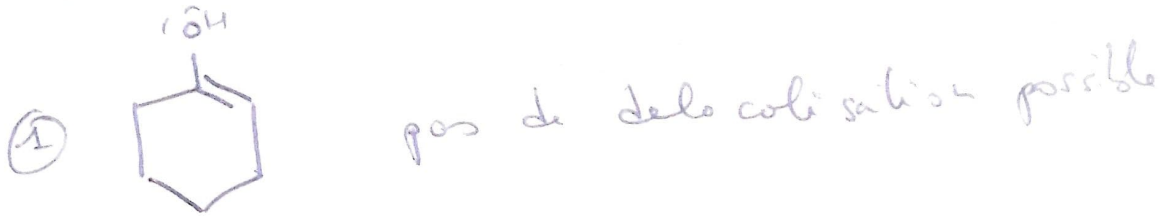


Exercice: Réactivité en α d'un groupe électro attracteur

(1)

exercice 1:

1. On compare la stabilité des énols en regardant la délocalisation électronique du système  $\pi$ .



énols conjugués avec la cétone + liaison hydrogène intramoléculaire

⇒ grande stabilité de l'énol de la deuxième molécule par rapport à la première.

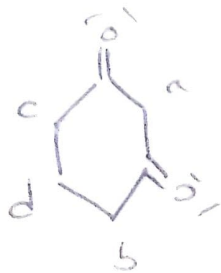
---

2. La forme énolique impose un environnement plan autour de la liaison  $C=C$ , ~~mais~~ pour des cétones sur des cycles à 4 ou des tri-cycles, qui sont des molécules déjà fortement contraintes cela est trop coûteux en énergie, bien que les molécules présentées soient des diènes et donc potentiellement avec une forme énol stabilisée comme à la question 1.

exercice 2:

(2)

1. Supposons que le cyclohexane-1,3-dione soit sous sa forme dione:



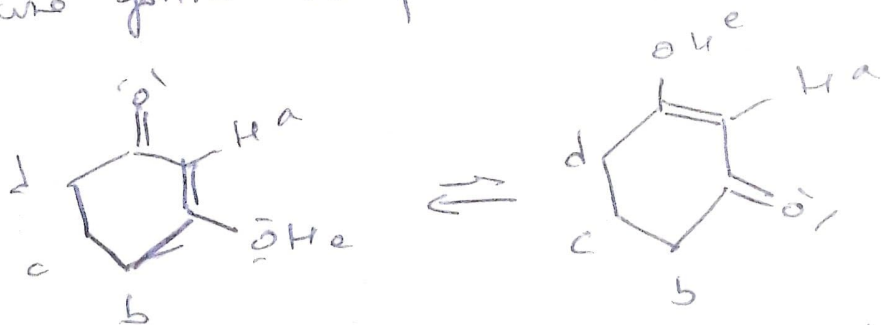
on a alors trois groupes de protons différents (par symétrie  $c = b$ ).

a  $\rightarrow$  intégration 2H, singulet  
(pas de voisins)

b et c  $\rightarrow$  intégration 4H, triplet  
(2 protons d voisins)

d  $\rightarrow$  intégration 2H, quintuplet  
(4 protons voisins équivalents)

Cela ne correspond pas au spectre RMN observé, on en déduit que le cyclohexane-1,3-dione doit se trouver sous une forme énolique:



On obtient un multiplet 4H  $\rightarrow$  b+d

en effet b et d ne sont plus équivalents mais sont proches en déplacement chimique.

• un multiplet 2H  $\rightarrow$  c

b et d n'étant pas équivalents on a un triplet de triplet difficile à résoudre d'où le terme multiplet.

• singulet à 5,5 ppm  $\rightarrow$  a

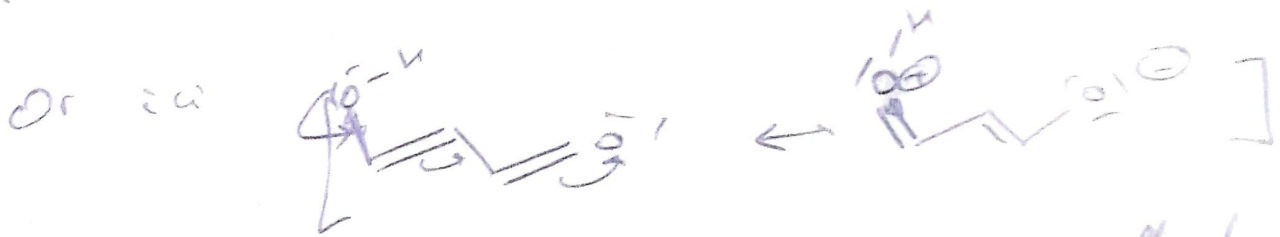
c'est un déplacement caractéristique des alcènes.

• singulet 11,25 ppm  $\rightarrow$  e (singulet de proton alcoolique).

Le spectre RMN correspond bien à la forme énolique proposée. De plus le spectre IR montre une bande forte à  $1586\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une vibration d'élongation d'une liaison  $\text{C}=\text{C}$  affaiblie ce qui est le cas de l'énol puisque la  $\text{C}=\text{C}$  est conjuguée avec une cétone.

---

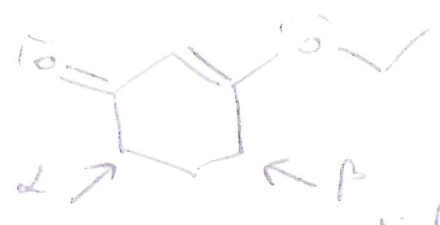
3.  $\text{C}=\text{C} \rightarrow 1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$



