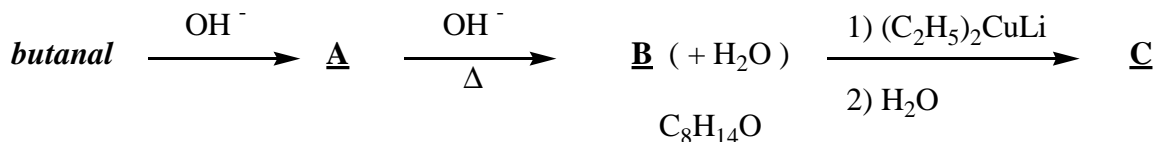
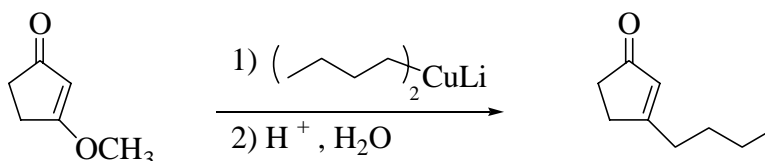


Exercice I : Réactions diverses sur les aldéhydes-cétones et énones

- 1- On considère l'enchaînement réactionnel ci-dessous ; Donner les structures de **A**, **B** et **C**.

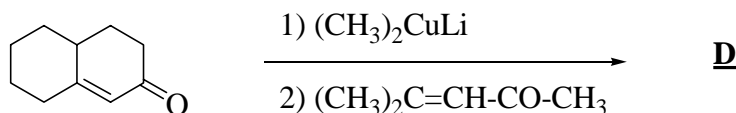


- 2- Interpréter, à l'aide d'un schéma réactionnel la réaction suivante :

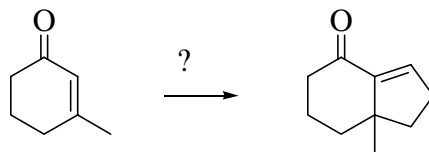


- 3- L'action du bromure de méthylmagnésium, suivie d'hydrolyse sur la cyclohex-2-énone **A** donne deux produits **B** et **C**. **B** présente un pic d'absorption dans l'infrarouge vers 1700 cm^{-1} , **C** décolore une solution de dibrome dans le tétrachlorométhane. Donner les structures de **B** et **C**.

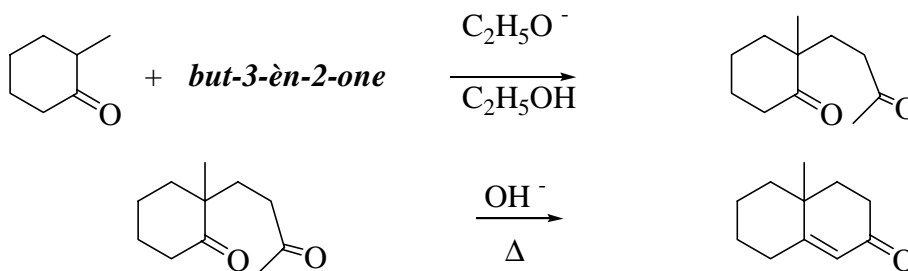
- 4- Donner les résultats des transformations suivantes :



- 5- Comment réaliser (en plusieurs étapes) la transformation. On utilisera pour cette transformation un organométallique à 3 atomes de carbone.

