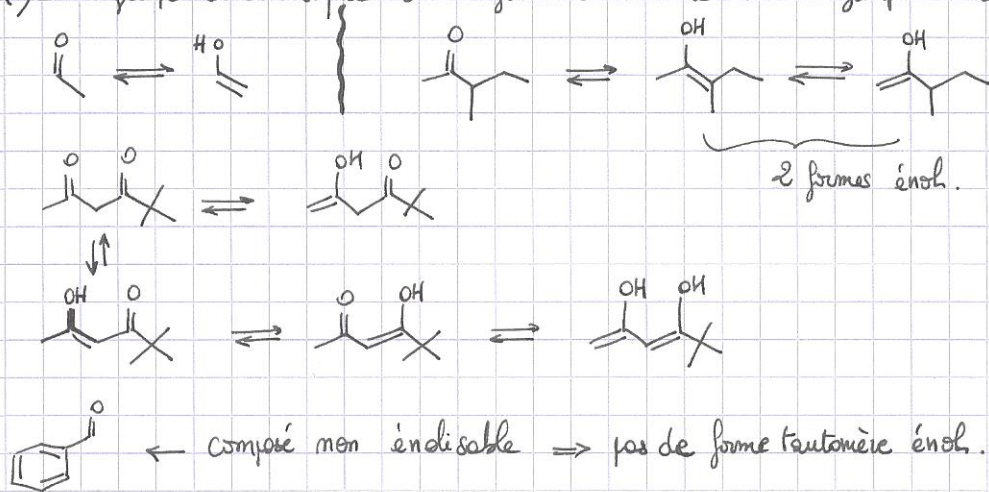


Couigé chapt - exercices

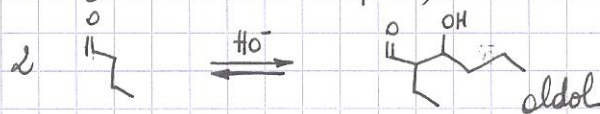
Exercice 1 :

- 1) - équilibre ceto-énolique = équilibre de tautomérisation, c'est-à-dire entre 2 isomères (le composé carbonyle et la forme énol).
Cet équilibre est souvent déplacé en faveur de l'acétone ou l'aldéhyde.
- 2) - le groupe caractéristique de la forme tautomère est le groupe "énol".

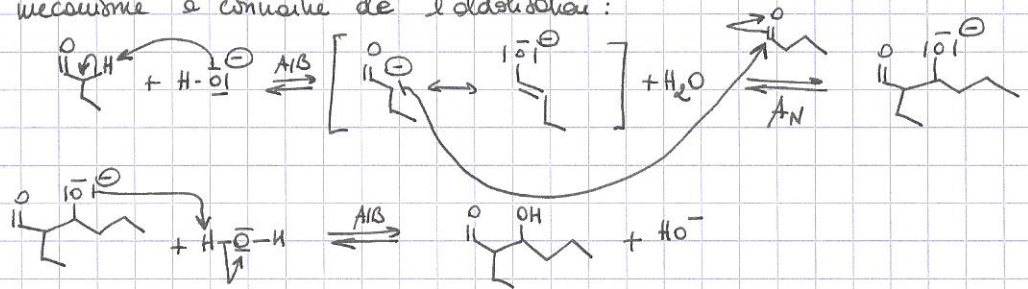


Exercice 2 :