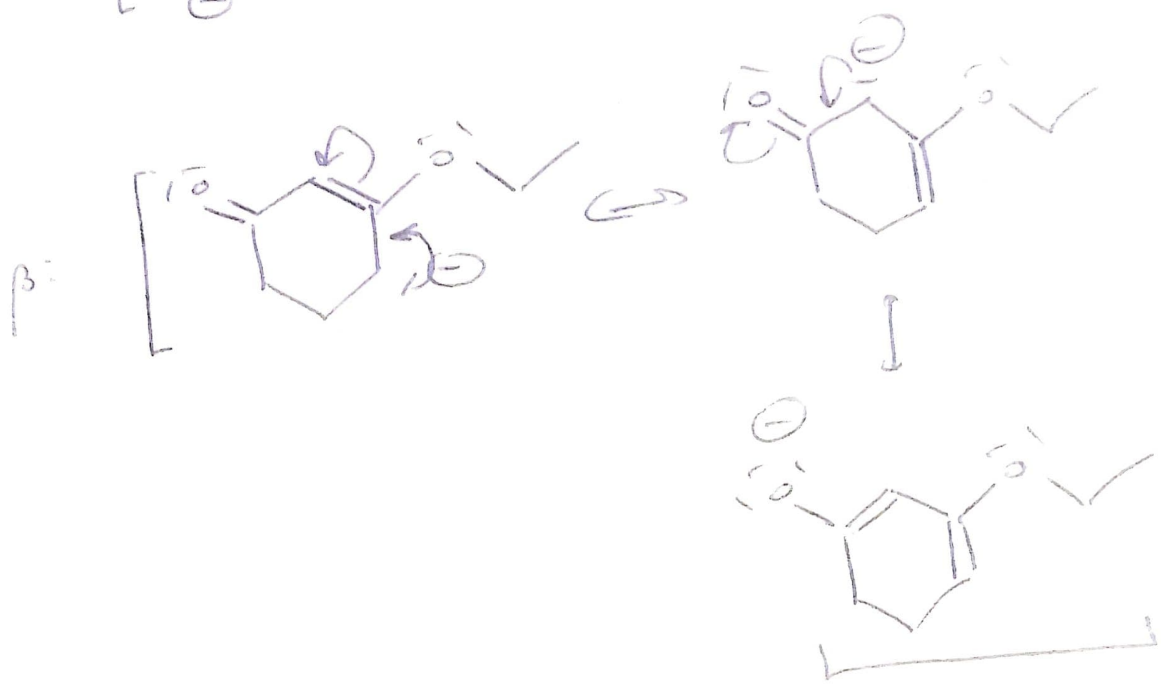
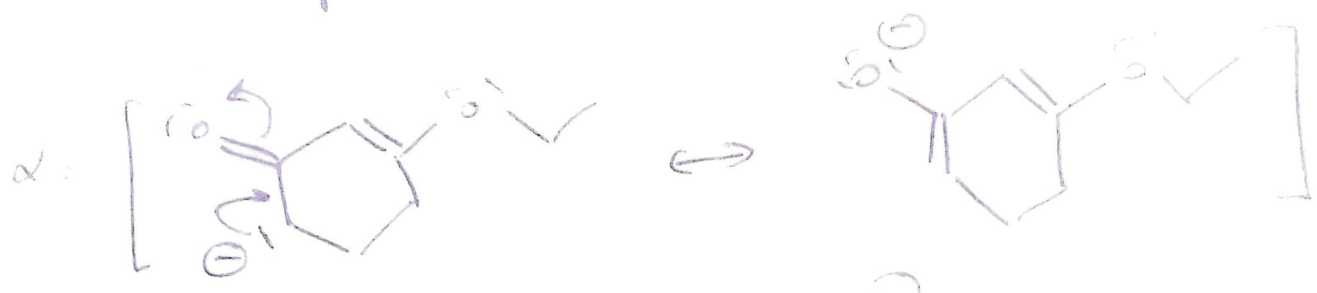
il y a délocalisation électronique donc affaiblissement de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  d'où l'abaissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation.

Exercice 3:

1. Pour identifier les protons de A qui possèdent un caractère acide, on s'intéresse à la stabilité de la base conjuguée en regardant la présence de formes mésoniques.



2 protons potentiellement acides.

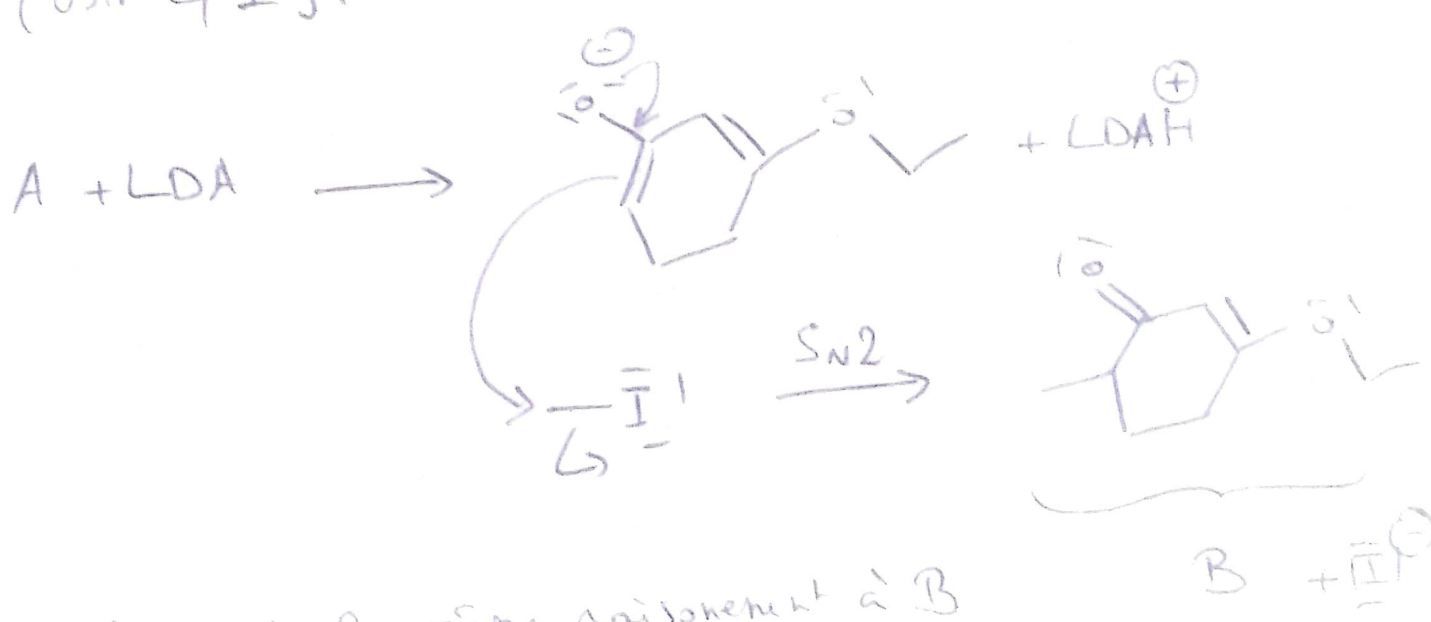


L'énolate le plus stable thermodynamiquement, plein

est l'énolate issu de la déprotonation  $\beta$  car la charge négative est plus délocalisée.

