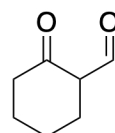
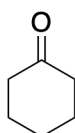


Exercices : Réactivité en α d'un groupe électro-attracteur

Exercice 1 :

- Les proportions de forme énol observées pour les deux cétones ci-dessous sont indiquées. Pourquoi sont-elles si différentes ?

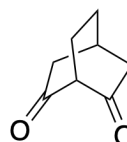
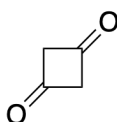


% énol

$4 \cdot 10^{-4}$ %

98 %

- Pourquoi les deux β -dicétones ci-dessous sont très peu sous forme énolique ?



Exercice 2 :

On étudie le spectre RMN ^1H de la cyclo-hexane-1,3-dione (noté **A**), On obtient les signaux suivants :

- multiplet à 2,01 ppm (2H),
- multiplet à 2,26-2,77 ppm (4H)
- singulet à 5,5 ppm (1H)
- singulet à 11,25 ppm (1H)

En outre le spectre IR de la solution de la cyclo-hexane-1,3-dione révèle notamment une bande caractéristique forte à $1\,586\text{ cm}^{-1}$

- Déduire du spectre RMN la structure de la forme prépondérante de **A** et attribuer les signaux observés en RMN.
- Justifier la stabilité relative de la forme prépondérante de **A** en solution.
- Expliquer la valeur particulièrement basse de la bande principale d'absorption en IR de **A**.

Données :

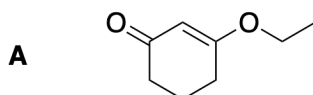
- Déplacements chimiques (δ) en ppm :

	$-\text{CH}_2 - \text{CO}-$	$-\text{OC} - \text{CH}_2 - \text{CO}-$	$-\text{CH} = \text{CH}-$	$\text{HO} - \text{C} = \text{C}$
δ	2,2 – 2,8	3,4 – 3,8	5,2 – 6,0	10 – 12

- Spectroscopie infrarouge : vibration d'élongation $\text{C} = \text{O}$
 - $\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$: $1705 - 1720\text{ cm}^{-1}$
 - $-\text{C} = \text{C} - \text{CO} - \text{R}'$: $1665 - 1680\text{ cm}^{-1}$

Exercice 3 :

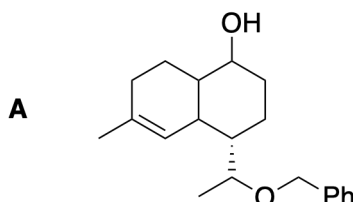
Le composé **A** ci-dessous est traité par un léger excès de diisopropylamide de lithium (LDA) dans le THF à -78°C , avant qu'une solution d'iodométhane CH_3I dans le THF n'y soit ajoutée lentement à la même température. Après réaction et traitement, on isole **B** auquel on ajoute dans les mêmes conditions, après un traitement préalable par le LDA, une solution de 1-bromo-3-chloropropane. Ceci conduit à **C** de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$.



1. Quels sont les atomes d'hydrogène de **A** qui possèdent un caractère acide? Ecrire les formules des énolates pouvant être obtenus par action du LDA. Quel est l'énolate le plus stable thermodynamiquement? Justifier.
2. Sachant qu'au cours de traitement de **A**, puis de **B**, par le LDA, les énolates majoritairement formés cinétiquement ne sont pas les plus stables thermodynamiquement, écrire les équations des réactions conduisant à l'obtention de **B** et **C** dont vous préciserez les structures.
3. Pourquoi n'obtient-on pas plutôt une cétone bromée au cours de la réaction menant à **C**?

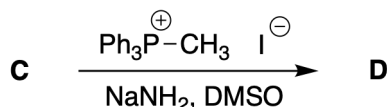
Exercice 4 :

Dans les questions suivantes, on demande d'écrire, en s'aidant des formules données dans l'énoncé, le stéréoisomère obtenu majoritairement, sans chercher à justifier la stéréosélectivité.



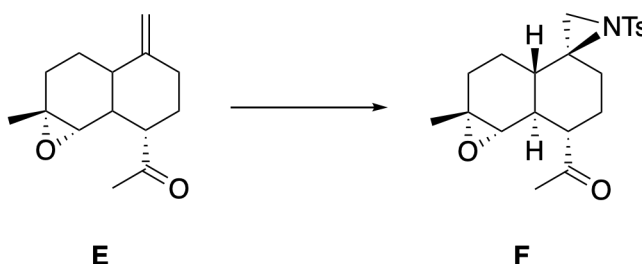
Le produit **A** est mis à réagir avec le mélange $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 . Le composé **B** ainsi obtenu est mis à réagir en présence de l'acide *meta*-chloroperbenzoïque le (*m*-CPBA). On isole le composé **C**.

1. Donner la structure des composés **B** et **C**. Nommer la fonction chimique obtenue lors de la formation de **C**.
2. Le composé **C** est mis en présence d'un dérivé du phosphore et d'une base.

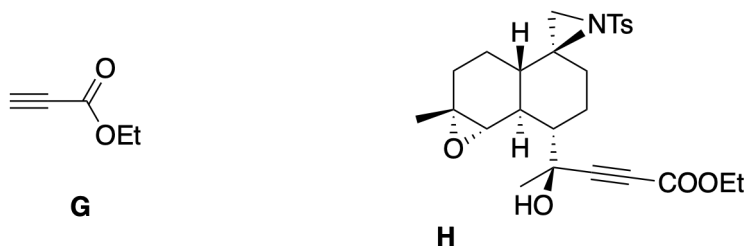


- (a) Donner la structure du composé **D** obtenu.
- (b) Quel est le nom de cette réaction?
- (c) Quel est le sous-produit phosphoré de cette réaction?