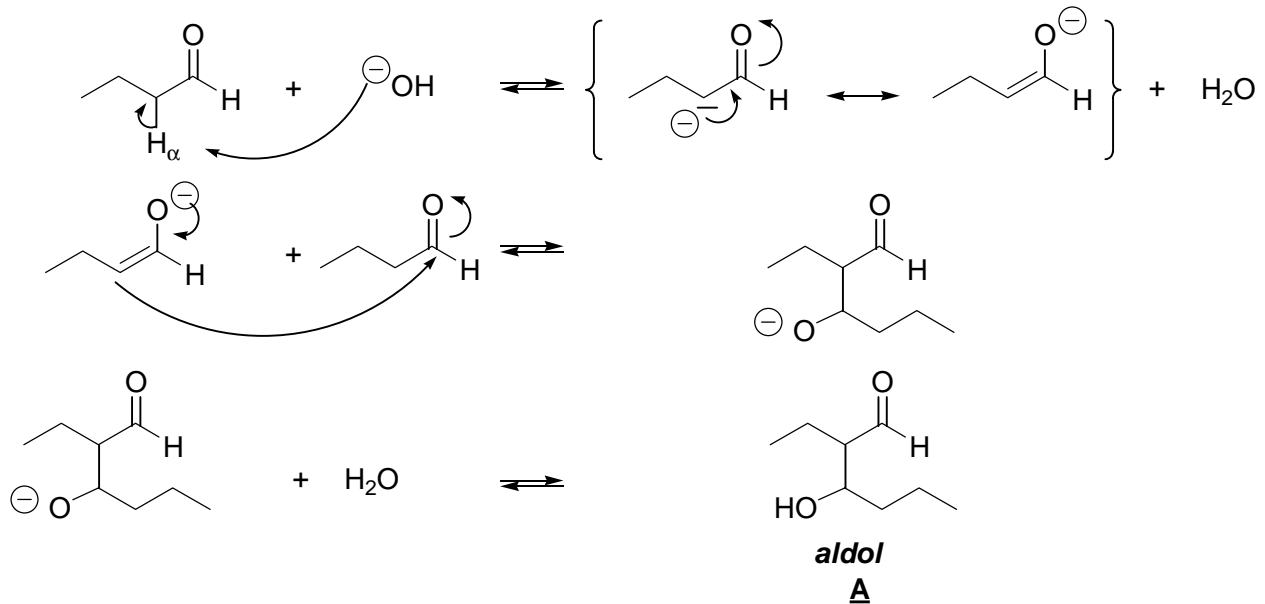


- 6- On considère l'enchaînement réactionnel ci-dessous ; donner le mécanisme des différentes étapes.

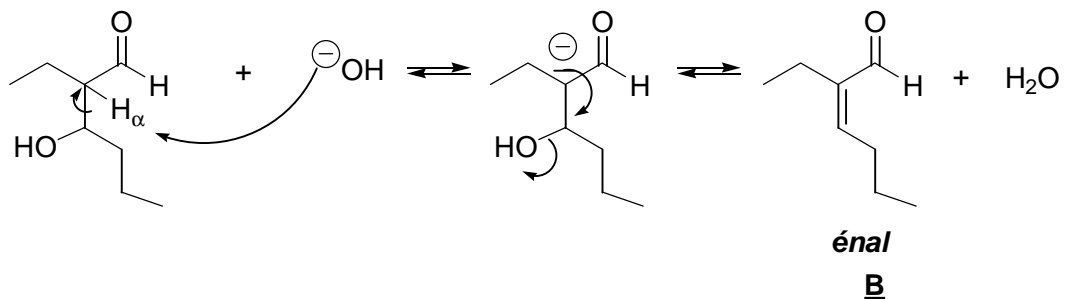


Correction :