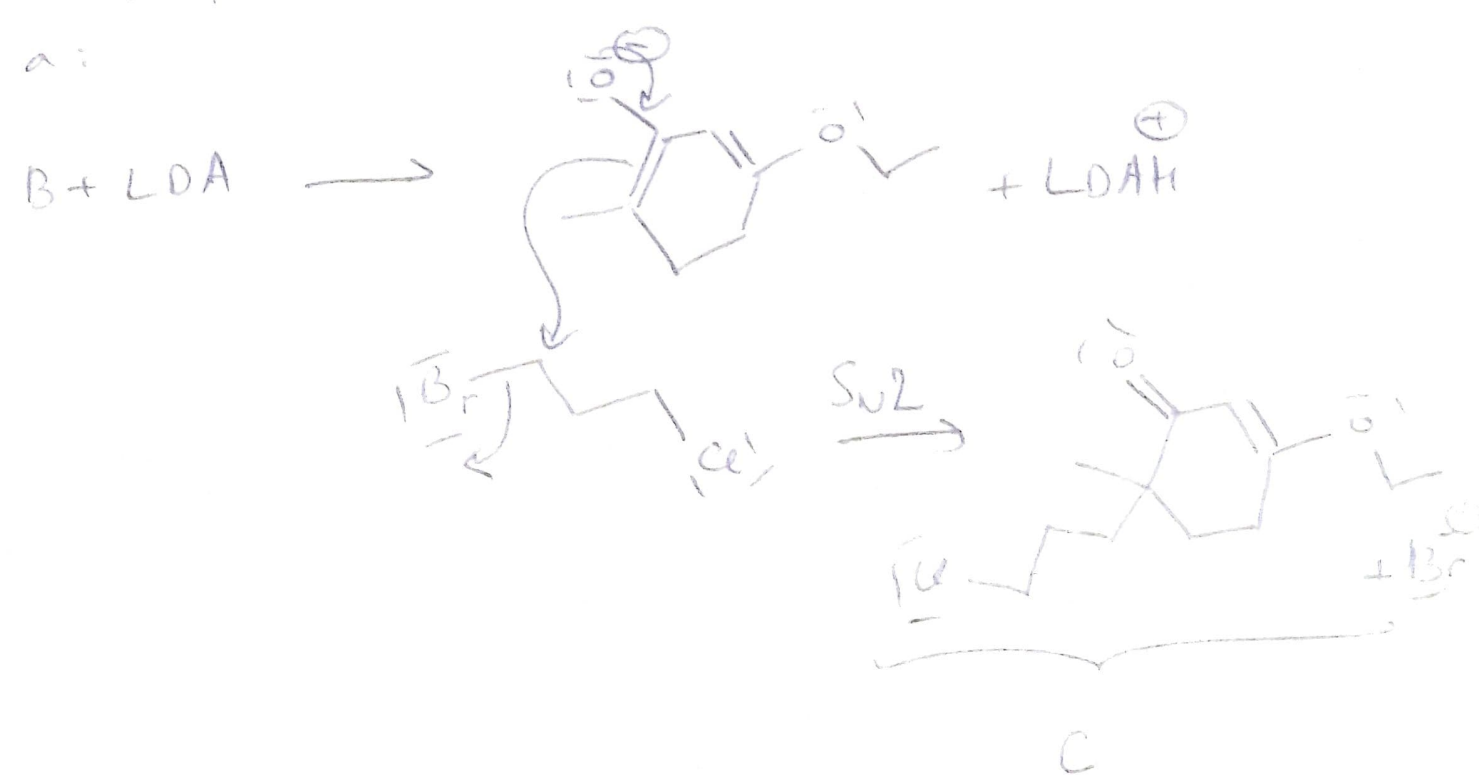
2. On se place volontairement sous contrôle cinétique car la réaction est réversible et que l'on utilise le LDA : une base très encombrée.

L'énolate qui va réagir pour donner le produit d'alkylation est donc l'énolate cinétique, et non pas le plus stable, il s'agit donc de la déprotonation en  $\alpha$  (voir Q1).



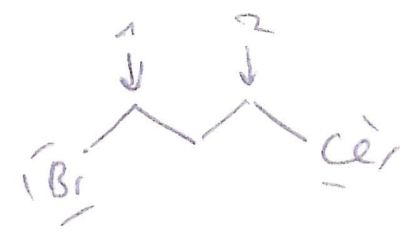
En appliquant le même raisonnement à B

on a :





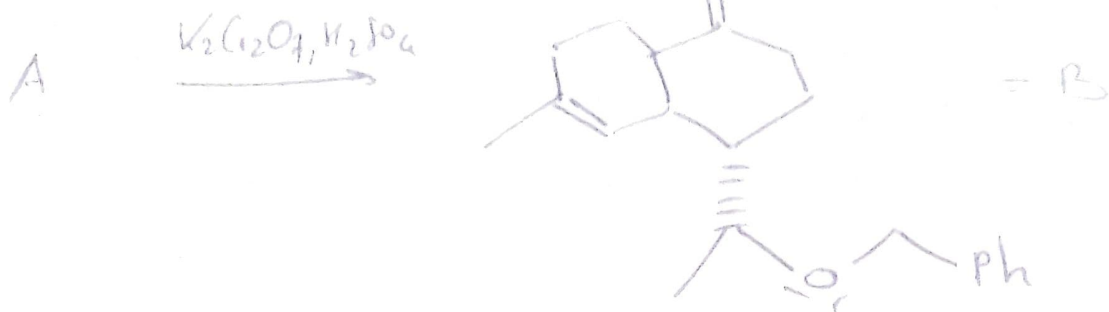
3. Lors de la formation de C par S<sub>N</sub>2 sur le 1-bromo-3-chloropropane on a deux sites électrophiles possibles pour l'énolate :



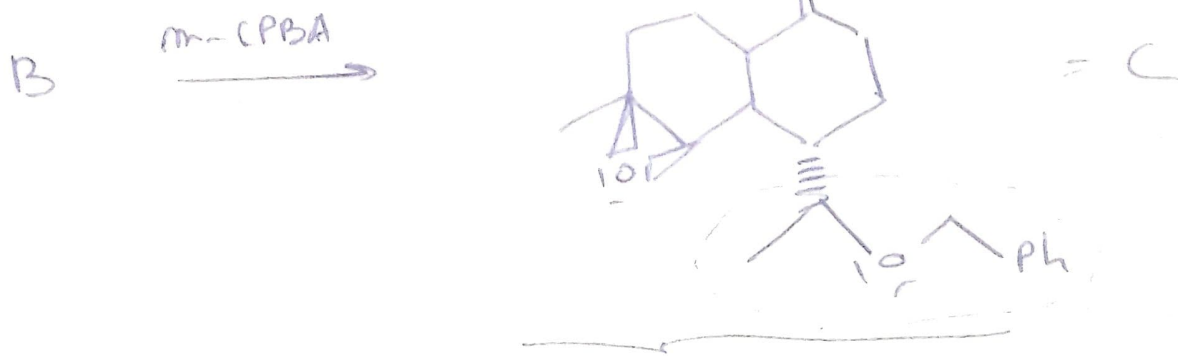
On sait que  $\text{Br}^{\ominus}$  est un meilleur nucléofuge car la liaison C-Br est plus polarisable que C-Cl d'où la réactivité observée.

