



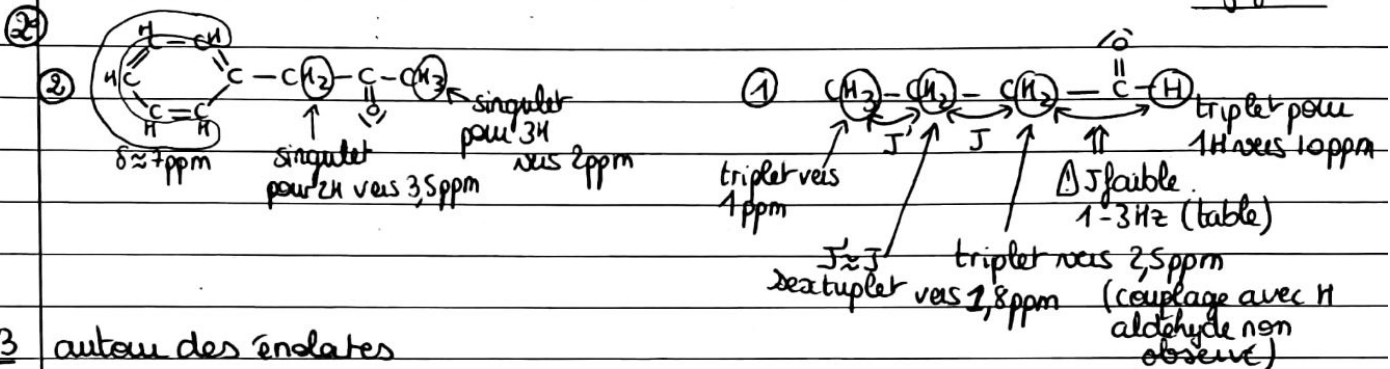
# Correction TD réactivité nucléophile des énolates

## ex 1 nomenclature


- a - 1-phényléthanone    b - 1-phénylméthanal    c - pent-2,4-diéanal  
 d - acide 6-oxohept-3-énoïque    e - 4-hydroxy-3-méthylheptan-2-one  
 f - cyclohexanone

## ex 2 spectroscopie IR-RMN

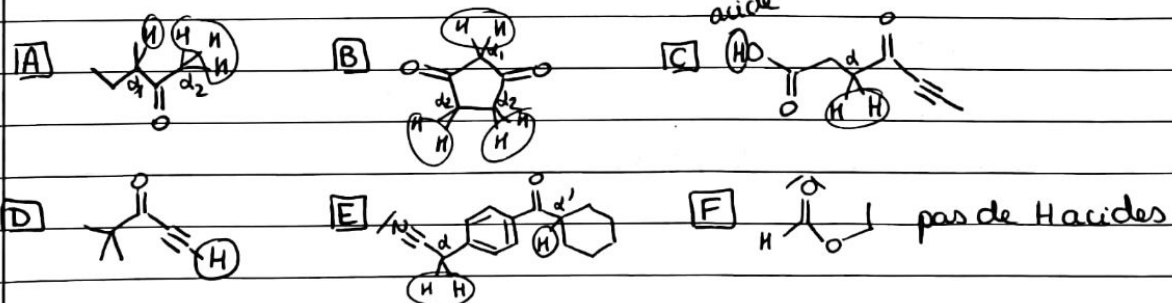
1° ①     ②      $\nu_{C=O}$  plus basse que ① car C=O affaiblie par conjugaison



## ex 3 autour des énolates

- ① non car il ferait une addition sur C=O pour former  $\text{X}^{\text{OH}}$  après hydrolyse.  
 ② oui pas de H sur C $\alpha$   
 ③ non il vaut mieux verser goutte à goutte la cétone dans la base.  
 ④ oui en forme   
 ⑤ non un aldéhyde ne peut être alkylé car l'aldolisation se fait avant même l'ajout de RX  
 ⑥ oui pas condensation aldolique.