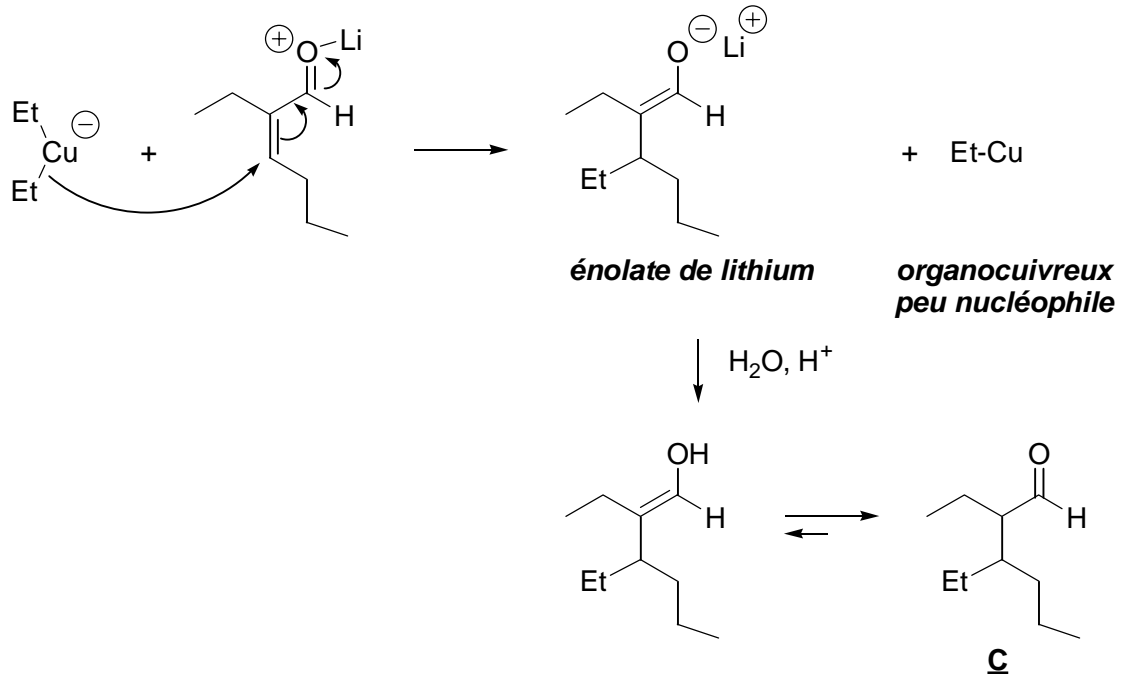
- 1- La première étape est une réaction d'aldolisation du butanal en présence d'ions hydroxydes. Il y a formation d'un aldol selon le mécanisme suivant :


Mécanisme d'aldolisation

En milieu basique, et lors d'un chauffage, il y a élimination d'une molécule d'eau et formation d'un énal, selon le mécanisme suivant :

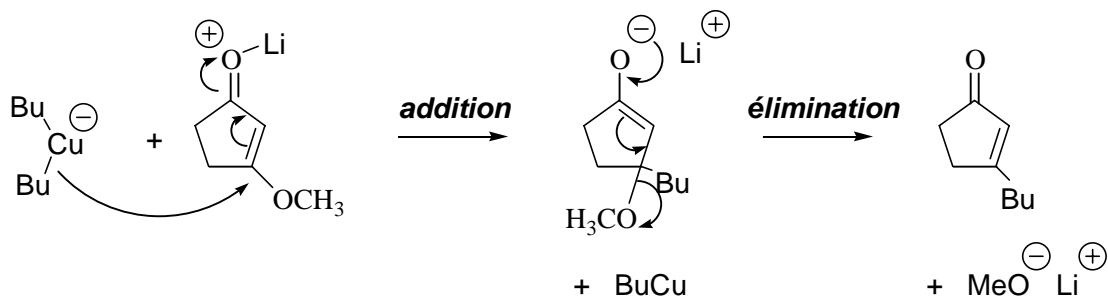

Crotonisation en milieu basique

Cet énal **B** réagit ensuite avec le diéthylcuprate de lithium, selon une réaction d'addition 1,4 essentiellement, pour former après hydrolyse un aldéhyde :



Addition 1,4 d'un organocuprate sur un énal

2- Le dibutylcuprate lithié réagit selon une réaction d'addition 1,4 sur l'énone. L'énolate formé après cette addition, « perd » l'ion méthanolate selon un mécanisme analogue à celui de l'élimination d'une molécule d'eau en milieu basique d'un cétoal-dol (voir ci-dessus) :



L'hydrolyse acide permet alors de former du méthanol (hydrolyse du méthanolate de lithium), éliminé en phase aqueuse.