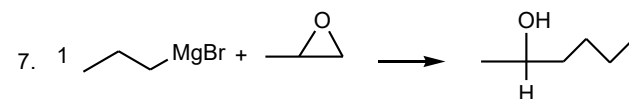
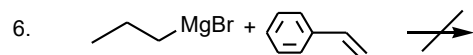
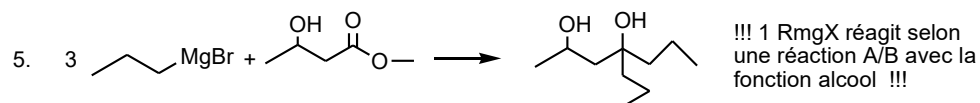
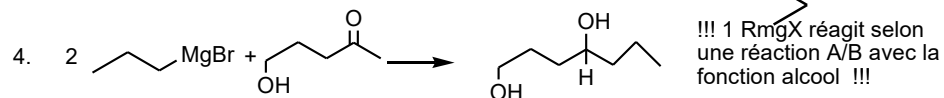
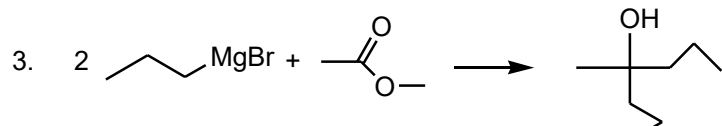
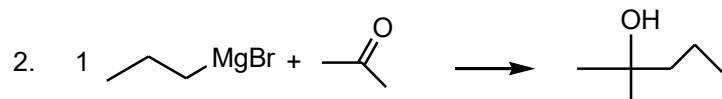
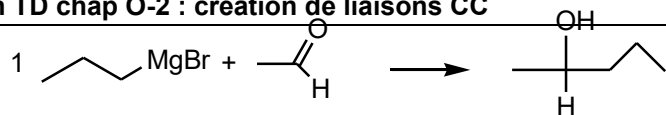
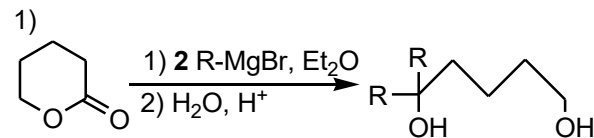


Correction TD chap O-2 : création de liaisons CC

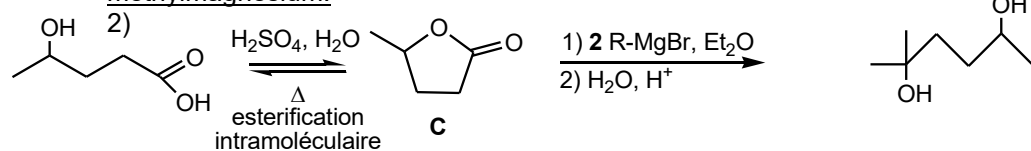
Ex 1 :



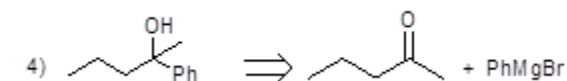
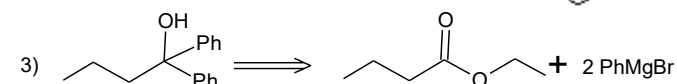
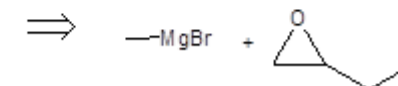
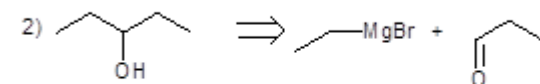
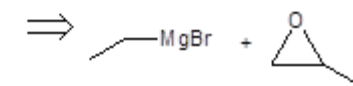
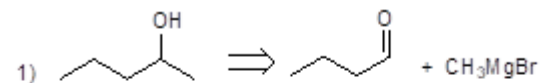
Ex 2 :



