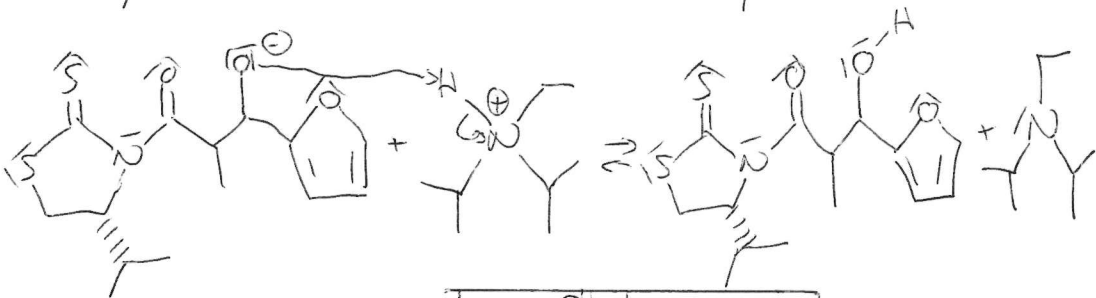
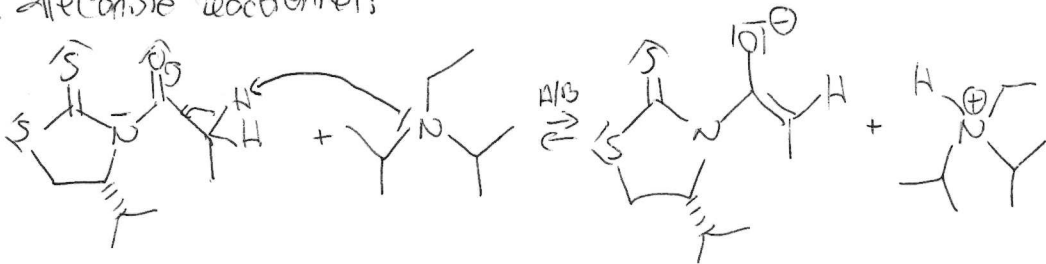


Entraînement 1

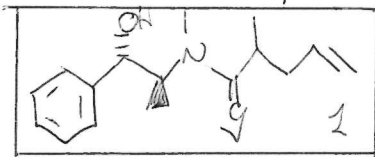
1 La réaction 3 → 4 est une aldolisation.

2 Mécanisme réactionnel:

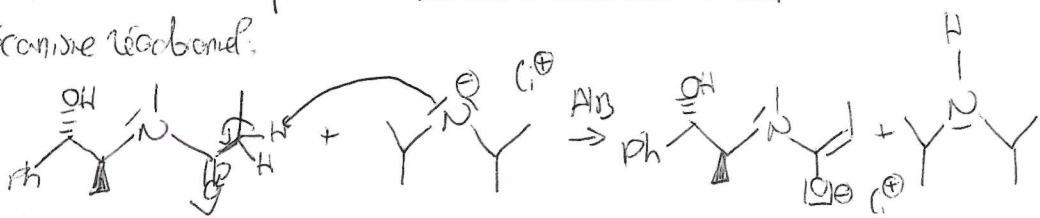


Entraînement 2

1 Structure du composé 1:



Mécanisme réactionnel:



2 Le LDA déprotonne préférentiellement sur l'atome d'oxygène du groupe OH. Le premier équivalent sert donc à cette réaction, et l'hydrolyse acide régénère l'alcool.

3 Le pictogramme de gauche signifie "inflammable", la substance doit donc être manipulée sous sonome pour éviter l'accumulation de vapeurs, et à l'écart de toute source de chaleur.

Le pictogramme de droite signifie "corrosif", la substance est manipulée avec gants et lunettes.

4 La réaction conduisant à 1 peut former plusieurs stéréoisomères.

Si la formation de certains diastéréoisomères est privilégiée, la réaction est dite diastéréosélective. En la présence d'atomes de carbone asymétriques de stéréochimie connue, les groupements voisins induisent la diastéréosélectivité.

