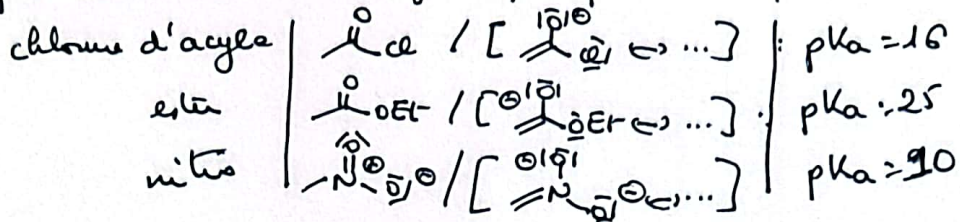


II.2.c. Acidité en α d'un groupe $-M$

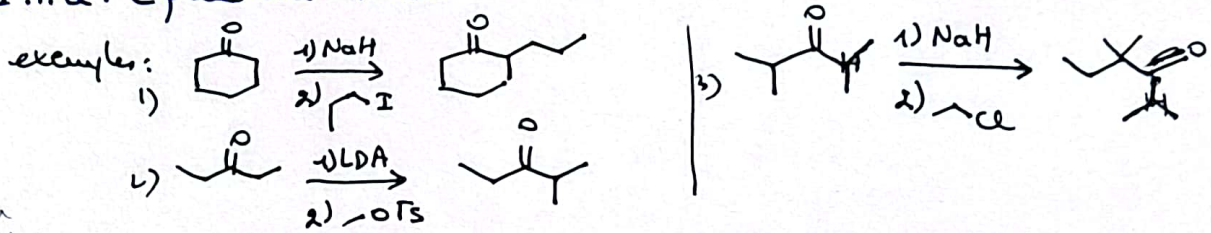
H en α de $C=O$ acide car base conjuguée stabilisée par mésomérie. Ceci grâce à effet $-M$ de $C=O \Rightarrow$ ceci est vrai pour d'autres composés que cétones ou aldéhydes. Quelques exemples:



III Réactions des cétones et aldéhydes enolisables

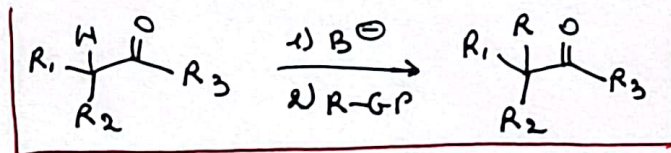
III.1. Alkylation en α

III.1.a. Équation-bilan



Rp: tiré d'un
sur aldéhydes,
ou sous
après
pourquoi

généralisation:

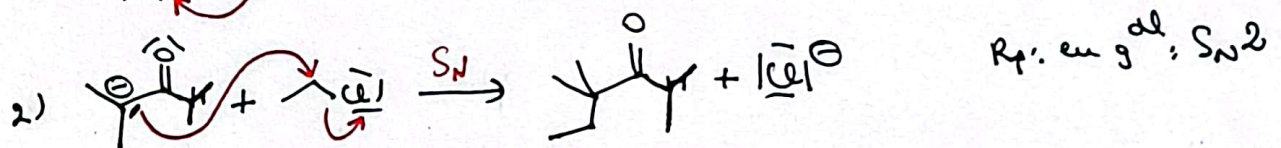
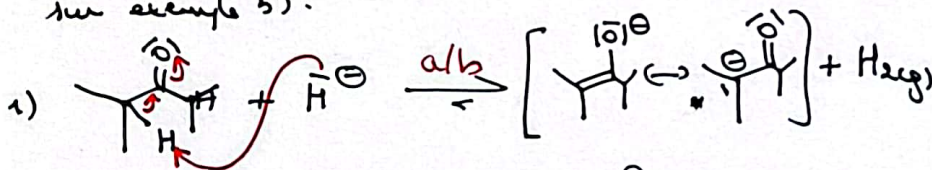


$\text{B}^\ominus$: base forte
 GP : groupe partant

- création d'une liaison C-C, avec ajout d'un groupe alkyle R sur C en α de $C=O \Rightarrow$ **alkylation en α**
- réaction successive: en g^{al} , on attend fin de 1) pour ajouter R-GP.

III.1.b. Mécanisme réactionnel

sur exemple 3).