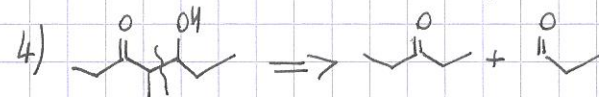
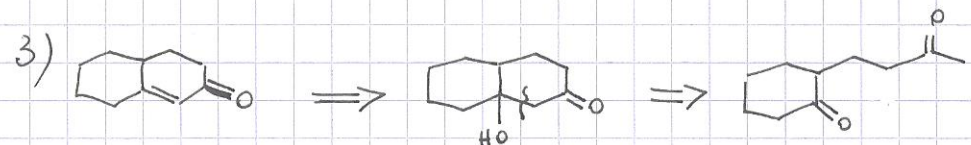
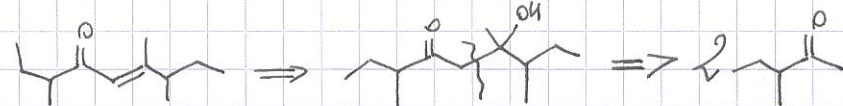
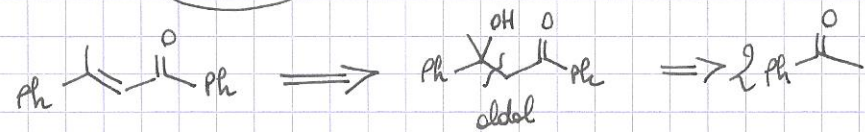
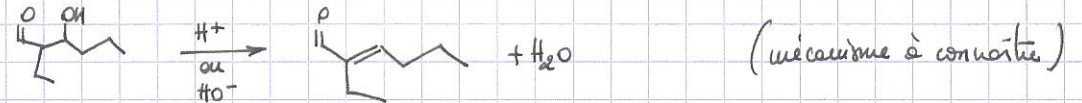
- 1) a) - $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' \rightleftharpoons [\text{R}-\text{C}(\text{O}^-)=\text{R}' \longleftrightarrow \text{R}-\text{C}(\text{O}^-)=\text{R}'] + \text{H}^+$
ion énolate
- b) - aldolisation = condensation de 2 molécules d'aldéhyde (un aldéhyde constitue le site électrophile, le 2^e en milieu basique constituera le carbone nucléophile).



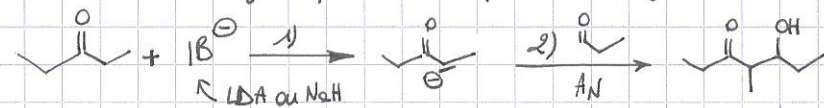
mécanisme à connaître de l'aldolisation :

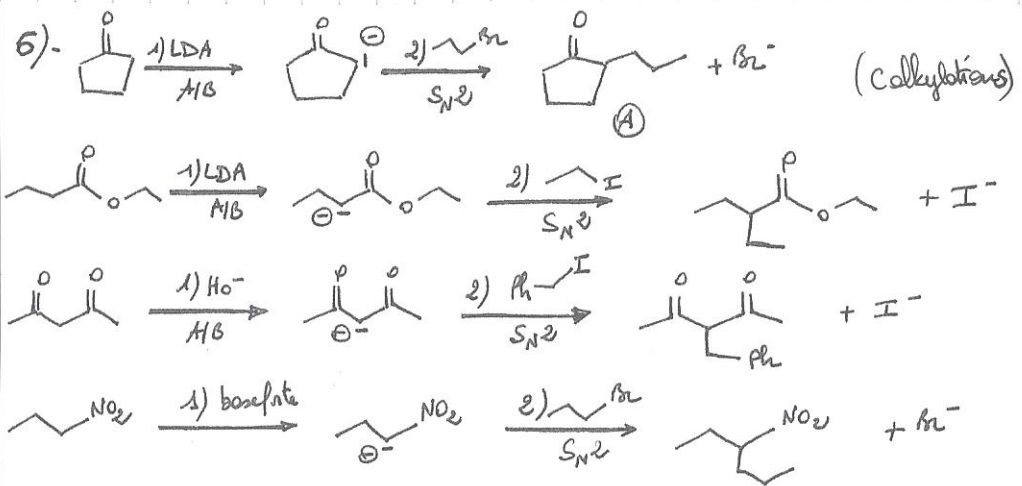
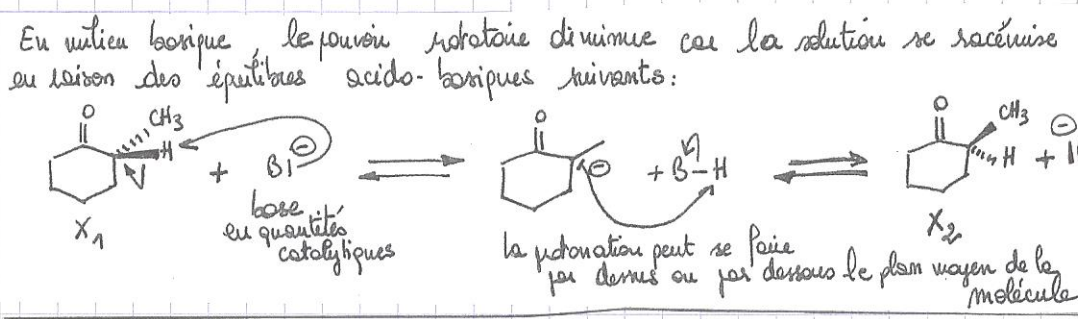
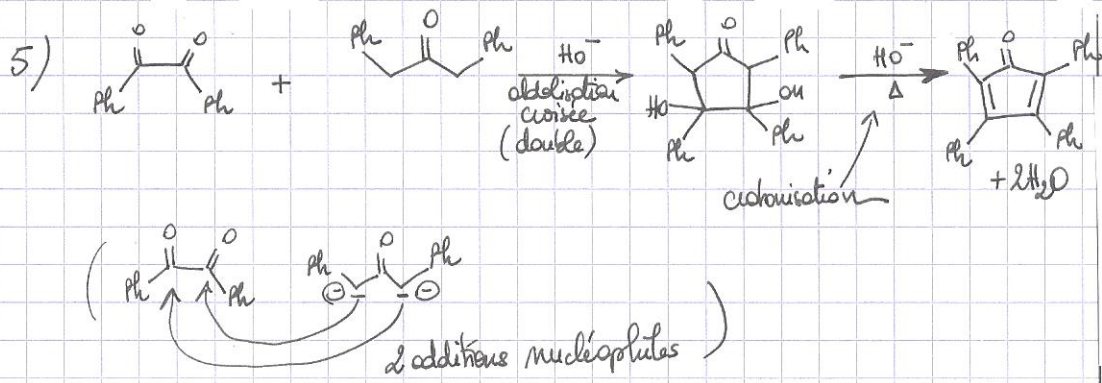