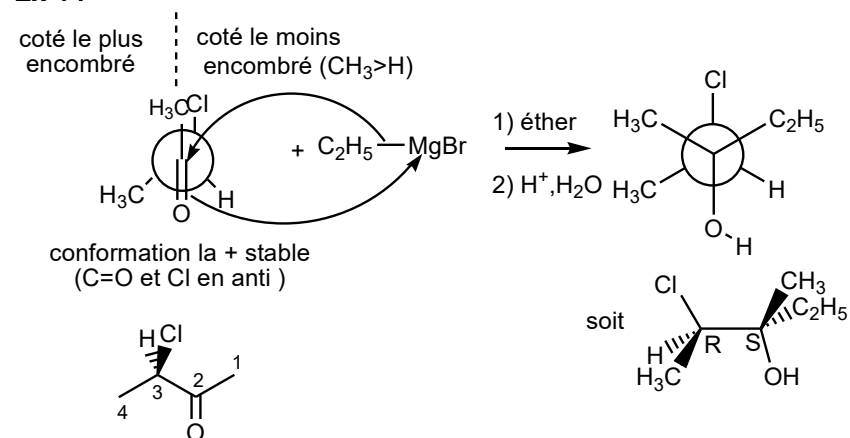
Par identification $\text{R}=\text{CH}_3$, l'organomagnésien est donc le bromure de méthylmagnésium.



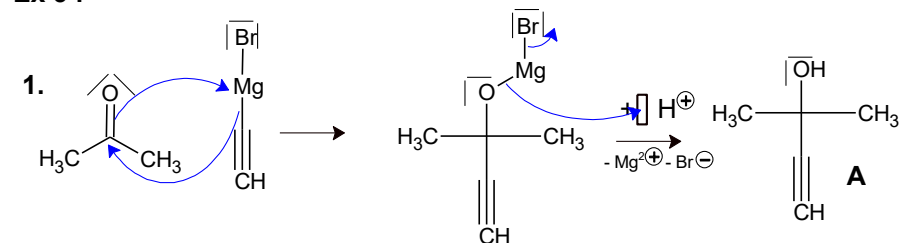
Ex 3



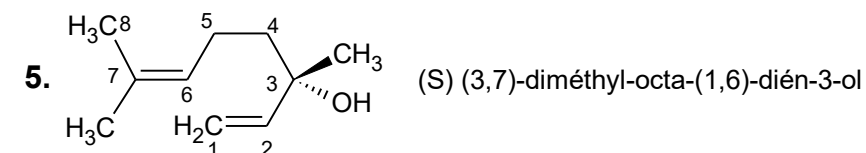
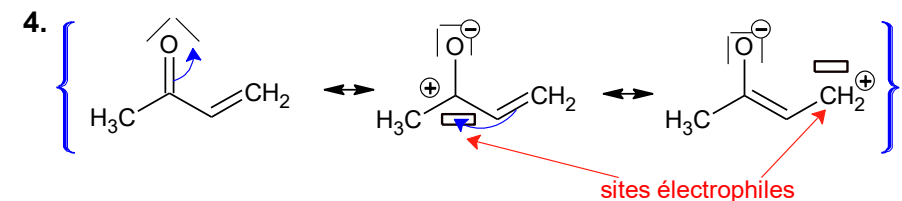
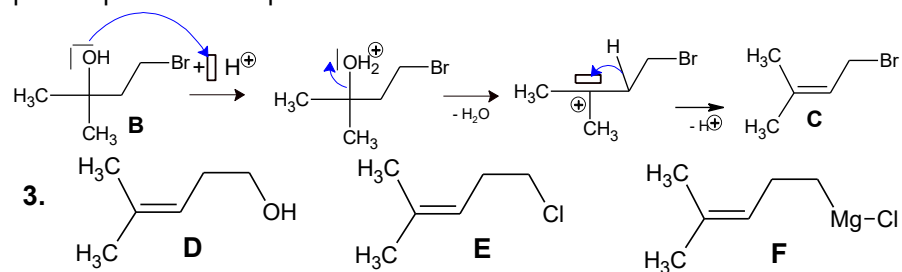
Ex 4 :