# Exercice 4:

1.  $K_2Cr_2O_7, H_2SO_4$  = oxydant



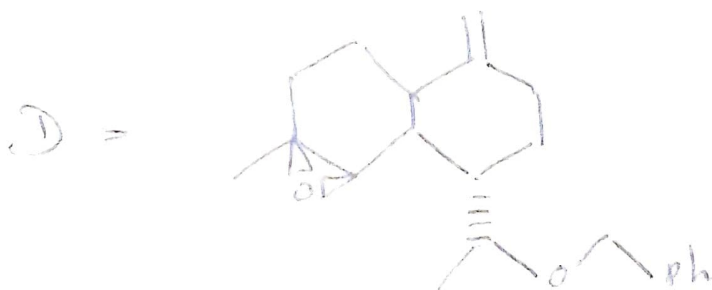
m-CPBA :  $\Rightarrow$  



stéréosélectivité justifiée par l'excombement stérique du au groupe entouré sur l'anneau du bicyclic.

On forme un époxyde.

2. (a) dérivé phosphore + base = Wittig



(b) réaction de Wittig

(c) on forme  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$

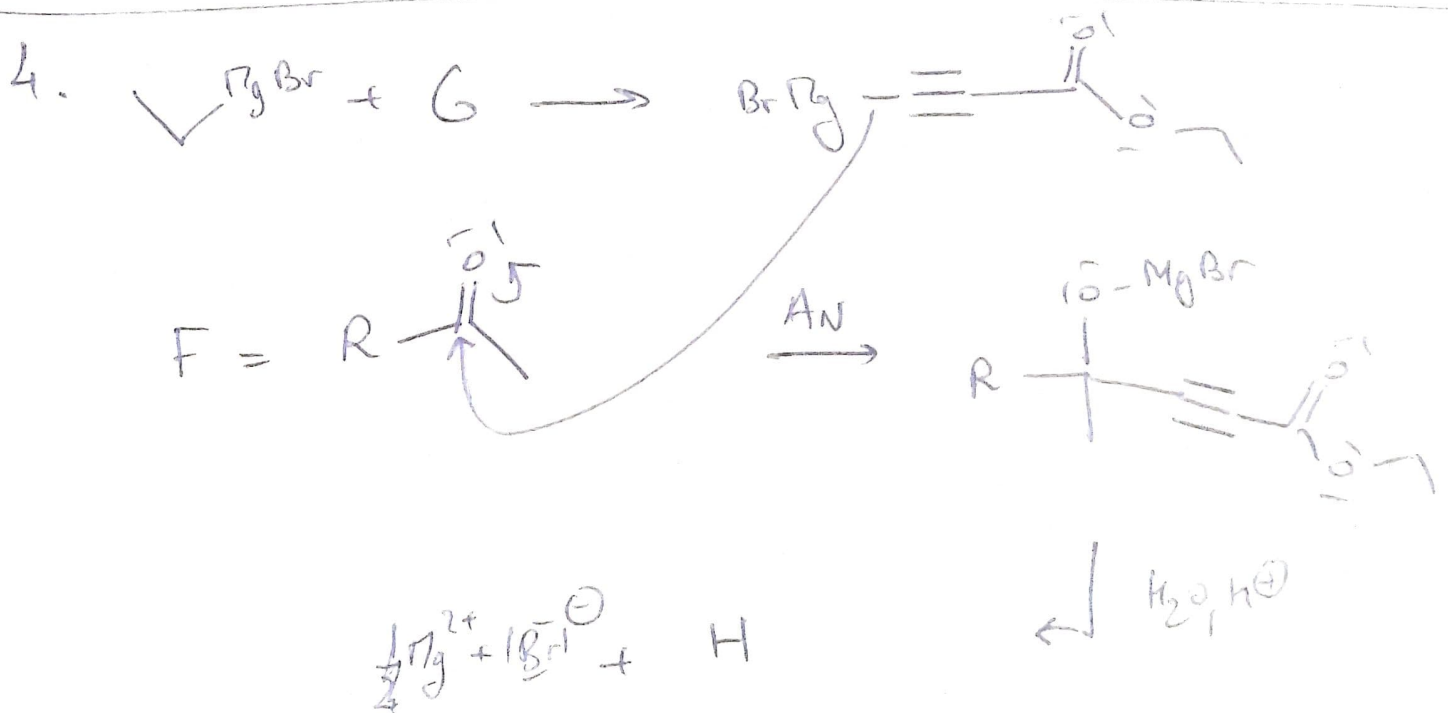
3. Il s'agit d'une réaction acide/base :



Le composé G est aussi un électrophile, on peut donc avoir une réaction parasite d'AN+E :

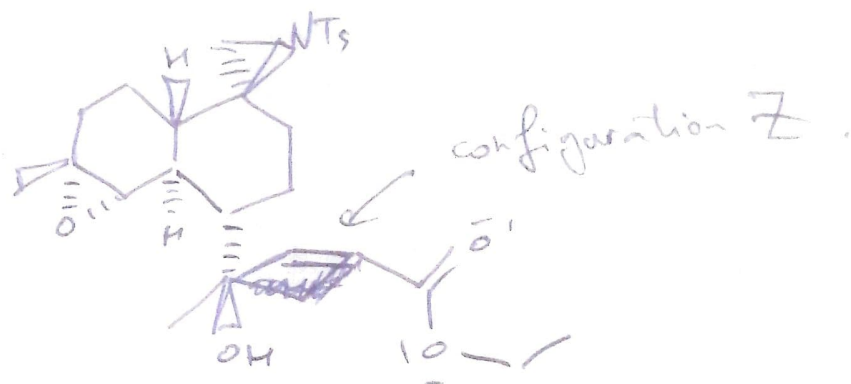


Évidemment les réactions A/B sont en général très rapides devant les autres.