La carbonisation est la réaction de déshydratation d'un aldol. Dans le cas du butanol :



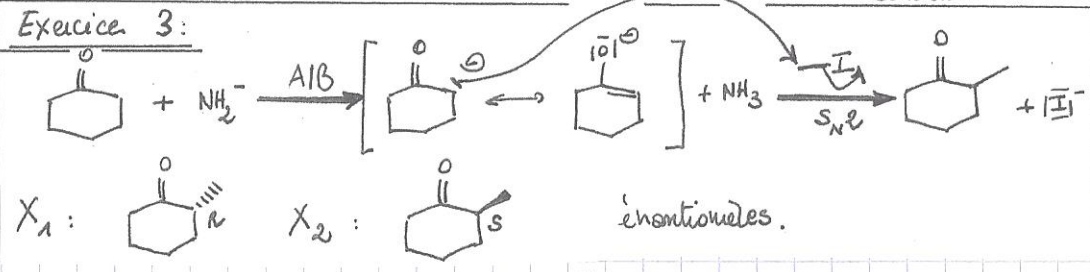
On doit réaliser une aldolisation croisée dirigée. Pour n'obtenir qu'un aldol (sur les 4 possibles), il faut déprotoner totalement le cétone puis additionner lentement l'aldéhyde pour éviter qu'il ne réagisse sur lui-même.