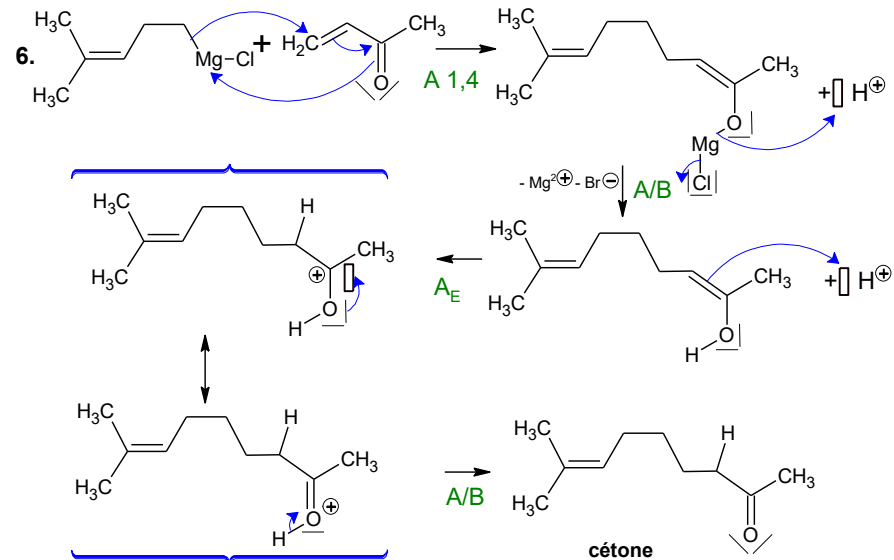
Ex 5 :



2. $\Delta \Rightarrow$ élimination. Ici on est en milieu acide ce n'est donc pas la force de la base qui décide du type de mécanisme, mais le 2nd critère : la stabilité du C⁺ qui est tertiaire $\Rightarrow$ le mécanisme est une E1.
HO⁻ étant un mauvais nucléofuge, il est nécessaire de faire une activation protonique en 1^{ère} étape.



L'A_N de l'organomagnésien étant équiprobable des 2 cotés du plan de la fonction cétone, la réaction est non stéréosélective.



7.a. cf. cours

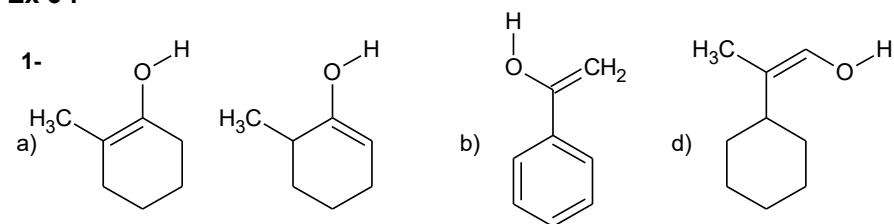
7.b. Les RMgX acétyléniques sont obtenus par réaction A/B entre un RMgX et un alcyne vrai : $\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{CH}_3\text{-MgBr} \rightarrow \text{H-C}\equiv\text{C-Mg-Br} + \text{CH}_4$

7.c. Le solvant doit être :

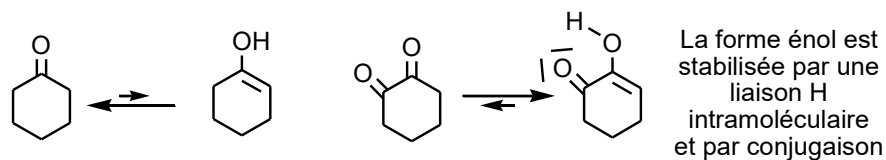
- **Polaire** pour stabiliser les espèces polaires
- **Aprotique** car les RMgX sont des bases très fortes
- **Basique de Lewis** pour stabiliser les R-Mg-X qui sont des acides de Lewis

On choisit donc des **éthers oxydes** comme éthoxyéthane ou le THF.

