déduit que C est l'isomère le plus stable dans ce solvant.

On retrouve des isomérisations similaires dans la chimie des sucres, où des hémicétalizations et rétrohémicétalizations intramoléculaires permettent à différents cycles de coexister en équilibre.