5 Structure du composé carbonylé:



6 L'aldolisation managée est facile à mettre en œuvre, et économe.

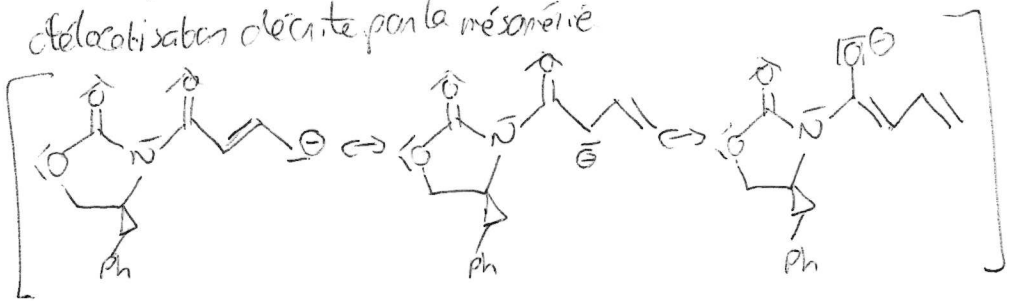
(Soit en quantité catalytique, ou seul étape opératoire). L'aldolisation dirigée est plus délicate à mettre en œuvre, mais elle ne conduit pas aux mélanges observés avec l'aldolisation non dirigée.

La déprotonation sur la sulfonamide doit être régiosélective, en formant seulement l'énolate dit "cinétique".

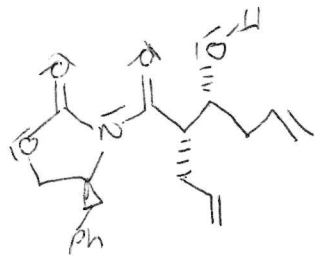
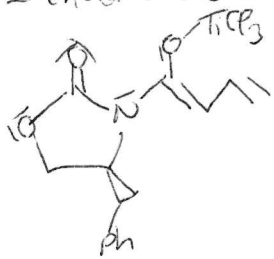
Cela exclut la possibilité d'atteindre un état d'équilibre, donc l'aldolisation dirigée est à privilégier (et 3 est énantiomère...)
 La base à utiliser est alors forte et non nucléophile, comme le LDA.
 Mécanisme réactionnel : voir entièrement 1.

Entièrement 3

1 Les atomes d'hydrogène les plus acides sont ceux que la base conjuguée se lie le plus stable. Ici ce sont les atomes terminaux du fait de la délocalisation décrite par la résonance.