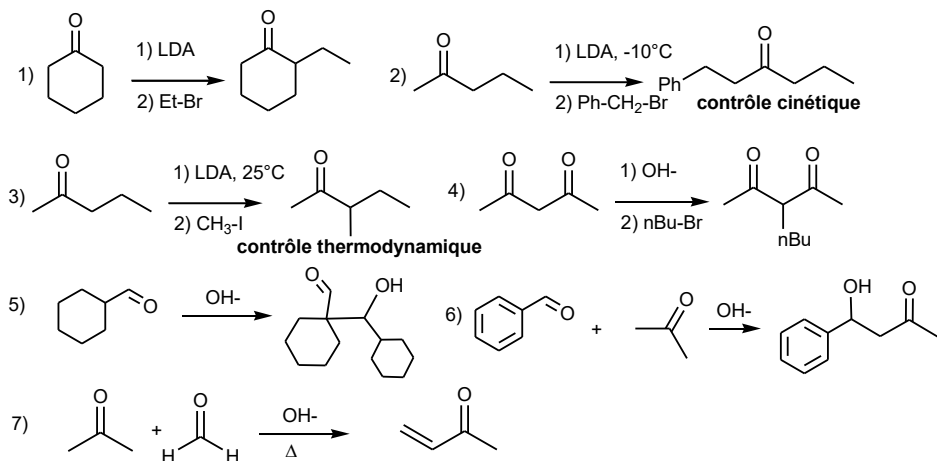
Ex 6 :