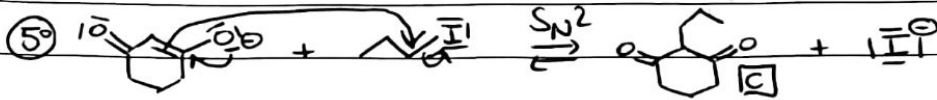
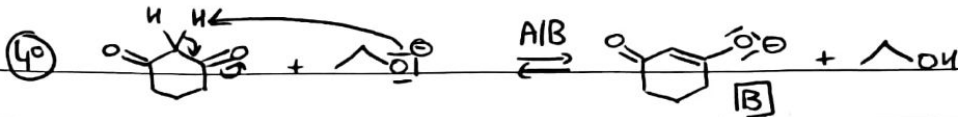
## ex 4



## ex 6: C-alkylation d'une dicétone

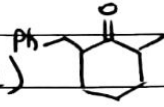
- ① ⊕ avec une base forte  $\text{ROH} + \text{NaH} \rightarrow \text{RO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2(\text{g})$   
⊕ avec un réducteur  $\text{ROH} + \text{Na} \rightarrow \text{RO}^- + \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$   
 ②  $\text{pKa}(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16 \rightarrow$  base forte dans l'eau : réagit totallement avec  $\text{H}_2\text{O}$

③ cyclohexan-1,3-dione    H les ⊕ acides sur C $2$  / un peu ⊖ acides sur C $4$  et C $6$

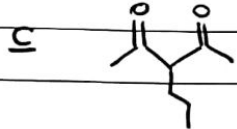
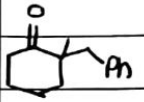


ex7 : C-alkylation d'énolates

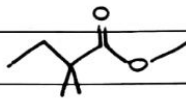
A (Formation de l'énolate cinétique)



B (Formation de l'énolate thermo)



D

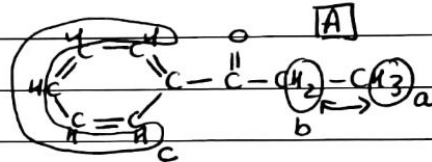


(polyalkylation)

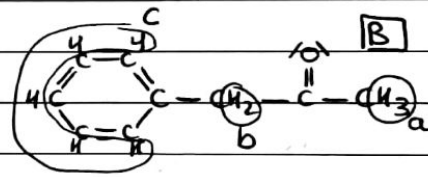
ex8: régiosélectivité et C-alkylation

1°  $C_9H_{10}O$  mins =  $\frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5 \rightarrow$  phényl??

$\delta$ (ppm)	int.	mult.	nb de H couplés	attribution
1,2	3H	t	2H	a
3	2H	q	3H	b
7,7	5H	m.	?	c $\rightarrow$ Ph

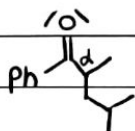


$\delta$ (ppm)	int.	mult.	nb de H couplés	attribution
2	3H	$\Delta$	0	a
3,5	2H	$\Delta$	0	b
7,1	5H	m.	?	c

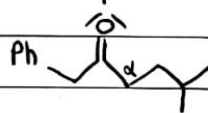


2° A1 et B1 Formés à partir de l'énolate cinétique (le  $\ominus$  encombré)

A1



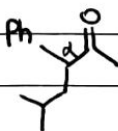
B1



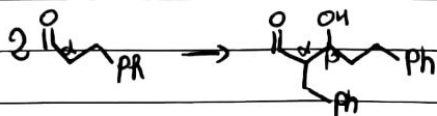
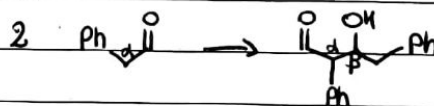
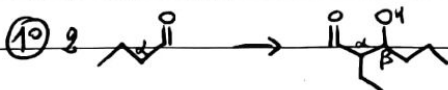
A2 et B2 Formés à partir de l'énolate thermodynamique (le  $\ominus$  stable)