Rp: en g^{al} ; $\text{S}_\text{N}2$

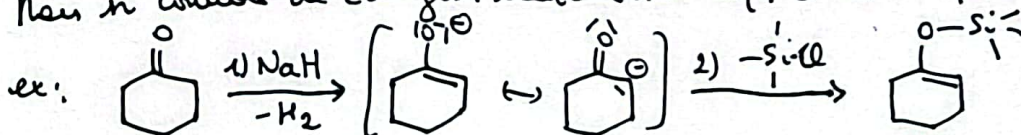
III.1.c. Régiosélectivité: compétition entre O- et C-alkylation

On a m: 2 sites up: C et O.

Si contrôle frontalier: meilleur site up: C (cf II.2.a) $\Rightarrow$ on observe **C-alkylation**

(Rp: id pour contrôle HOMO).

Mais si contrôle de charges: meilleur site up: O $\Rightarrow$ on peut avoir **O-alkylation**



éther vinylique (silylé)

L'orientation dépend de 2 facteurs (solvant, dérivé histogène)

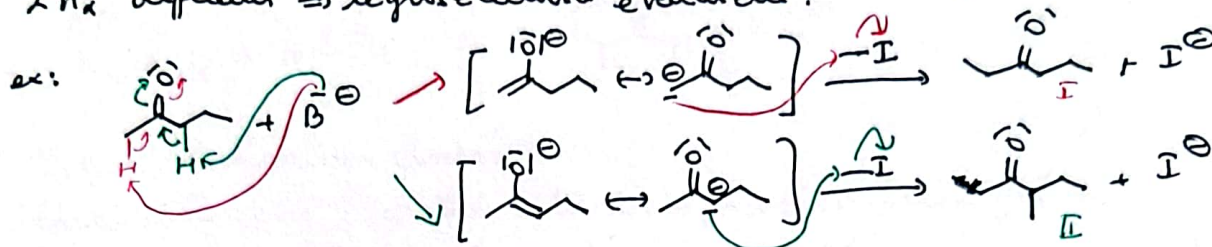
À retenir: en gal: C-alkylation $\rightarrow$ celle considérée par défaut

si il faut envisager O-alkylation $\Rightarrow$ des indices de l'énone

III.1.d. Régiosélectivité: compétition entre 2 C α

Rp: pas sûr que ce soit à faire, prop. pas explicite $\Rightarrow$ j'en parle au cas où.

Pour C-alkylation d'une cétone: il ya 2 C en α de C=O $\Rightarrow$ potentiellement 2 H α différents $\Rightarrow$ régiosélectivité éventuelle:



Dépend de 2 facteurs: nature de la base, contrôle cin/thermo.

ex: LDA: base encombrée $\rightarrow$ maj: énolate le $\ominus$ encombré $\rightarrow$ I maj

NaH: base peu encombrée $\rightarrow$ maj: énolate le $\oplus$ substitué $\rightarrow$ II maj

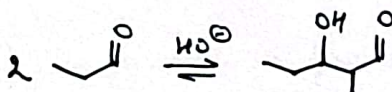
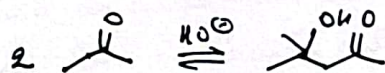
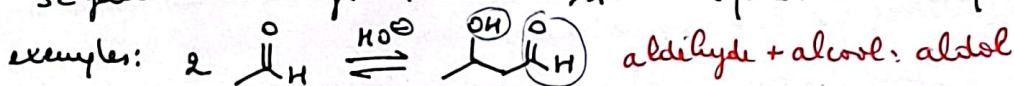
la course: pas à savoir par cœur qui donne quoi. Si 2 produits possibles $\Rightarrow$ chercher des indicateurs dans l'énone.

III.2. Aldolisation

III.2.a. Équation Inter

réaction d'un aldéhyde / d'une cétone sur lui/elle-même.

Se fait en catalyse soit acide, soit basique. Ici: uniquement basique.



