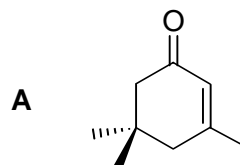


Addition 1,2 et 1,4 sur α,β -énone

L'isophorone est la molécule **A** représentée ci-contre :



- 1- Nommer **A** en utilisant la nomenclature systématique.
- 2- Quel(s) groupement(s) fonctionnel(s) comporte **A** ? **A** est-il chiral ?
- 3-- On prépare une solution de bromure de 1-butylmagnésium.
 - 3a- Décrire le mode opératoire à suivre pour cette opération et représenter le montage nécessaire.
 - 3b- Préciser les réactifs ; le solvant ainsi que les précautions à prendre pour réussir cette préparation.
 - 3c- Faire un schéma du dispositif expérimental. Donner l'équation bilan de la réaction.
- 4- On ajoute ensuite goutte à goutte une solution d'isophorone dans le même solvant (un équivalent par rapport à l'organomagnésien préparé). Après la fin de l'addition, on chauffe au reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 4M ; il se forme initialement un produit organique **B**, non isolé car il conduit dans ces conditions à un mélange de 5 composés isomères, **C**₁ à **C**₅, de formule brute C₁₃H₂₂.
 - 4a- Avec quel dispositif peut-on réaliser une addition goutte à goutte ?
 - 4b- Décrire les opérations à effectuer après l'hydrolyse.
 - 4c- Pourquoi effectuer une hydrolyse acide pour obtenir chacun des composés purs ?
- 5- Représenter le produit de réaction avant hydrolyse acide et préciser le mécanisme de sa formation.
- 6- Donner la structure de **B**, ainsi que la structure de tous les isomères **C**_i. On détaillera la formation de chaque isomère à partir de **B**.
- 7- Un produit **B'**, isomère de **B**, est également formé dans cette réaction, mais il est très minoritaire. Il est caractérisé en spectroscopie IR par une bande d'absorption intense vers 1715 cm⁻¹ caractéristique d'une double liaison C=O

Problème

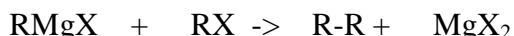
- 7a-** Sur quel autre site électrophile de l'isophorone l'organomagnésien peut-il réagir ? Justifier votre réponse à l'aide d'écriture de formes mésomères.
- 7b-** Représenter **B'**.
- 7c-** Détailler le mécanisme de sa formation. Proposer une explication pour la faible proportion de **B'** obtenue dans le cas de l'isophorone comme substrat.
- 8-** On fait réagir un autre magnésien RMgBr avec l'isophorone **A** dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le bromure de 1-butyilmagnésium. On obtient dans ce cas, après le même traitement que précédemment, uniquement deux hydrocarbures isomères **D1** et **D2**.
Quel est le bromoalcane RBr utilisé ? Représenter les composés **D1** et **D2**.

Correction :

- 1- A est la 5,5-diméthylcyclohex-2-èn-1-one.
- 2- A comporte une fonction carbonyle (cétone) une double liaison C=C (fonction alcène ou éthylénique) un cycle carboné (dérivé du cyclohexane). A n'est pas chiral car il n'y a pas de centre asymétrique.

3a- Il est nécessaire lors de la préparation d'un organomagnésien de prendre les précautions qui suivent :

- atmosphère contrôlée (diazote ou vapeur de solvant telle que celle de l'éthoxyéthane) ;
- milieu anhydre (verrerie séchée à l'étuve, solvant et réactifs anhydres) ;
- la réaction peut être amorcée par du diiode ou du dibromoéthane ou par simple chauffage
- c'est une réaction exothermique (prévoir un réfrigérant à eau et un bain froid pour la stopper au cas où elle s'emballerait) ;
- addition, sur copeaux de Mg, ni trop lente (on observerait un blocage cinétique et donc une accumulation de RX) ni trop rapide (il y a risque d'emballement de la réaction et d'accumulation de RX) de RX placé en solution dans une ampoule de coulée isobare. Il faut éviter la réaction parasite de couplage de **Würitz** :



- le montage comporte : un tricol, une agitation (mécanique éventuelle), un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium empêchant l'humidité de l'air de pénétrer dans le montage et une ampoule de coulée isobare ;
- l'avancement de la réaction est contrôlé par l'exothermicité qui se dégage : on doit être au reflux du solvant si celui-ci est volatil comme l'éthoxyéthane.

3b- On utilise :

- des copeaux de magnésium préalablement passés à l'étuve ;
- du 1-bromobutane
- un solvant basique au sens de Lewis et aprotique (risque de solvolysé de l'organomagnésien) tel que l'éthoxyéthane ou le THF (tétrahydrofurane) :