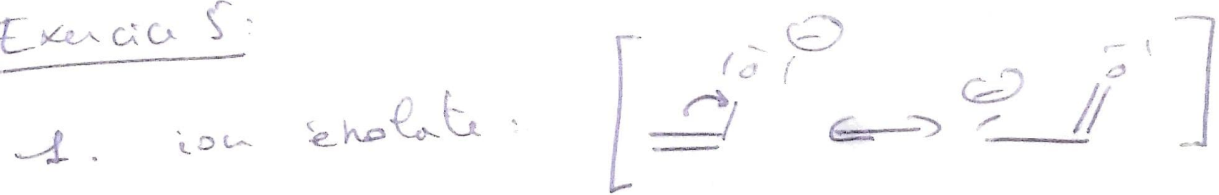




5. Le nickel de Raney permet d'hydrogéner  
 sélectivement les alcynes en alcène Z, on en déduit I :

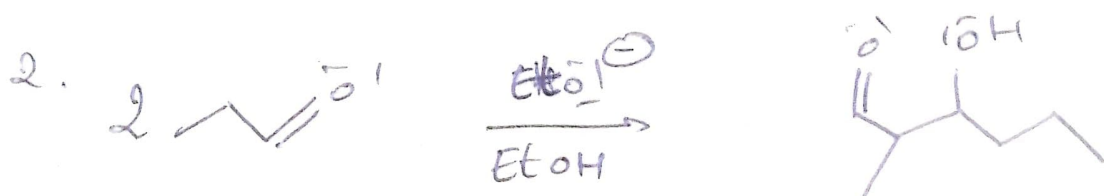


Exercice 5 :



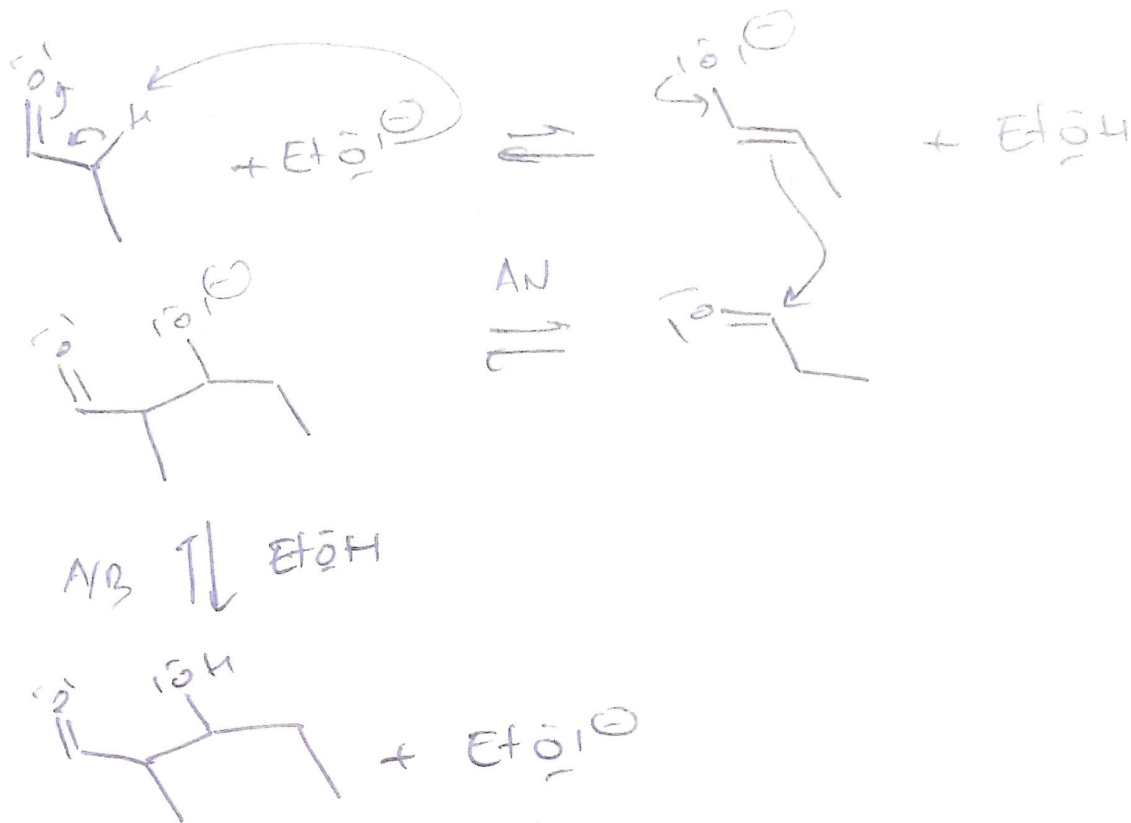
On le forme en ajoutant une base sur une cétone  
 ou un aldéhyde.

il faut que la base ait un pKa suffisant ( $\geq 20$ ).