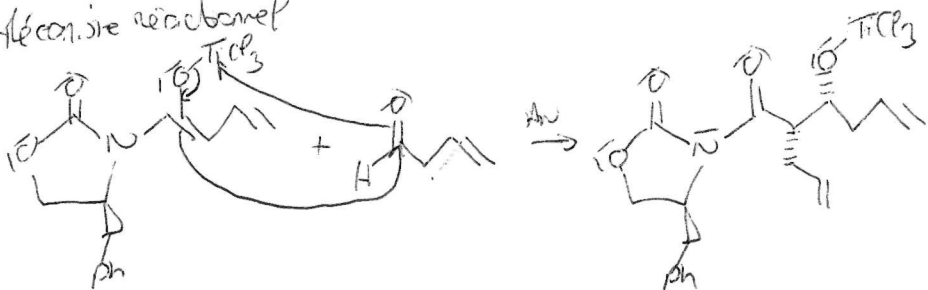


2 L'énolate (12) est donc :

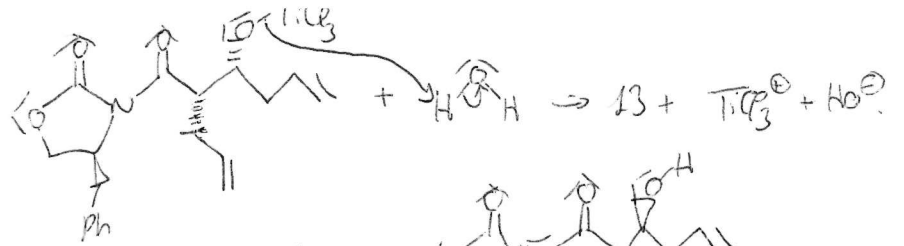


3 L'énantiomère majoritaire 13 est alors :

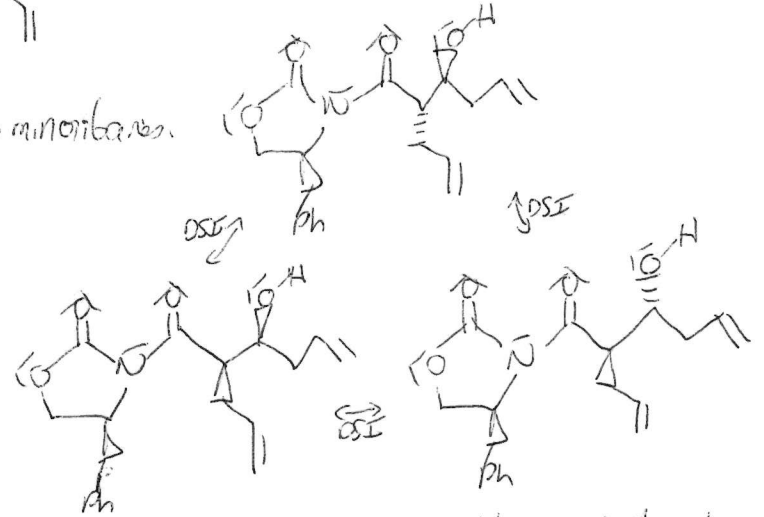
Mécanisme réactionnel :



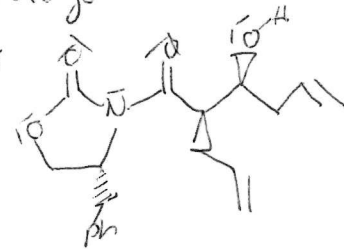
(3)



4 L'énantiomère minoritaire :

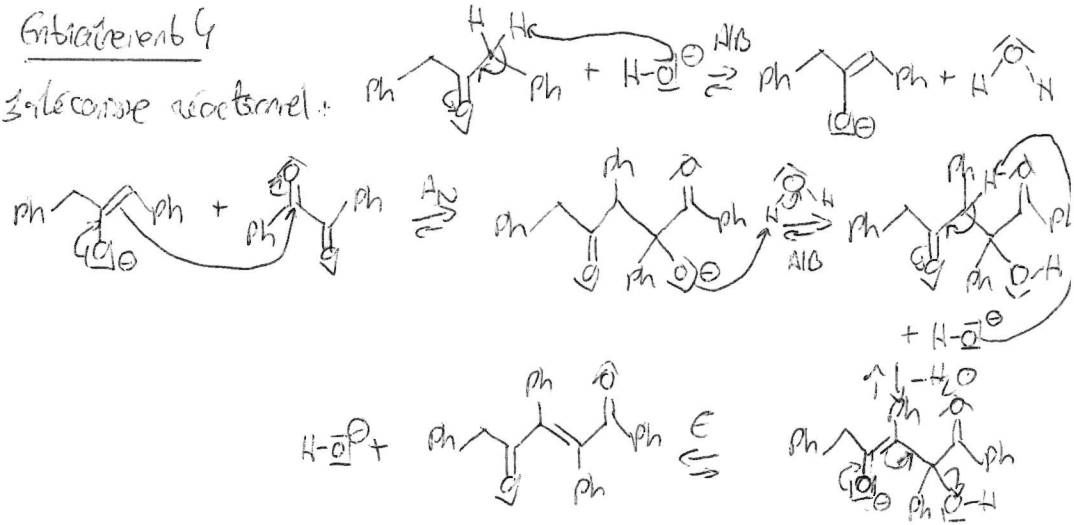


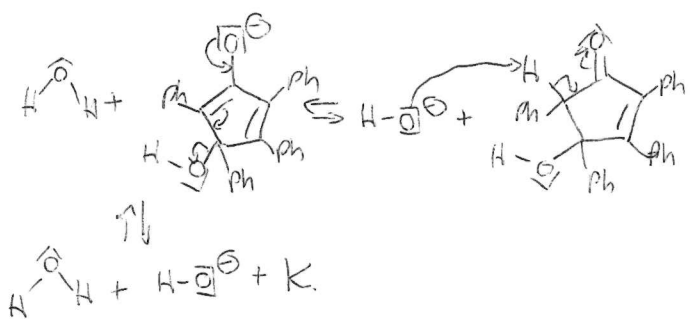
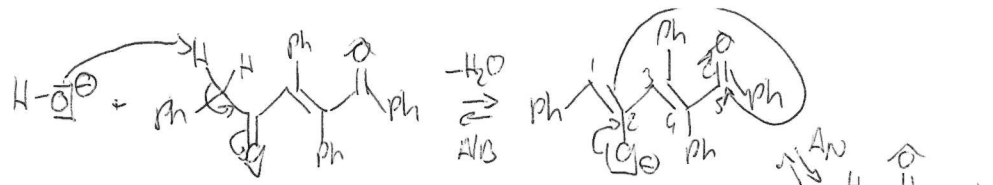
5 Avec l'énantiomère de l'oxyaldol 6, on obtient principalement l'énantiomère des produits