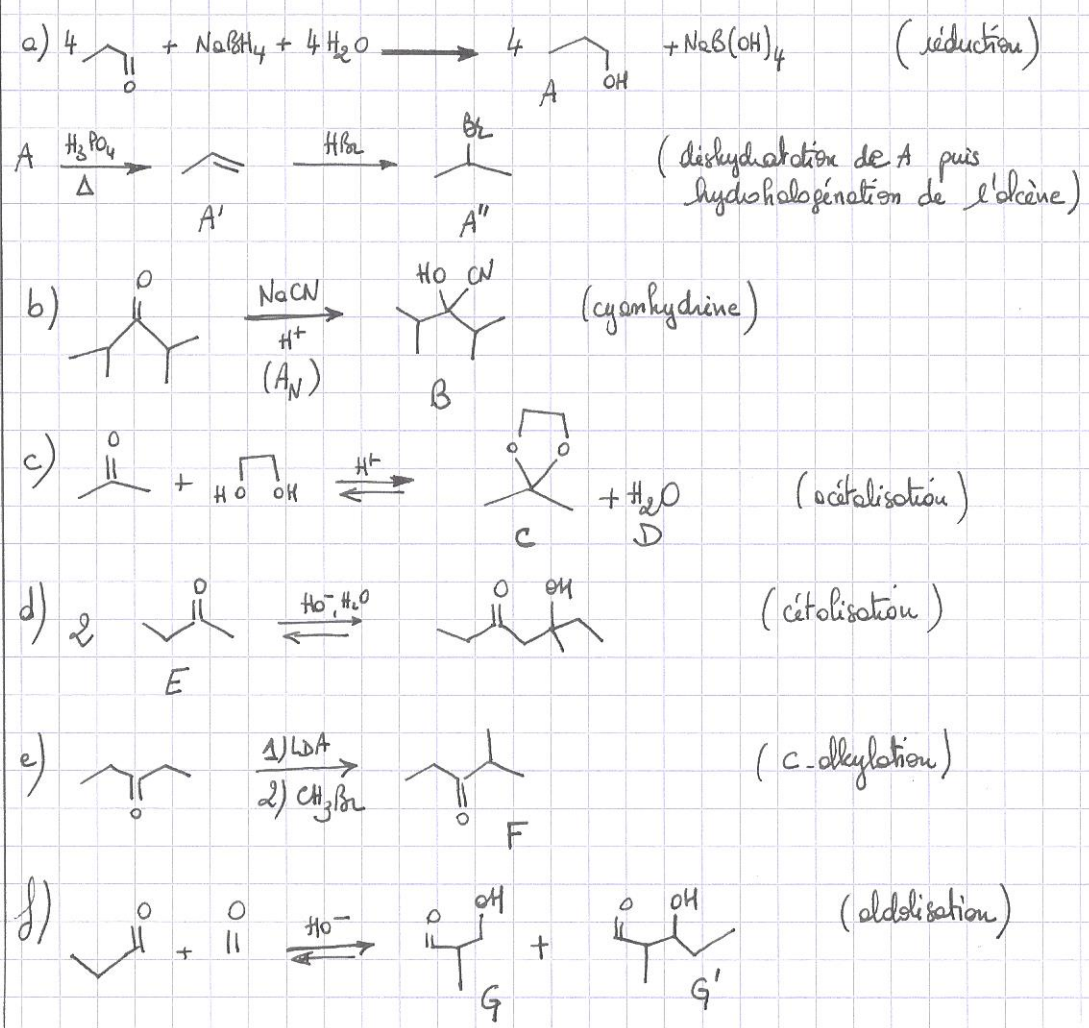


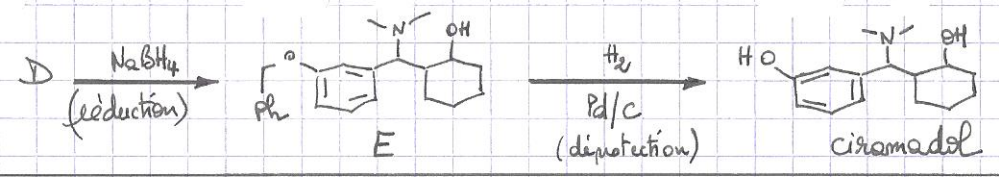
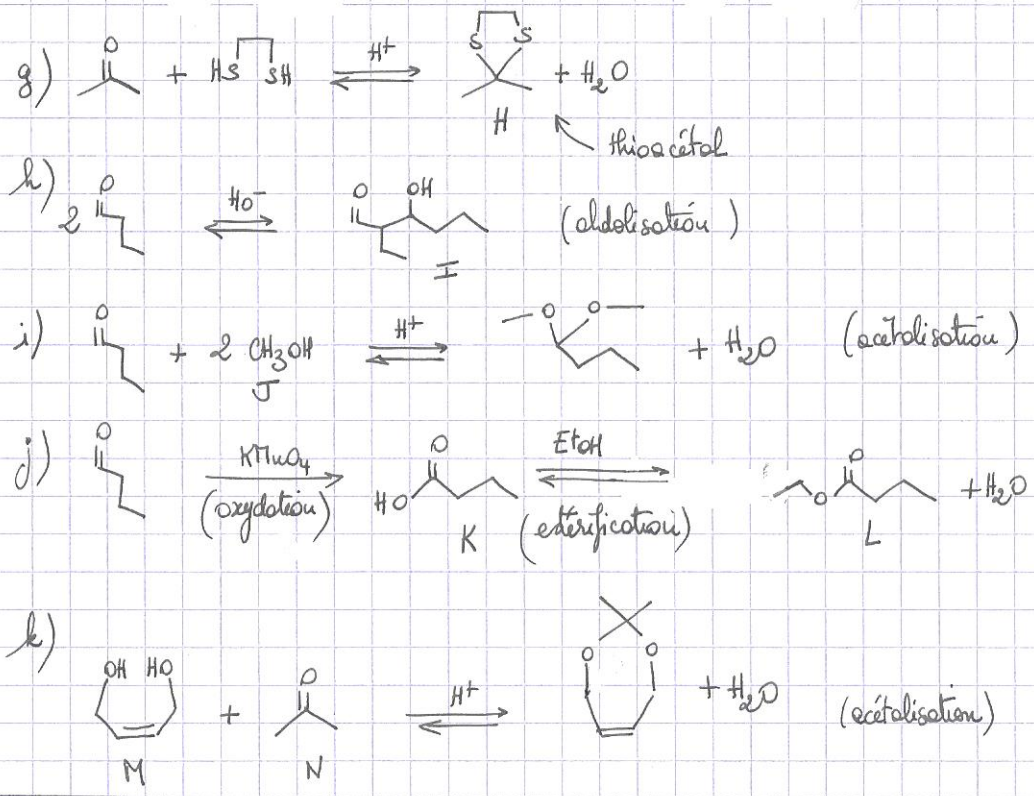
Pour former les énolates d'esters ou de cétones, il faut utiliser une base forte comme le LDA ($pK_a \approx 35$).