2-



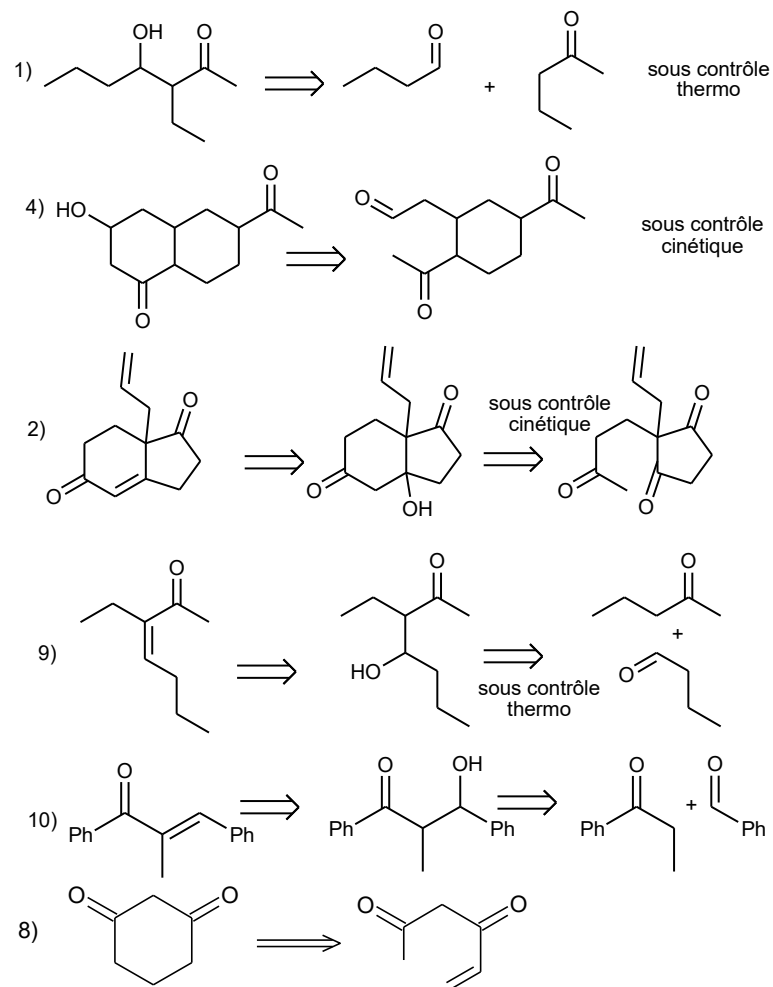
Ex 7

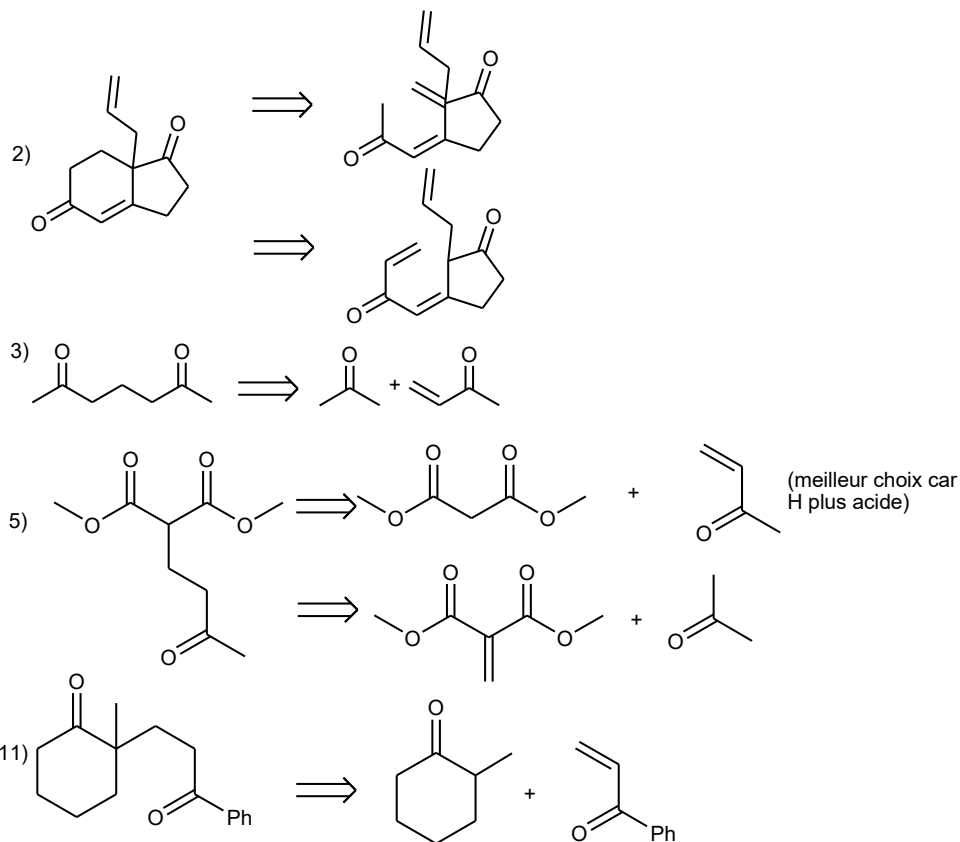


1, 2, 3, 4 : alkylation
 5 : aldolisation
 6 : aldolisation croisée
 7 : condensation aldolique

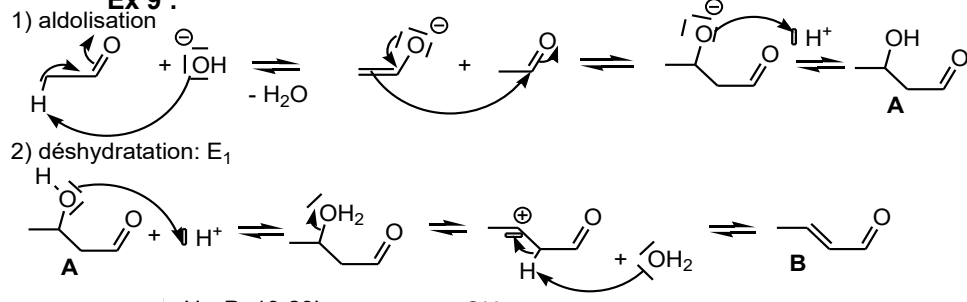
Ex 8 :

réaction	aldolisation	Condensation aldolique	Réaction de Michael	autre
motif				
produit	1), 4)	2), 9), 10)	2), 3), 5), 8) 11)	6), 7), 12)

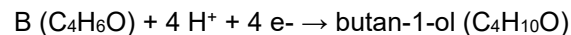




Ex 9 :



3) pour passer de B au butan-1-ol : on essaye d'écrire une « équation équilibrée avec des H⁺, des H₂O et des e⁻ éventuellement » :