Entièrement 4

Mécanisme réactionnel :





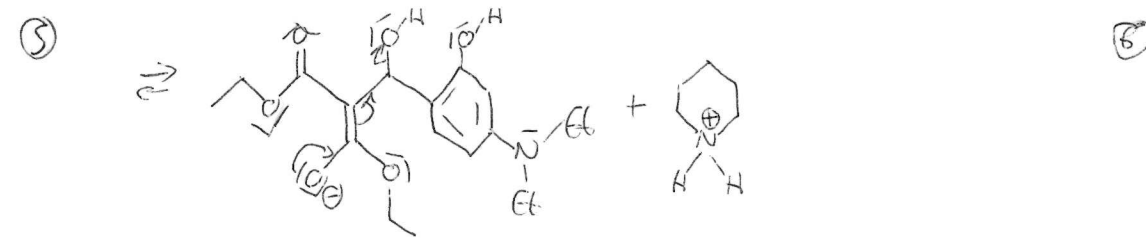
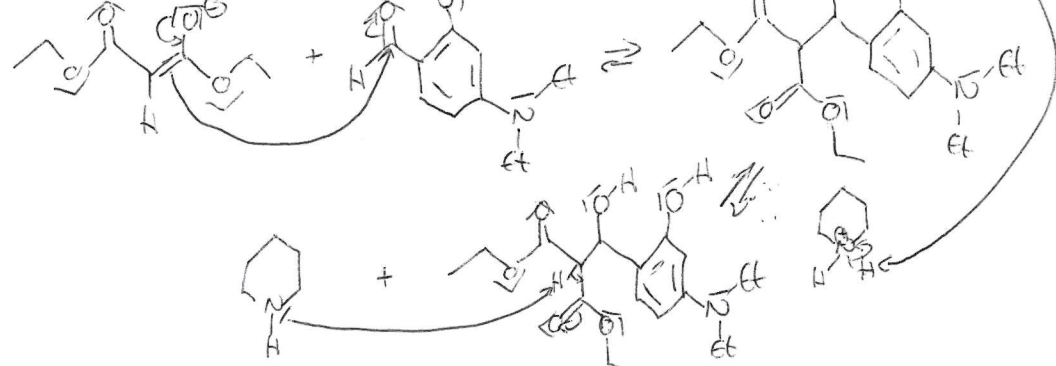
L'existence potentielle d'un grand système conjugué laisse penser que la molécule est plane, mais la gêne stérique entre groupements phényle empêche leur coplanarité.

Exercice 5

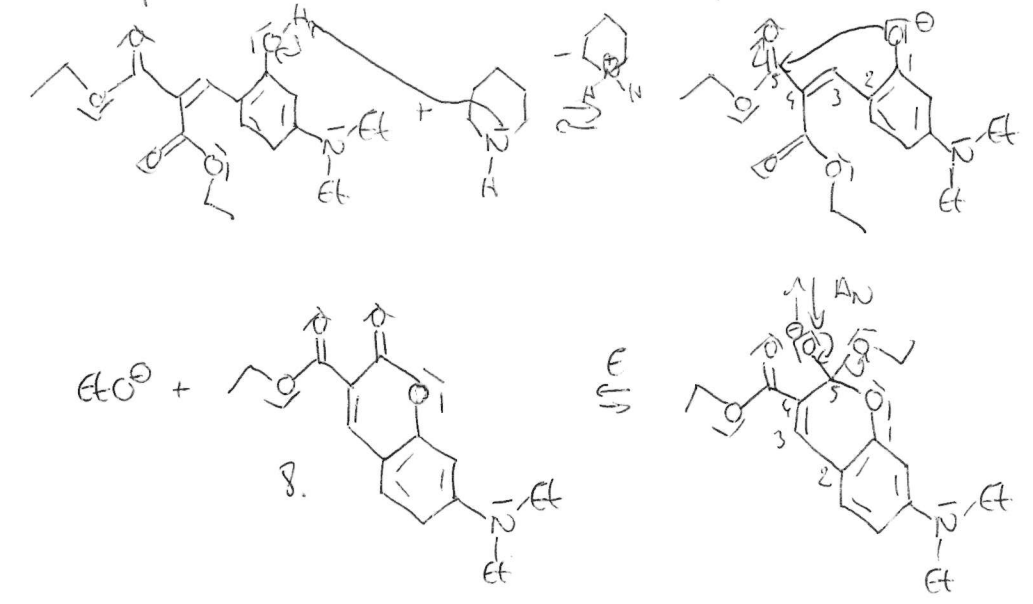
1. Le composé 7 est déprotoné en présence de piperidine :



