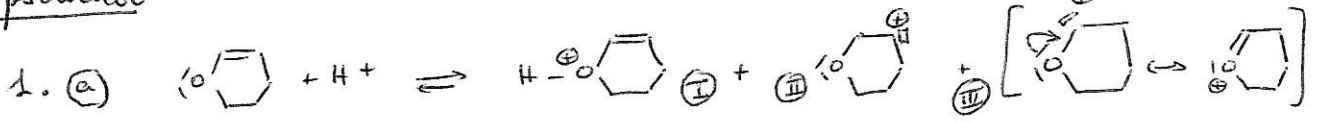


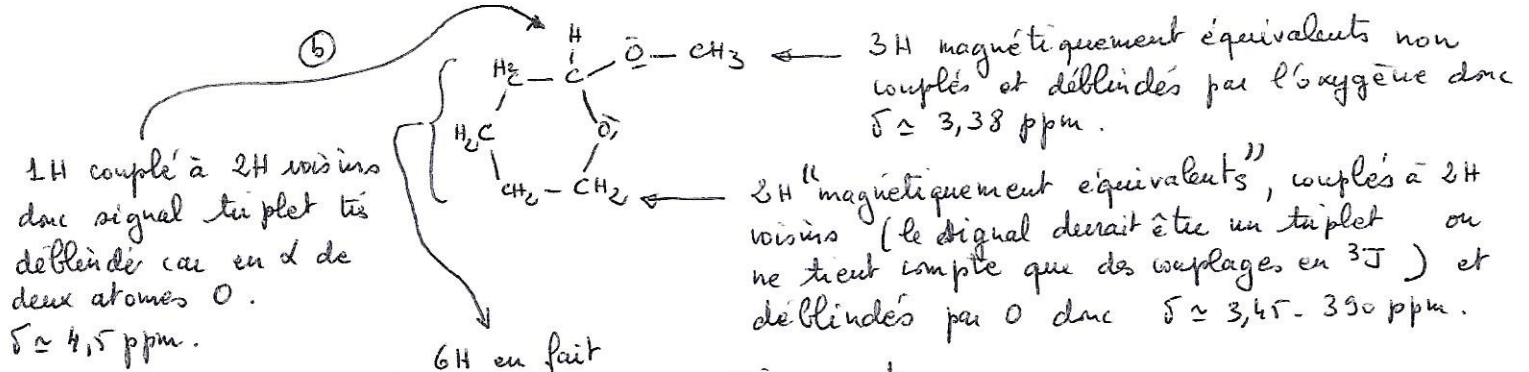
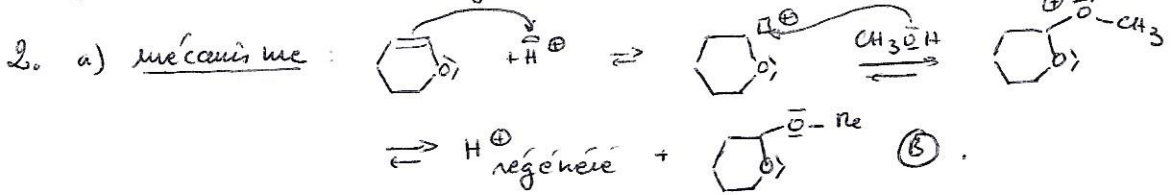
## II L'ipsidiénol



Il y a donc 3 sites de protonation possibles.

(b) voir a)

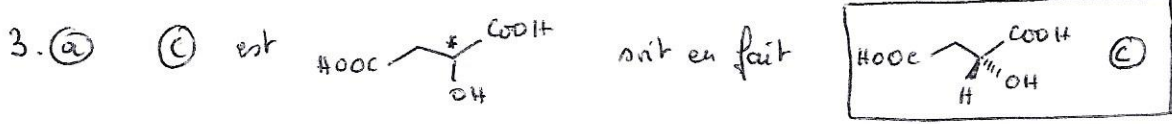
(c) Sous contrôle thermodynamique on obtient (III) stabilisé par mésomérie.