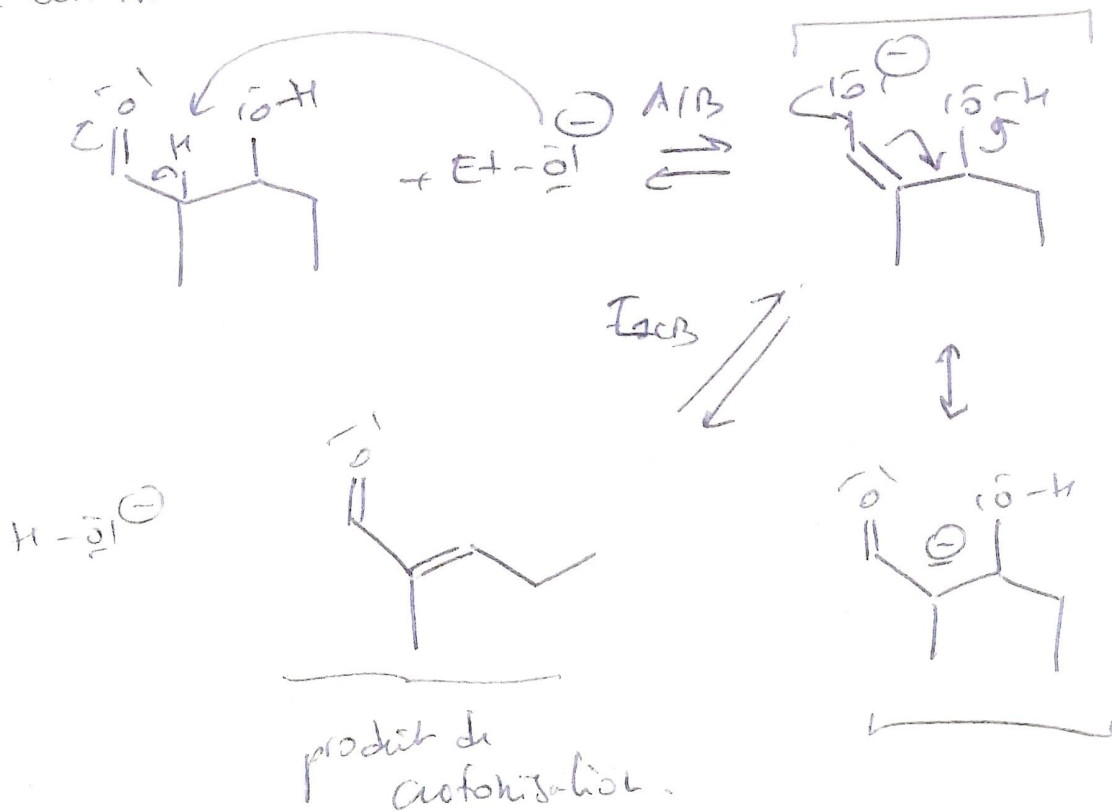


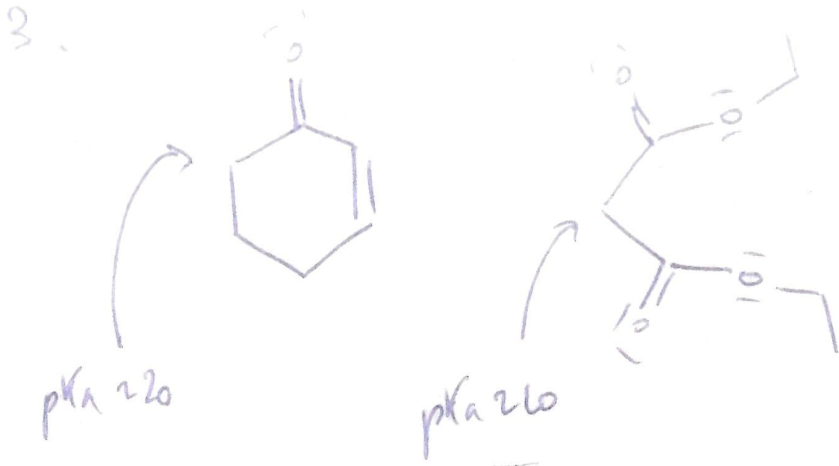
il faut une base, une quantité catalytique suffit si elle est  
 suffisamment forte, un solvant polaire pour solubiliser et stabiliser  
 les énolate.

Mécanisme:



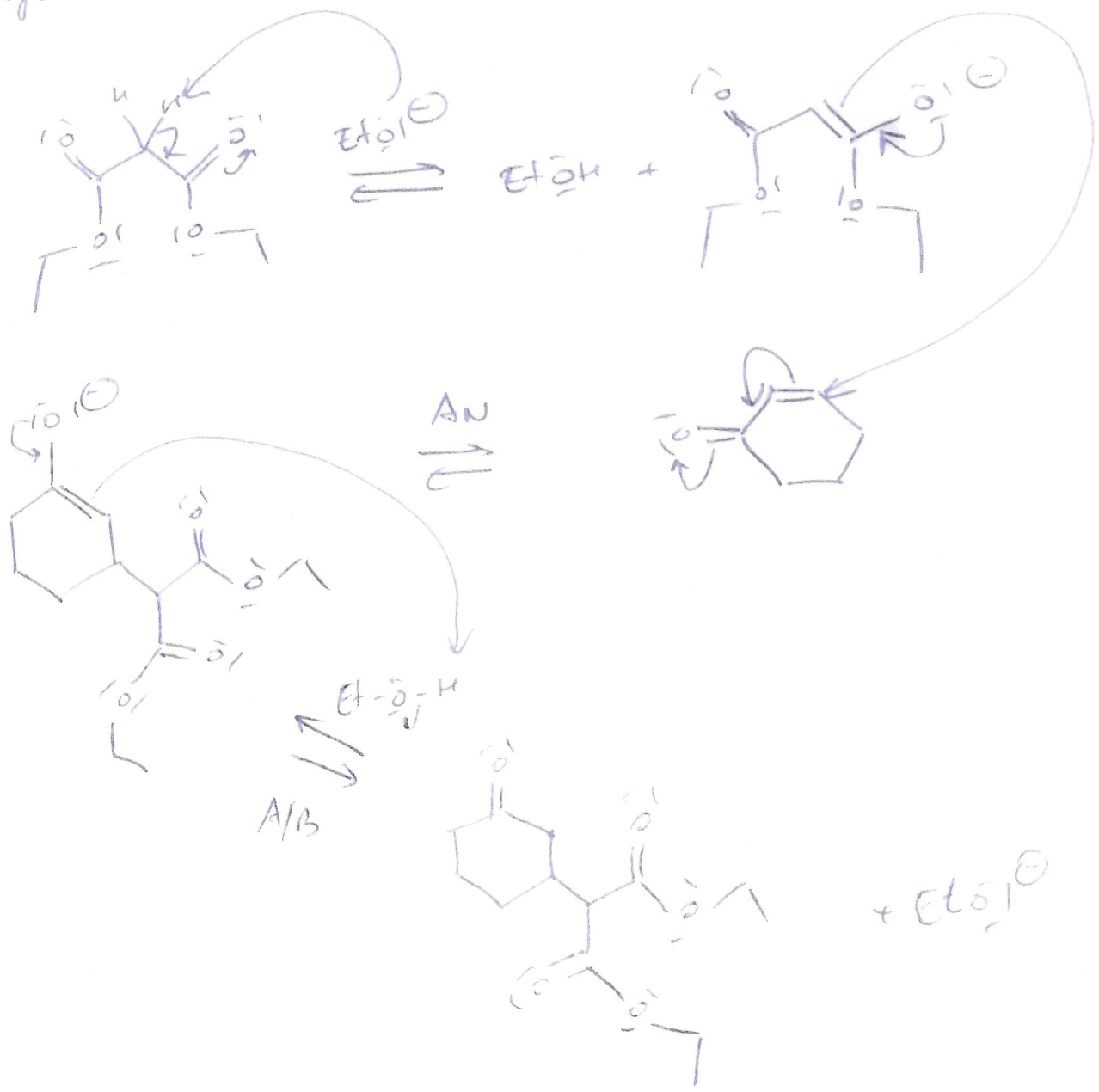
A reflux, on peut obtenir le produit de condensation, via un mécanisme  $\text{E1CB}$ :





justification of form minor des bases conjuguées.