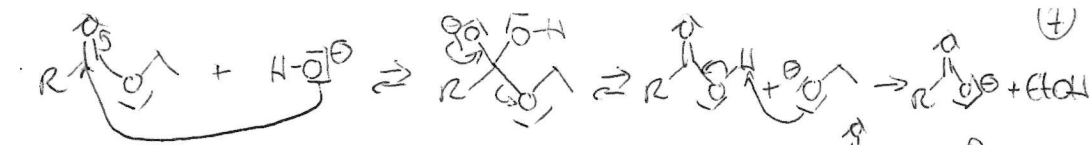
Suite de la réaction:



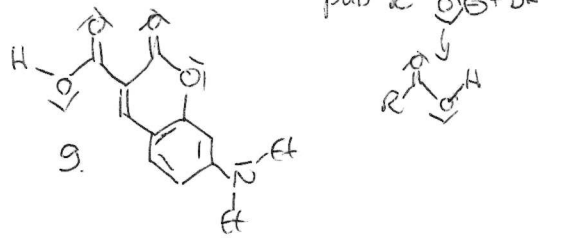
2. Estérification intramoléculaire (= lactonisation)



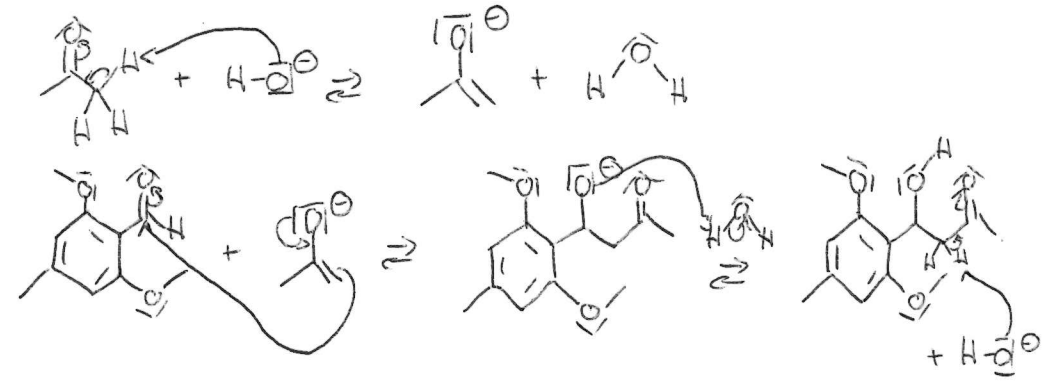
3. Rq: On envisage pour la suite seulement la saponification sur la fonction en dehors du cycle, mais la fonction du cycle peut aussi réagir.
 Rq2: Le composé 9 chauffé en milieu acide subit une réaction appelée décarboxylation, conduisant à la libération de CO_2 .



Structure du composé 9:



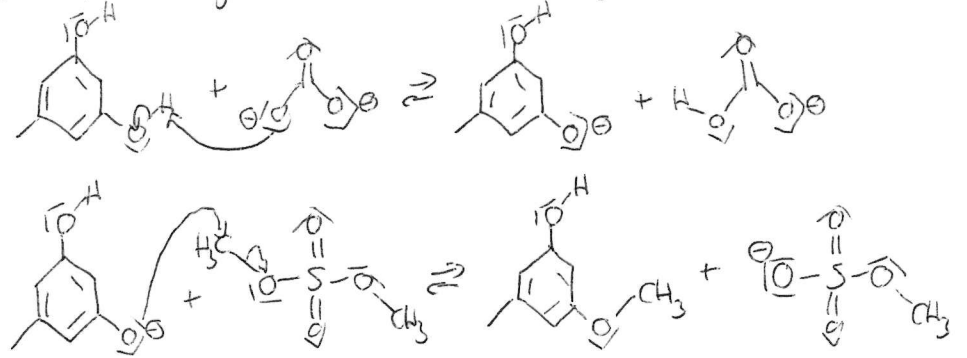
Mécanisme réactionnel:



La réaction dans la dernière étape de la saponification est totale. Le traitement à l'acide chlorhydrique permet d'obtenir l'acide carboxylique (qui précipite dans le milieu ?). Le pH obtenu est inférieur au pKa habituel d'un acide carboxylique (2-5) pour obtenir la forme acide nettement.