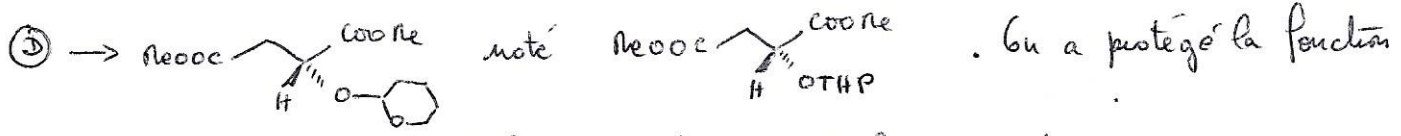
3 familles de 2H magnétiquement équivalents, couplés entre elles et dont le déplacement chimique  $\delta$  est voisin de 1,7 ppm donc on observe un massif entre 1,48 et 1,86 ppm.

(c) (B) présente 1 atome de C asymétrique donc deux énantiomères.

(B) est obtenu sous forme racémique car MeOH peut attaquer le carbocation plan sur l'une des deux faces de façon équiprobable.

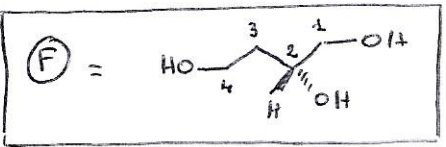


R désigne la configuration absolue du C\* (OH > COOH > CH<sub>2</sub>COOH > H). (+) indique que (C) est dextrogyre c.a.d que la molécule fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite.



AlLiH4 réduit les fonctions ester en alcool caractérisés par l'IR.

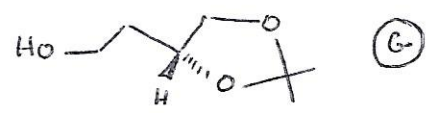




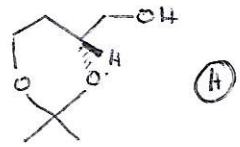
la 1<sup>ère</sup> fonction alcool est déprotégée.

(E) (F) est un triol. Il est mis en présence de propanone. On peut donc former un acétal cyclique en considérant 2 fonctions alcools parmi les trois possibles. L'APTS sert de catalyseur.

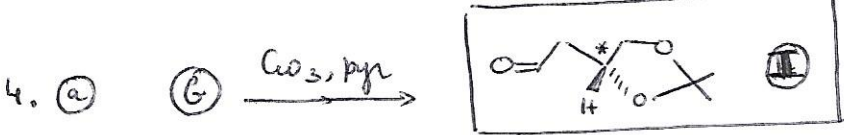
avec les deux groupes alcools n:1 et n:2



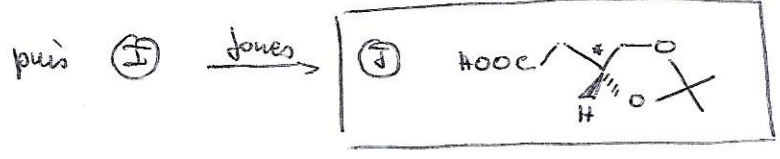
" " " " n:2 et n:4



Rq si on prend les fonctions alcools de atomes n:1 et 4 on forme un cycle à 7 chaînons défavorable.