- Rp: en tte rigueur, à partir de cétone: - on forme cétol
- on parle de cétolisation

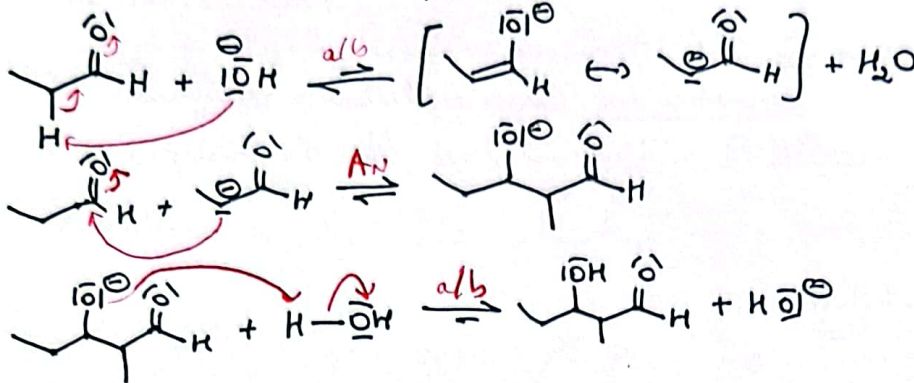
mais par abus de langage, souvent appelée aldolisation aussi (c'est à confondre cétolisation / cétalisation)

- Réaction ^{équilibrée} réversible: $\rightarrow$: aldolisation
 $\leftarrow$: rétro-aldolisation

- aldolisation: favorisée des sens direct; conséquence: compétition avec alkylation en α $\Rightarrow$ raison pour laquelle pas d'alkylation en α
- cétolisation: favorisée des sens indirect (std $\sim 6\%$). $\Rightarrow$ pour déplacer équi ds sens direct: éliminer produit au fur et à mesure de sa formation
 $\rightarrow$ Soxhlet
 $\rightarrow$ réaction suivante in situ: cf plus loin.

III.2.b. Mécanisme réactionnel

Étudié en milieu basique; illustré sur exemple 3.



à noter:

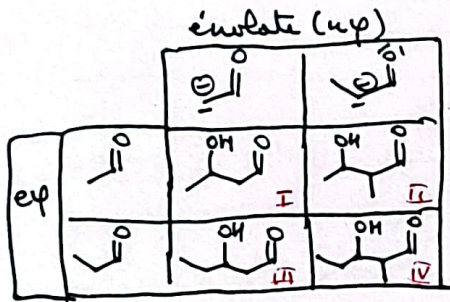
- Acide $\neq$ H^+
- ne pas oublier H_2O de 1)
- $\Rightarrow$ à utiliser ds 3)
- comment avec les 2 pH
- $\rightarrow$ 1: énolate $\rightarrow$ up
- $\rightarrow$ 2: ep

III.2.c. Aldolisation croisée

Aldolisation croisée: réaction entre 2 composés carbonyles différents.

- Problème: on peut (en gal) obtenir 4 produits différents si on met ensemble les 2 composés et la base.

ex: On introduit CH_3COCH_3 et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ et une base. On peut alors obtenir:



Si on en veut un spécifiquement, comment faire?

- $\rightarrow$ dans certains cas on peut "réduire" le pb:
 - si l'un des 2 n'est pas énoalisable $\rightarrow$ 1 seul up possible, 2 produits seulement
 - si on a un aldéhyde et une cétone: produit mixé;
 - celui issu de réaction entre énolate de la cétone ($\oplus$ stable)
 - aldéhyde (meilleure ep)

- en général, pour favoriser la formation d'un seul produit (ex: II):

$\rightarrow$ utiliser une base forte ($\oplus$ forte pue HO^-) pour former complètement énolate

$\rightarrow$ lorsque énolate formé, ajouter le ep .

pour former II: * dans ballon; la base (NaH , LDA)

* on ajoute petit à petit CH_3COCH_3 : on fait $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2^- \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCH}_3} \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

(dans cet ordre-là pour empêcher réaction de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2^-$ sur $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{III}$).