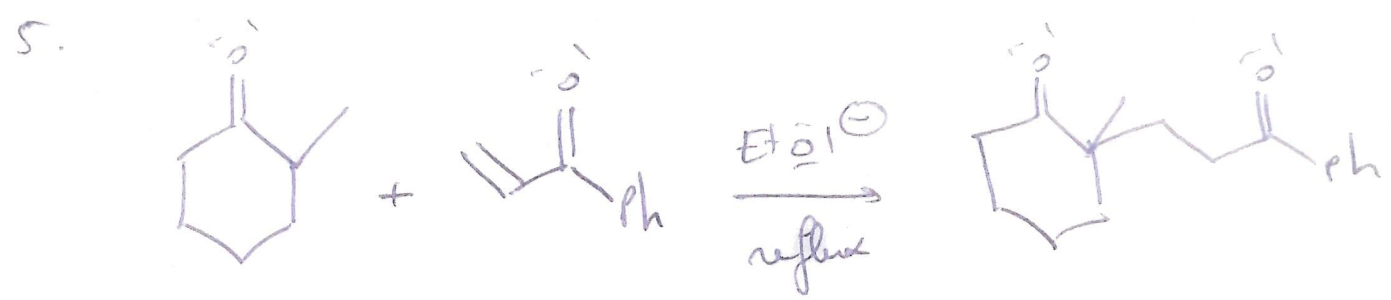
En présence d'éthanolate de sodium c'est donc le molonate de diéthyle qui se déprotoné de manière préférentielle :



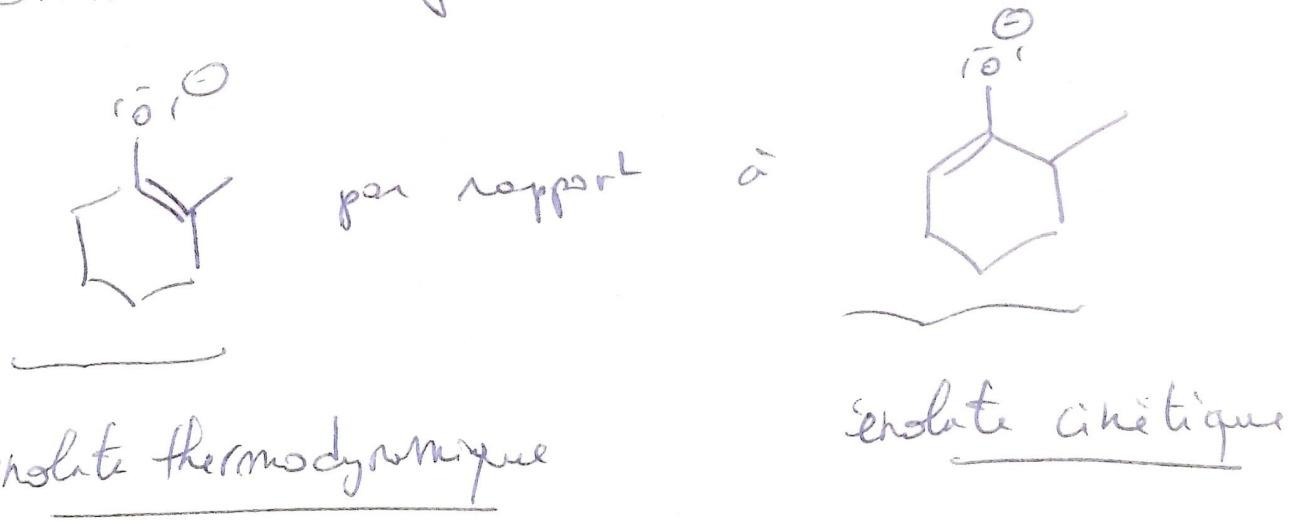
4. En prêtant attention au mécanisme proposé question 3, on s'aperçoit que la box est régénérée en fin de réaction, une quantité catalytique suffit.

De plus le pKa des malonate est bien inférieur à celui de l'éthanolate donc la réaction de déprotonation est totale.

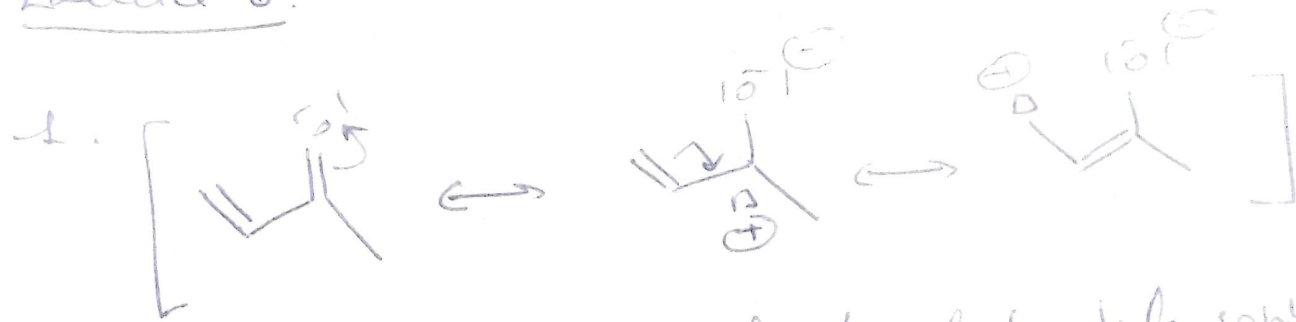
---



On se met à reflux pour favoriser la formation de

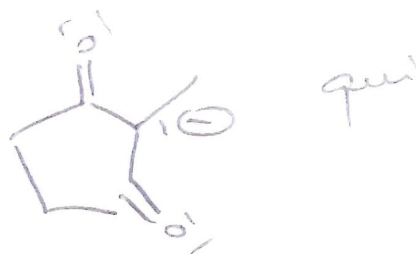


## Exercice 6:



D'après les formes mésomies, les sites électrophiles sont les sites 2 et 4.

2. B forme un anion :

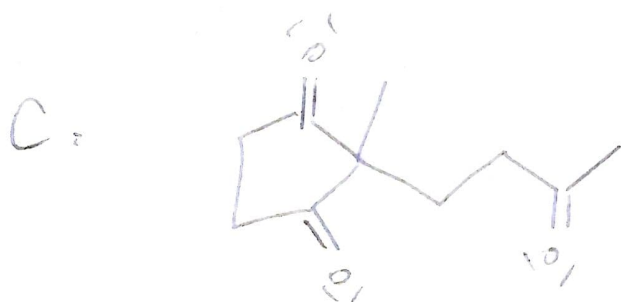


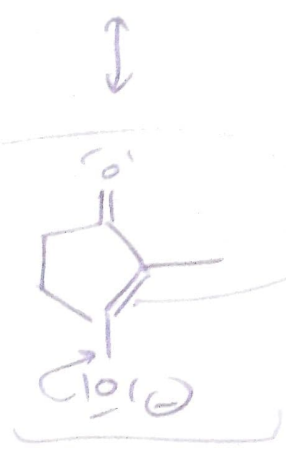
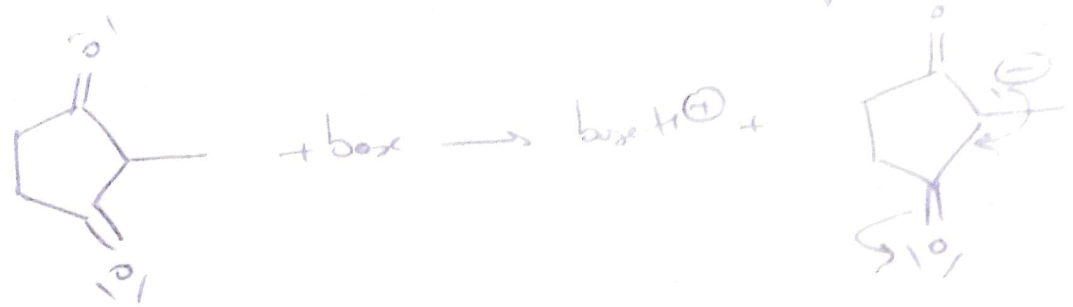
Il joue le rôle de nucléophile et intervient donc dans l'interaction orbitale par sa HOMO.