Exercice 6

1. Mécanisme de synthèse de Williamson ($K_2CO_3 = base$)

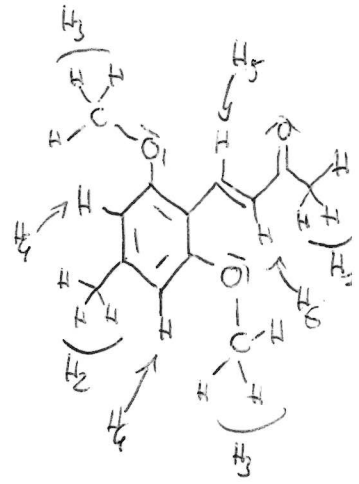


puis une deuxième fois.

2. Analyse du spectre de RMN 1H , détaillée à la question suivante, montre que 11 est le produit de condensation aldolique complète, et pas seulement de l'aldolisation.

3. Analyse du spectre de RMN 1H :

	δ (ppm)	Str. fine	S
H ₁	2,36	CH-C(O)-	3H → -CH ₃
H ₂	2,36	CH-C ₂ CO ₂	3H → -CH ₃
H ₃	3,86	CH-O	6H → 2x-CH ₃
H ₄	6,38	Carom-H	2H → 2x CH
H ₅	7,12	CH=CH	1H
H ₆	7,96	CH=CH	2H

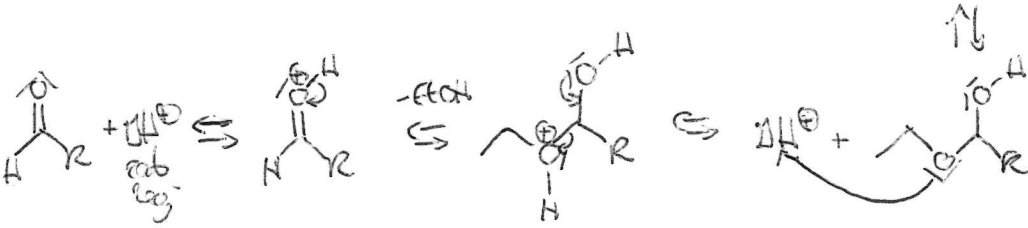
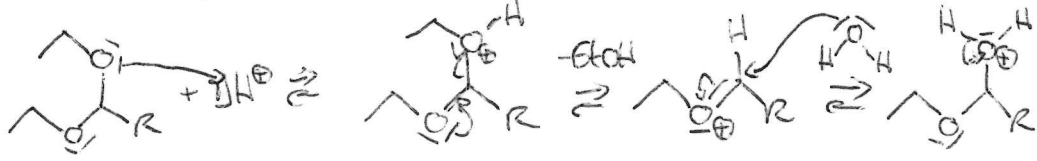


H₆ plus déblindé que H₅ car plus proche C=O ?
 H₅ et H₆ couplés avec une constante J = 16,7 Hz caractéristique d'une disposition La réaction est stéréosélective.

Exercice 7

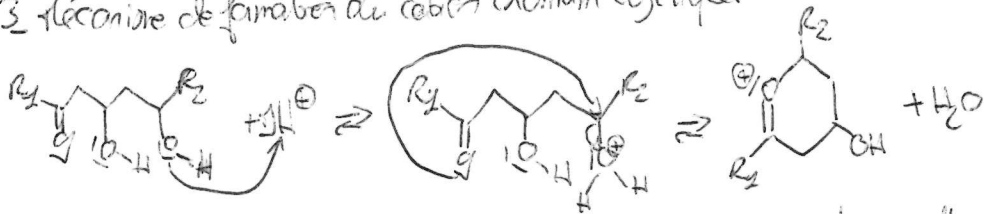
1. Données spectrales : signal RMN 1H à 9,71 ppm → Aldehyde
 bande 521 cm⁻¹ → Double liaison C=O (étiré)

1. Mécanisme d'hydrolyse de l'acétal:



2. L'ionisation de la 3-méthylbutanone est un équilibre ceto-énolique. Le méthanol est le méthanol.

3. Mécanisme de formation du cation oxonium cyclique:



La formation du cation oxonium est favorisée par l'existence d'un système conjugué dans le produit.