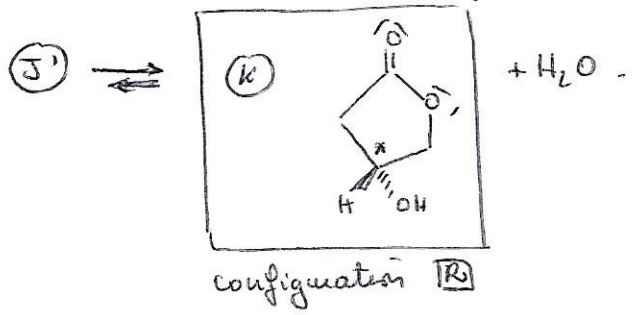


configuration absolue 2R

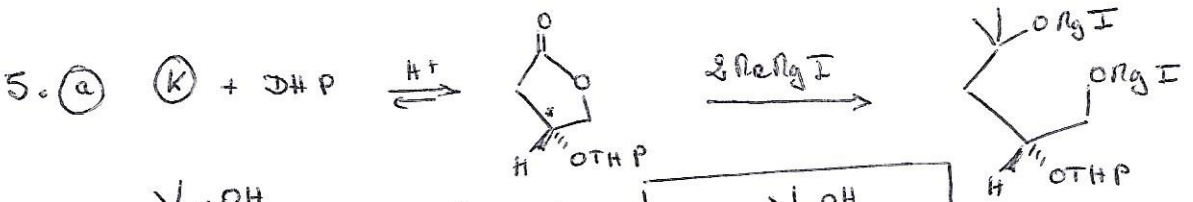


(b) L'hydrolyse de (J) régénère le diol (J')

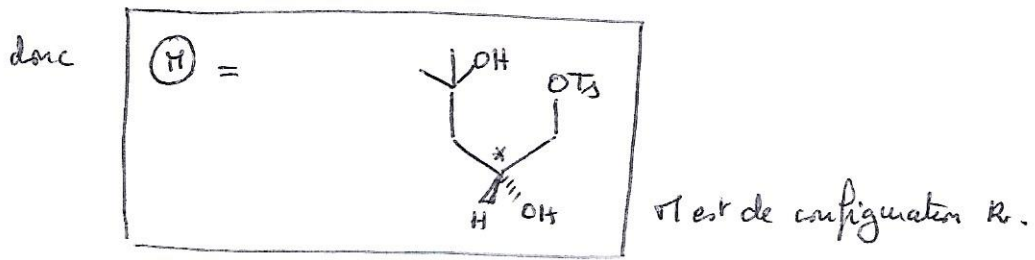
(J') contient une fonction acide et deux fonctions alcool. On peut donc former une lactone (= ester cyclique) ce qui est confirmé par la bande IR à 1780 cm<sup>-1</sup>. En favorisant un cycle à 5 chaînons on obtient



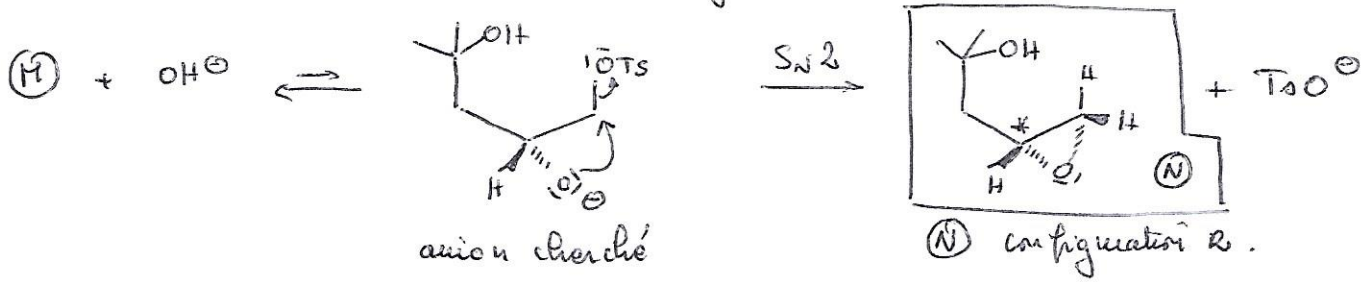
Une réaction intramoléculaire est toujours favorisée par le terme entropique donc l'équilibre est déplacé vers la droite.