* seulement pdt tout CH_3COCH_3 a réagi: on ajoute petit à petit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

$\rightarrow$ on forme

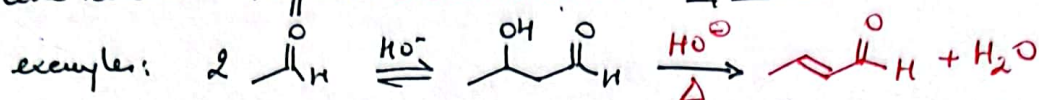
* finir par hydrolyse acide pour former

III.2.d. Cotonisation

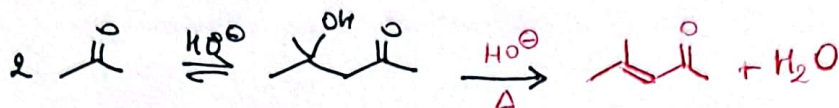
aldolisation peut être suivie d'une déshydratation intramoléculaire. Pour cela il faut:

- que l'aldéhyde/cétone initial(e) soit ex évolisable.
- chauffage + catalyse acide ou basique

Cette réaction s'appelle cotonisation. Exemple



but-2-énal = "cotonaldehyde"



Réaction sous contrôle thermos $\rightarrow$ on obtient moy. l'alcène le $\oplus$ stable

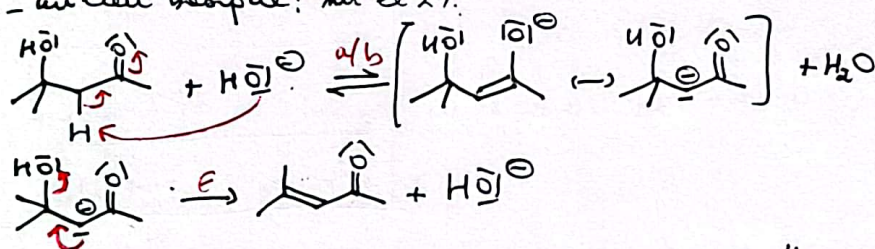
$\rightarrow$ régiosélectivité: alcène conjugué avec $\text{C}=\text{O}$; $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

$\rightarrow$ stéréosélectivité: alcène E (si possible).

• Mécanismes réactionnels

- milieu acide: déshydratation classique

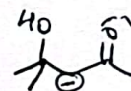
- milieu basique: m. ex 2).



Rq: HO^- peut aussi déprotoner $-\text{OH} \rightarrow$ début rétro-aldolisation

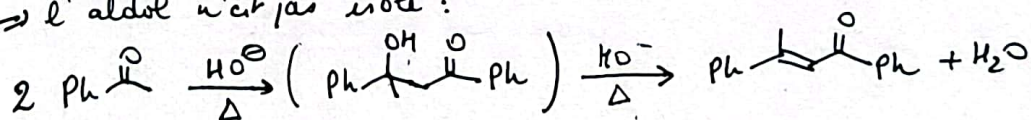
Mécanisme appelé E1_{CB} :

- E1 car en 2 actes élémentaires
- CB car passage par base conjuguée carbanion



$\triangle$ n'est possible uniquement pour cotonisation, pas pour n'importe quelle déshydratation. Ne marche pas parce qu'on forme un évolute.

- Rq: Si aldolisation déjà réalisée en milieu basique + chauffage $\Rightarrow$ cotonisation se fait in situ de la poche (cf III.2.a. éliminer α,β)
- $\Rightarrow$ l'aldol n'est pas isolé:



l'ensemble aldolisation + cotonisation s'appelle condensation aldolique.

III.3. Addition de Michael

Réaction entre un ion évolute et cétone / aldéhyde saturé

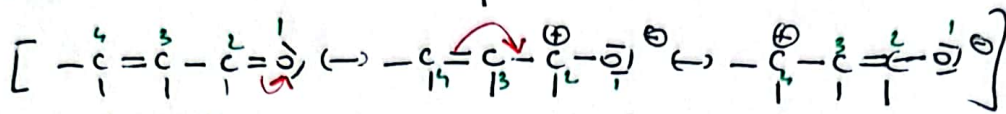
$\rightarrow$ d'abord: étude de ces derniers

III.3.A. Structure et réactivité

aldéhyde / aldéhyde insaturé. insat. $\beta \alpha$ $-C=C-C=O$

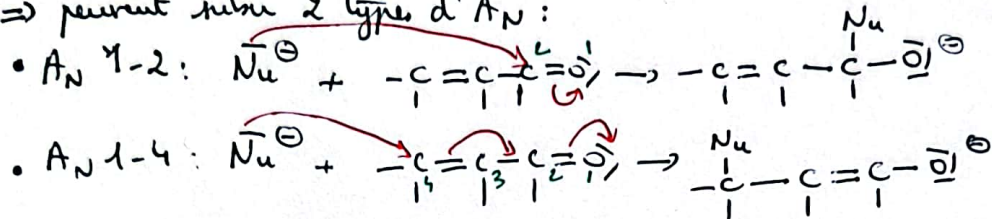
$\Rightarrow$ appelés $\oplus$ précisément : aldéhyde / ald. α, β -insaturés
• α -énone / α -énal