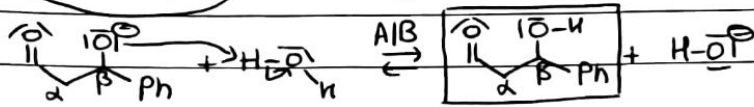
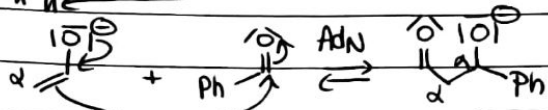
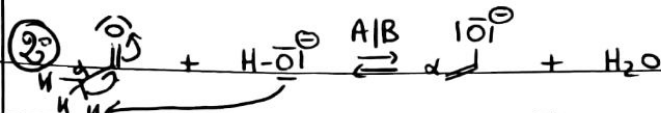
A2=A1

B2



exo aldolisation - cétoalimisation - cétonisation



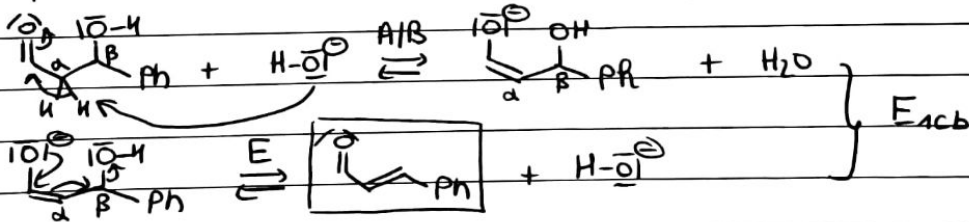


autre produit possible CC(O)C(=O)C1=CC=CC=C1 (aldolisation simple de l'acétal) (aldolisation simple de l'acétal)

③° peu obtenir le produit d'aldolisation croisée

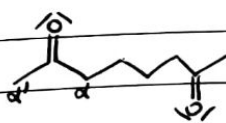
- 1) ajouter CC(=O)O goutte à goutte dans LDA pour former l'énolate CC(=O)[O-] sans réaliser l'aldolisation simple.
- 2) introduire l'aldéhyde non énolisable CC(=O)O
- 3) hydrolyse acide.

④° par aldolisation croisée, on obtient CC(O)C(=O)C1=CC=CC=C1 cf ②°

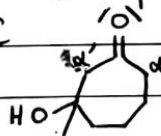


⑤° IR : bande à 1690 cm<sup>-1</sup> ⇒ C=O    bande à 1620 cm<sup>-1</sup> ⇒ C=C

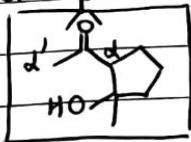
↳ formation d'une α-énone par condensation aldolique



⊕ si déprotonation sur C<sub>α'</sub>-H puis addition sur C=O, on formerait un cycle à 7 C



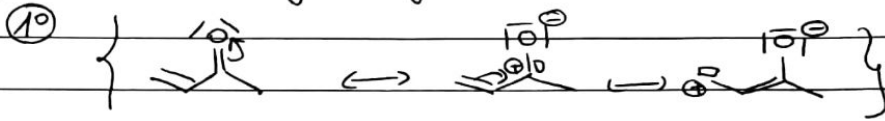
⊕ si déprotonation sur C<sub>α</sub>-H puis addition sur C=O, on formerait un cycle à 5 C



⇒ cycle à 5 ou 6 C ⊕ stables

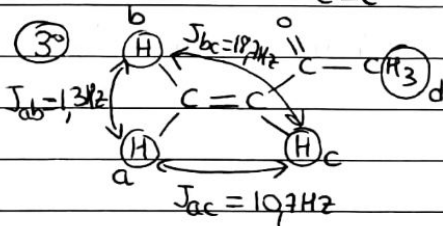
(ou à l'occasion de l'hémiacétalisation des sucres  
↳ cycles à 5 ou 6 atomes favorisés)

ex 12: action d'un organomagnésien sur le buténone.