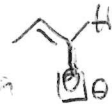
La BV du système mobile, d'énergie -6,2 eV possède un plus grand coefficient sur C₁, qui sera donc le site privilégié d'addition nucléophile des carbides frontaux. Ceci est cohérent avec la position du groupe -OMe dans H₂, qui résulte d'une addition H₂ du méthanol (suite de la pénétration).

4. Formation de l' α -méthyl cinnaldéhyde.

• Addition de l'alcool benzyle en benzaldéhyde



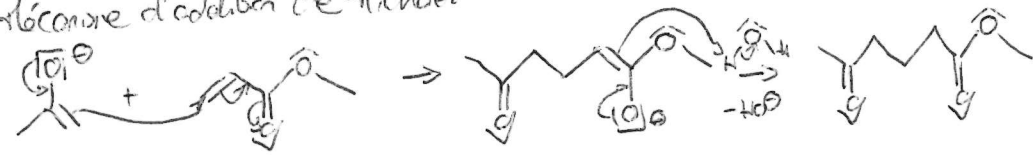
• Condensation aldolique avec l'énolate issu du propanol



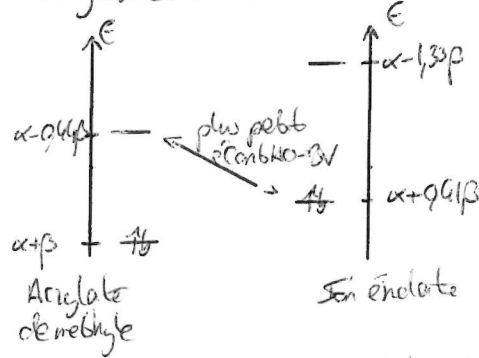
-> LDA, -78°C puis chauffe pour condensation

Entraînement 8

1. Mécanisme d'addition de Michael



Régiosélectivité

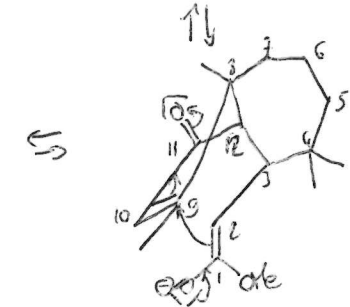
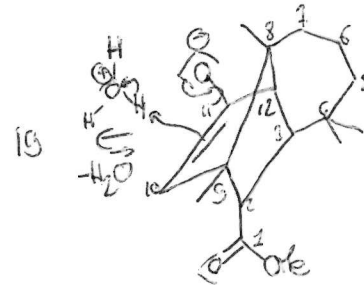
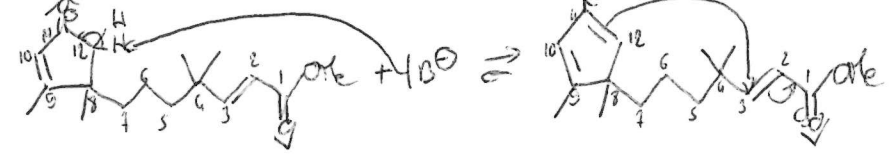


Plus grand coefficient de la HO de l'ion énolate: C3 (0,77)

Plus grand coefficient de la BV de l'acétate de méthyle: C1 (-0,67)

D'où la régiosélectivité observée.