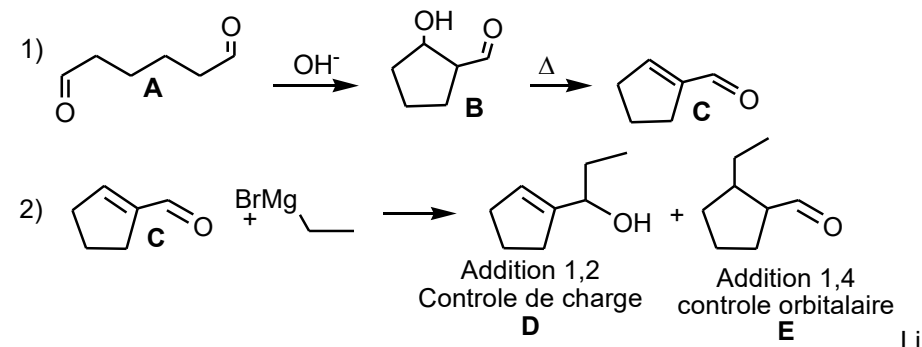


Ce n'est pas un simple échange de protons, il faut aussi des e⁻ ⇒ ici on a une **réduction** !

Dans le chapitre O-3, vous verrez que ceci est possible avec l'ajout de H₂ sous une pression de 20 bar pour hydrogéner la fonction alcène (1bar suffirait) mais aussi la fonction carbonyle conjuguée (beaucoup plus dure à casser : donc on pousse à 20 bar).

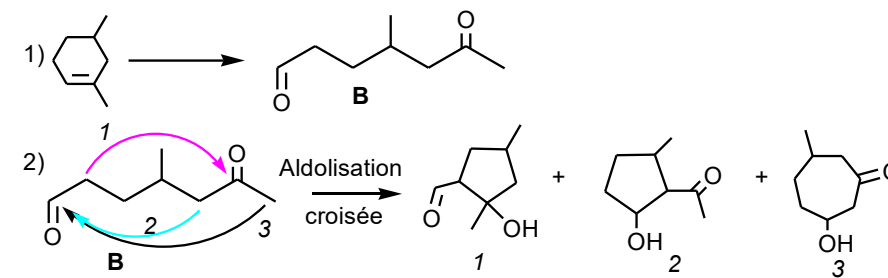
La réaction est alors : $B + 2 H_2 \rightarrow \text{butan-1-ol}$.

Ex 10 :



est plus électropositif que Mg : donc le C de l'organolithien porte une plus grande charge négative ⇒ on sera sous contrôle de charge avec une organolithien ⇒ A_N 1,2.

Ex 11 :



Page 5 sur 6

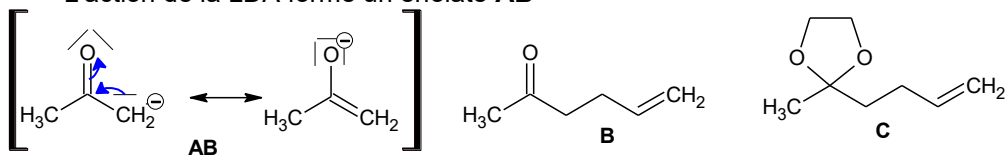
Une condensation de Claisen intramoléculaire s'appelle une condensation de Dieckmann.

Chemical reaction scheme showing the synthesis of a bicyclic ketone (cétol) from a substituted cyclohexanone and an aldehyde.

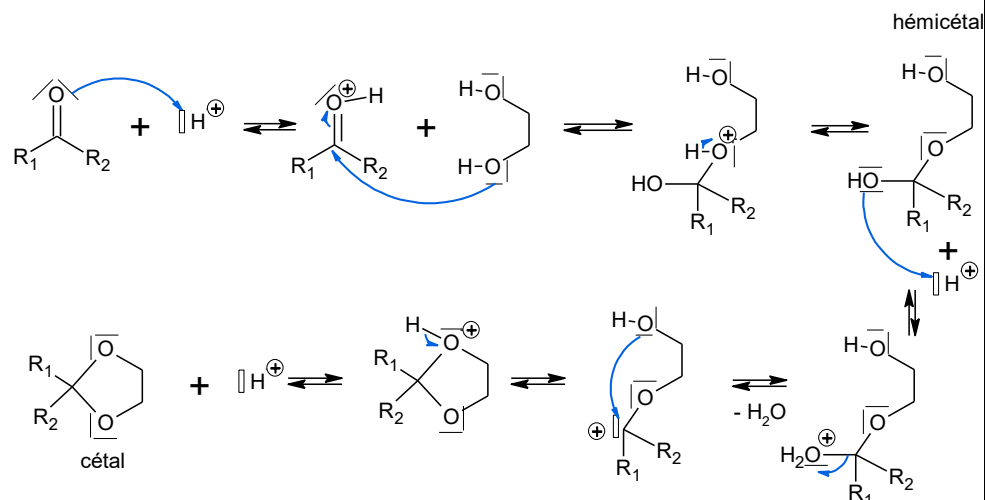
The reaction proceeds via an Aldol condensation (A/B) to form an enone intermediate, followed by a Diels-Alder reaction to form a bicyclic intermediate. The final step involves deprotonation (MeO⁻) and proton transfer (H⁺) to yield the product, labeled "cétol".