Ce dérivé **D** subit une déprotection de la fonction alcool suivie d'une réaction d'oxydation. La cétone **E** ainsi obtenue est ensuite transformée en dérivé **F** en une étape, non détaillée ici (-Ts est un groupe qui n'a pas besoin d'être explicité).



La réaction suivante s'effectue en deux temps : le bromure d'éthylmagnésien réagit sur le composé **G** puis le réactif ainsi obtenu se condense sur le composé **F**. Après hydrolyse, on obtient le composé **H**.



3. Écrire l'équation de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le composé **G**. Cette réaction est en compétition avec une autre réaction, écrire l'équation de cette autre réaction.

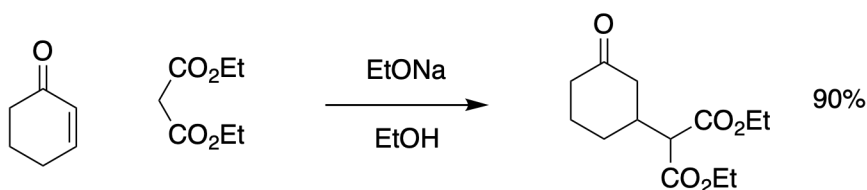
- Ecrire le mécanisme réactionnel de formation du composé **H** à partir de la molécule **F**.
- Par hydrogénation de **H** en présence de nickel de Raney, le composé **I** est obtenu, Donner la structure de **I**.

Exercice 5 :

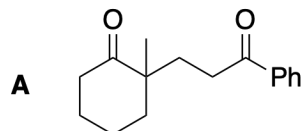
Les ions énolates sont des nucléophiles. Ils attaquent de manière réversible l'atome de carbone des carbonyles d'aldéhydes ou de cétones (réaction d'aldolisation).

- Qu'est-ce qu'un ion énolate ? Dans quelles conditions expérimentales le forme-t-on ?
- Rappeler, en prenant pour exemple le propanal, ce qu'est une réaction d'aldolisation. Ecrire le bilan de la réaction et décrire les conditions expérimentales. Donner le mécanisme de l'aldolisation. Qu'appelle-t-on crotonisation ?

Les énolates et les nucléophiles carbones apparentés peuvent s'additionner de façon conjuguée sur les composés carbonyles α, β -insaturés (addition 1,4). Cette réaction qui permet de former une nouvelle liaison carbone-carbone est connue sous le nom d'addition de Michaël. Lorsqu'un mélange de cyclohex-2-enone et de malonate d'éthyle est traité par une quantité catalytique d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, la réaction ci-après a lieu :

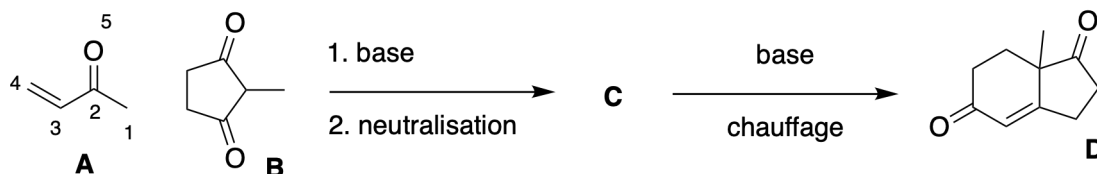


- Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'utiliser une quantité stœchiométrique de base dans cette réaction ?
- Cette réaction peut avoir lieu pour de simples cétones. Proposer une synthèse de la 1,5-dicétone **A** en mettant en jeu une réaction d'addition de type Michaël.



Exercice 6 :

On fait réagir en milieu faiblement basique les composés **A** et **B**.



- Le composé **A** possède deux sites électrophiles. Indiquer leur nature en justifiant votre réponse par l'écriture de formes mésomères.
- Les orbitales frontalières de **A** ont été obtenues par la méthode de HÜCKEL. On fournit l'énergie et la forme de ces orbitales frontalières : α et β désignent respectivement l'intégrale coulombienne du carbone et l'intégrale de résonance d'une liaison $C-C$ (grandeurs négatives). Chacune des orbitales frontalières est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques 2p perpendiculaires au plan de la molécule. Les coefficients relatifs à chacun des atomes dans les différentes orbitales moléculaires sont donnés.

A	HO	BV
Energie	$\alpha + \beta$	$\alpha - 0,41\beta$
C1	0,00	0,16
C2	0,00	-0,55
C3	-0,58	-0,27
C4	-0,58	0,67
O5	0,58	0,39

On suppose que la réaction de l'anion issu de **B** sur le composé **A** est régie par un contrôle frontalier. Indiquer quelle orbitale de **A** joue un rôle privilégié lors de cette réaction. Quel est le site d'attaque privilégié sur le composé **A** ?

3. Le milieu est ensuite neutralisé de façon à former la tricétone **C**. Écrire la formule topologique du composé **C** et proposer le mécanisme de la transformation $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$.
4. Le composé **C** est traité en milieu basique à chaud, permettant la formation du composé bicyclique **D**. Donner le mécanisme de formation de **D**.