Plus en évidence des sites exp:



Nomenclature conventionnelle pour désigner les sites exp: 2 sites exp: C_2 et C_4

$\Rightarrow$ peuvent subir 2 types d' A_N :



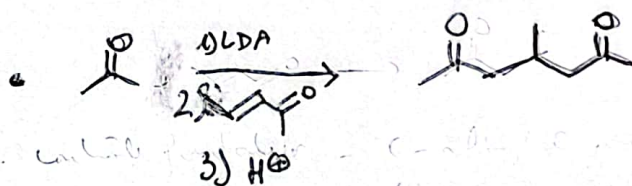
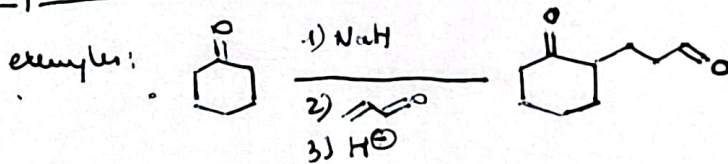
(ensuite : évolution alcoolate / énolate par hydrolyse ou autre).

$\Rightarrow$ régiosélectivité possible.

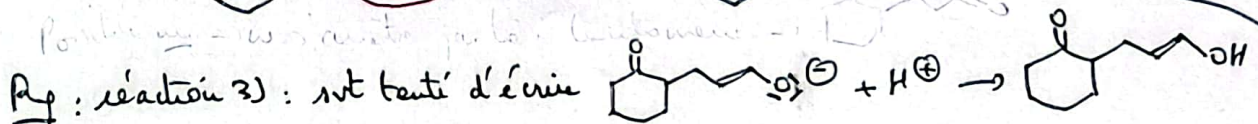
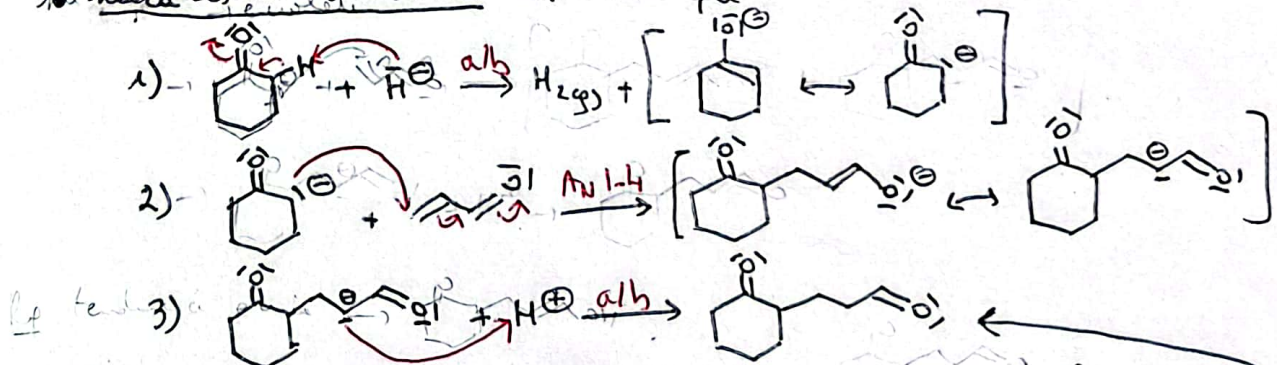
- Si contrôle frontalier $\Rightarrow$ regarde meilleur site exp sur BV $\Rightarrow C_4$
 $\Rightarrow$ addition 1-4 (illustrée avec Orbinol propenal)
- Si contrôle de charges $\Rightarrow$ regarde site avec $\oplus$ qui $\delta^+ \Rightarrow C_2 \Rightarrow$ addition 1-2

III.3.B. Réaction de Michael

• équation-bilan



1. mécanisme réactionnel : sur exemple 1



Possible aussi : formation énol peu stable $\Rightarrow$ ne s'arrête pas là : par tautomérisation