Il faut donc considérer l'interaction avec la BV de A.

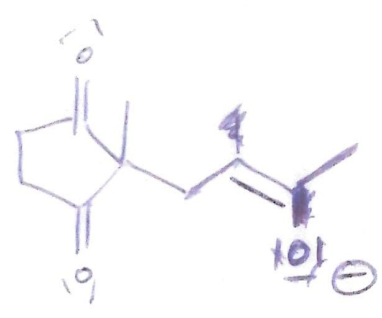
L'interaction sera d'autant meilleur que le site électrophile approche un coefficient grand dans la BV, l'attaque se fera donc sur le C4 (0,67).

3.

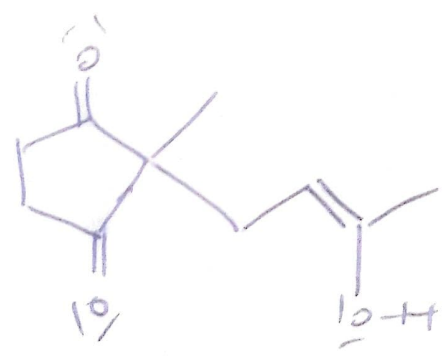




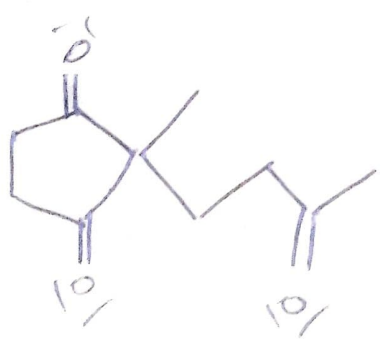
AN  $\swarrow$   
 $\searrow$



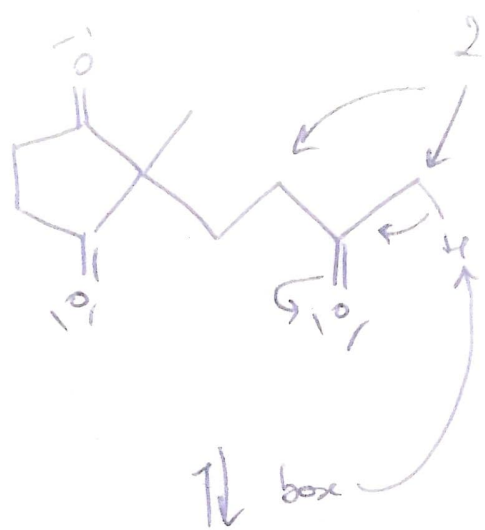
base-H<sup>+</sup>  
 $\rightleftharpoons$



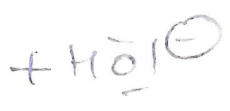
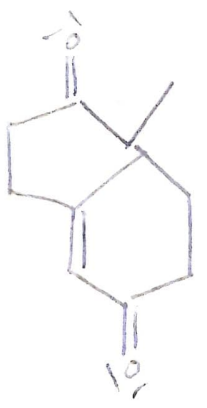
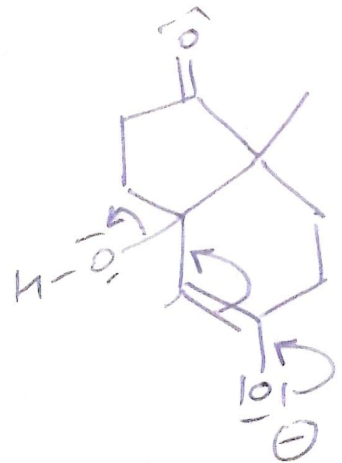
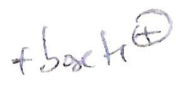
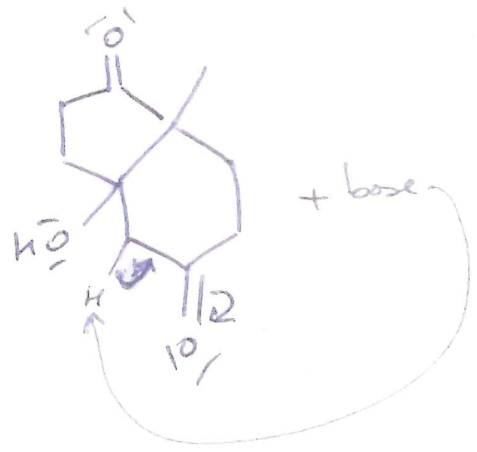
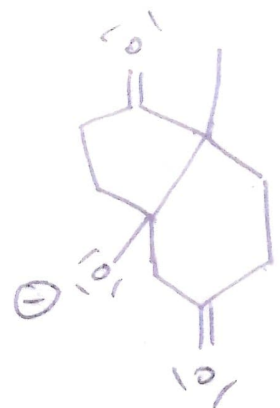
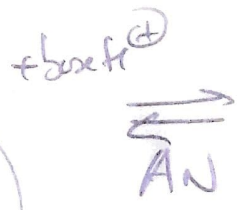
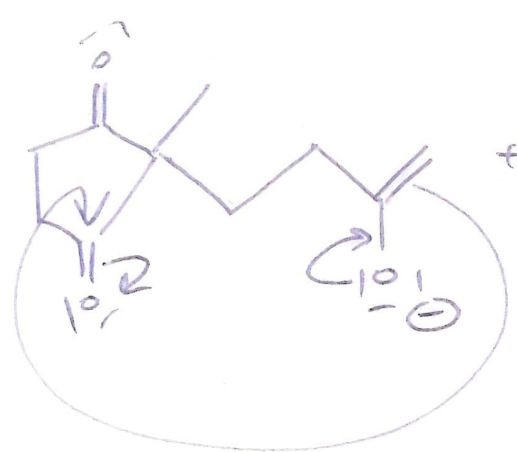
$\Downarrow$  équilibre ceto-énolique



4.



protons acides potentiels,  
on seul donc le produit D  
on écrit donc le mécanisme  
avec la base évoluté



Il s'agit d'une  
aldolisation intra-  
moléculaire suivie  
d'une autoxydation.