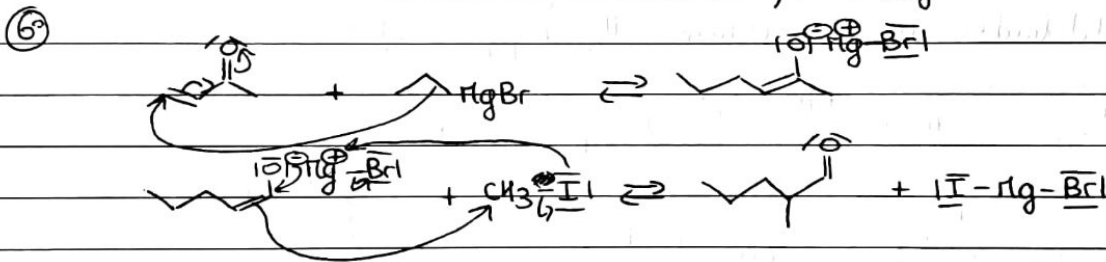
liaison C=O partiellement simple donc  $\ominus$  courte que C=O  
 liaison C=C " " " " " " " " C=C

② bande IR C=O cétone  $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  mais  $\sigma$  faible du fait de la conjugaison  
 C=C  $1620 - 1690 \text{ cm}^{-1}$



④ HO  $\rightarrow$  ord  $^{\circ}3$   
 BV  $\rightarrow$  ord  $^{\circ}4$

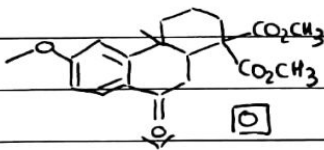
⑤ organomagnésien nucléophile donc A réagit par son orbitale BV  $\rightarrow$   $\ominus$  développée sur C1 addition 1,4 de R1GX sur but-3-en-2-one



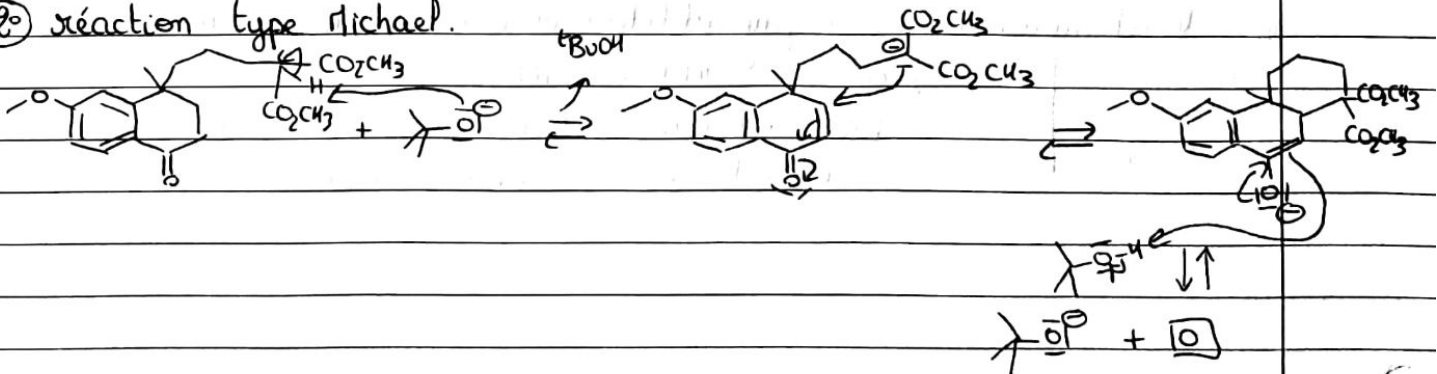
ex 14: Formation d'un squelette tricyclique

① bandes IR :  $1735 \text{ cm}^{-1}$  C=O ester  
 $1695 \text{ cm}^{-1}$  C=O cétone

RMN : plus de signaux entre 400 et 675 ppm  $\rightarrow$  C=C disparaît.



② réaction type Michael.



ex16 Nitrosynthèse