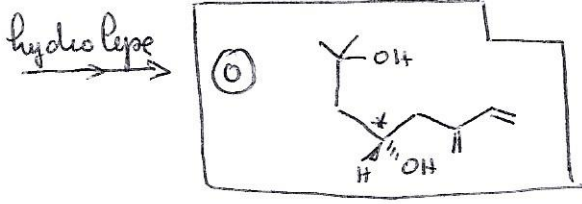
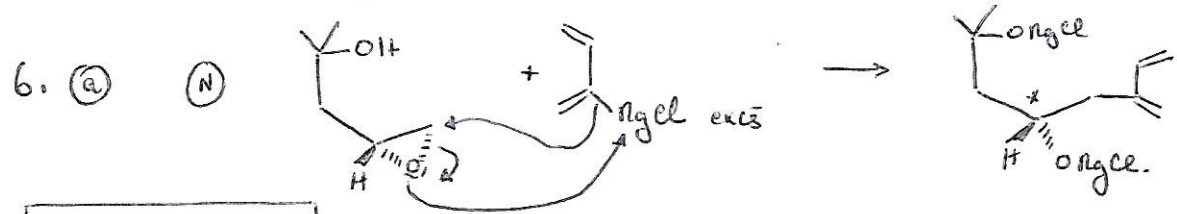
b) (L) possède trois fonctions alcool (primaire, secondaire et tertiaire) 3.  
 On estérifie la fonction primaire moins encombrée selon



c) (N) possède 2 H acides sur les deux fonctions alcools restantes. L'alcool tertiaire non oxydable est conservé donc



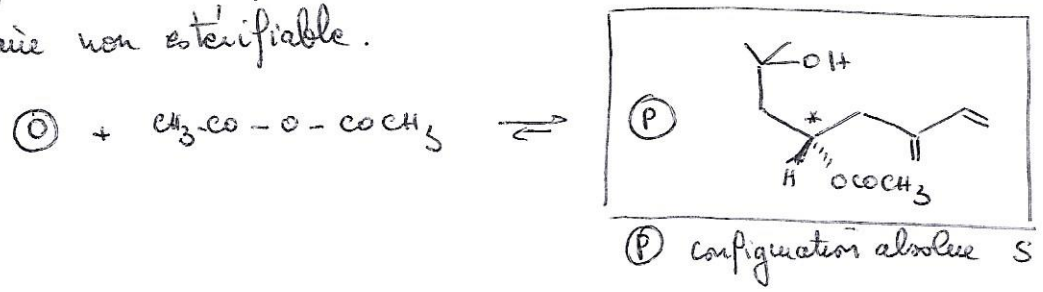
La réaction est favorisée car TsO<sup>⊖</sup> est un bon groupe partant. C'est une S<sub>N</sub>2 car le carbone électrophile est primaire.



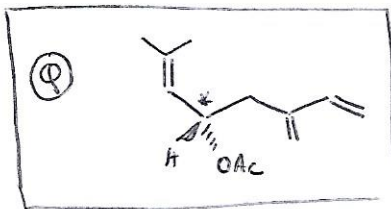
la configuration de C\* n'est pas modifiée mais son nom change car l'ordre CIP a changé.  
Configuration absolue : S

Il faut un excès de réactif magnésien car (N) possède un H acide qui va réagir en premier.

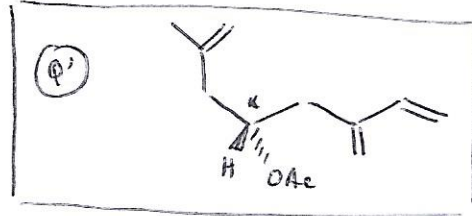
(O) possède une fonction alcool secondaire estérifiable et une fonction alcool tertiaire non estérifiable.



(b) On deshydrate l'alcool tertiaire. On obtient:



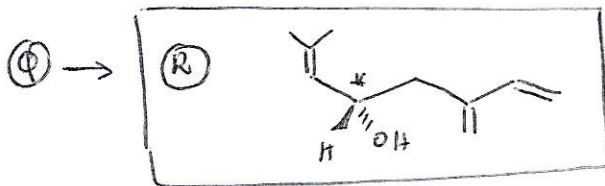
et



(P) est majoritaire d'après la règle de Saytsev.

(P) est de configuration S.

(c)  $\text{AlLiH}_4$  réduct la fonction ester et permet de récupérer la fonction alcool



ipsidienol de configuration S