2. L'HMDS est une base, symbolisée B⁻.



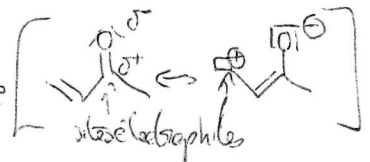
Entraînement 9

1. Structure de la cyclopentanone:



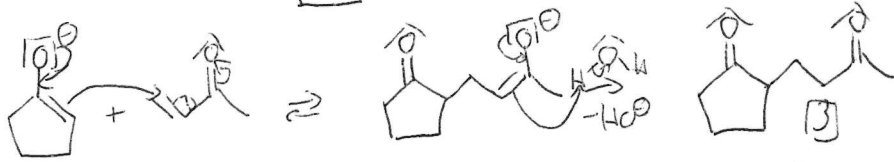
Elongation de bande d'onde 1765 cm⁻¹

2. Formes mésomères de la sub-3-ox-2-one

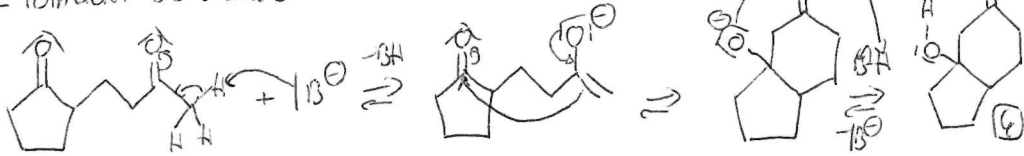


3. La sub-3-en-2-one jouera le rôle d'électrophile donc interagirait par sa BV, d'énergie α -9433. Le plus grand coefficient est porté par C4, qui sera donc le site privilégié.

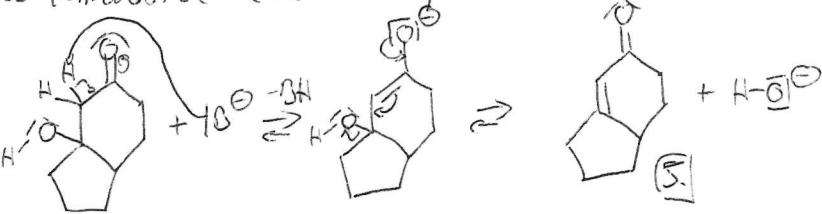
4. Formation de la di.cétone 3:



5. Formation de 4 (aldolisation intramoléculaire, Robinson)



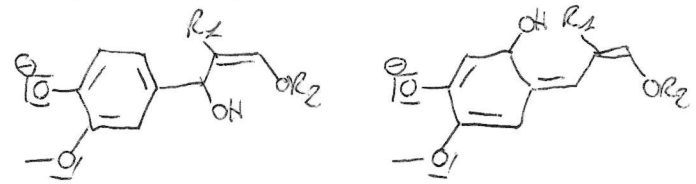
6. Formation de 5 (cyclisation)



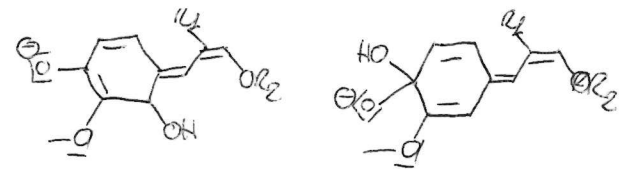
Entraînement 10

1. La transformation 1-2 est une addition nucléophile conjuguée.

2. Autres produits régioisomères possibles



(11)

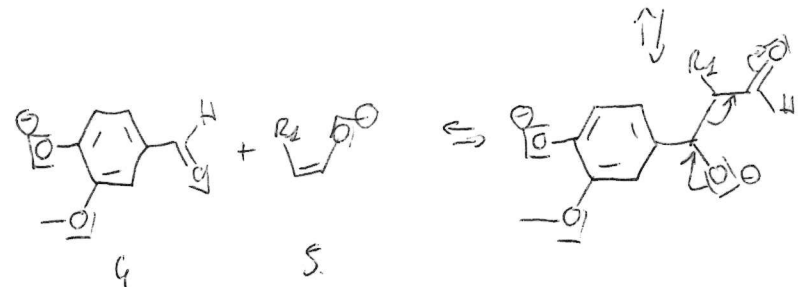
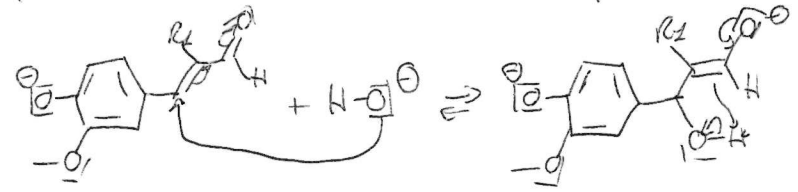


(12)

3. Le composé 2 est un hémiacétal et le composé 3 un aldéhyde (α -amal...)

2-3 est une rétroacétalisation ou hydrolyse d'un hémiacétal.
(Mécanisme avec de l'eau en milieu acide)

4. 3-4 est une rétrocondensation aldolique.



5. Mécanisme de la mise en milieu basique de