1) Alkylation d'une cétone

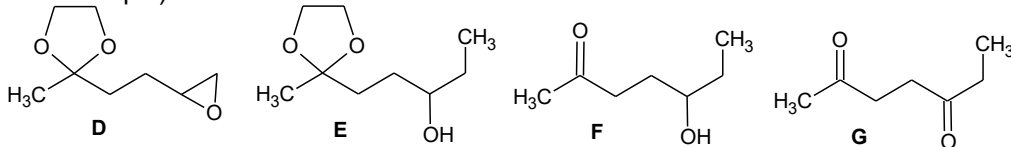
L'action de la LDA forme un énolate AB



2) La fonction formée est une fonction cétal.
La réaction d'acétalisation sera revue au S-6



3) Cet époxyde : étheroxyde cyclique présente une **forte tension de cycle** (les angles sont d'environ 60° au lieu des 109.5°). Il ne demande donc qu'à s'ouvrir par A_N sur 1 des C (souvent le moins encombré car la réaction est sous contrôle stérique).



4) (a) $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgI}$

(b) l'eau réagit très rapidement par réaction A/B sur la base forte qu'est un RMgX, selon la réaction : $\text{H}_2\text{O} + \text{RMgX} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{MgX}_2$

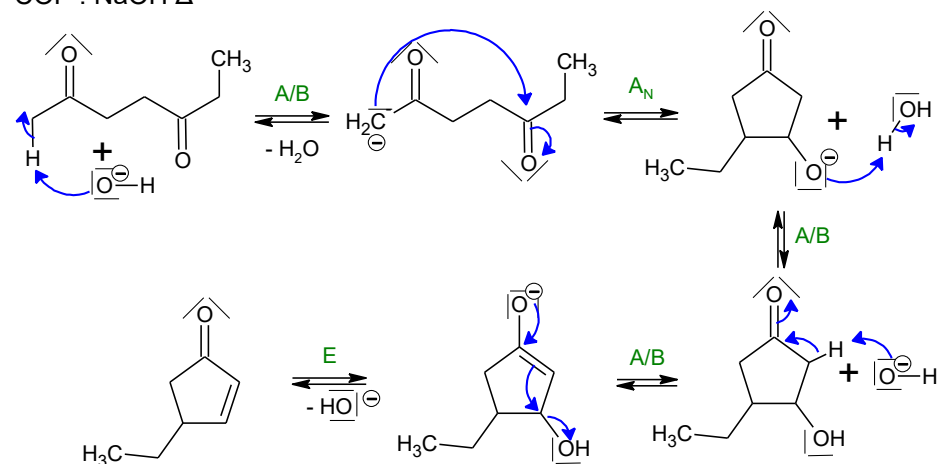
(c) cf. ci-avant

5) C'est une étape de déprotection. La protection de la cétone était nécessaire car sinon elle aurait réagi avec le RMgX selon une A_N .

6) cf. ci-avant

7) Condensation aldolique intramoléculaire.

COP : $\text{NaOH } \Delta$



8) Sur la molécule G, il y a 4 C_α qui portent chacun des H.

On peut obtenir 4 produits dont H. Les produits H_b et H_c seront minoritaire car peu stables (cycle très tendu), par contre le produit H_d a une stabilité comparable à H : la régiosélectivité ne peut être favorisée $\Rightarrow$ perte de rendement.