 $pK_a \approx 25$ $pK_a \approx 20$

Pour contre dès qu'il y a 2 groupements électro-attracteurs, le proton en α de ces 2 groupes est + facile à déprotoner et une base + faible, comme HO^- ($pK_a = 14$) convient.

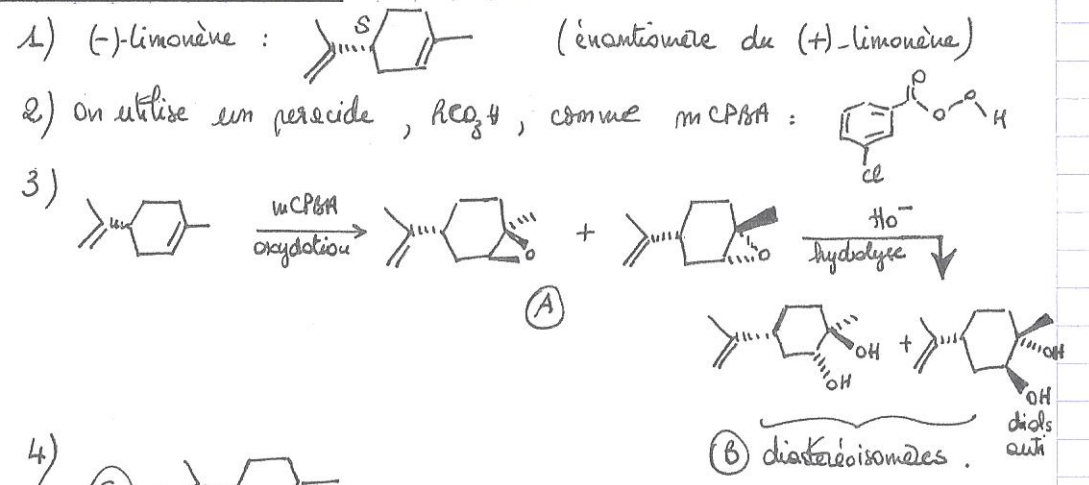


Exercice 4:

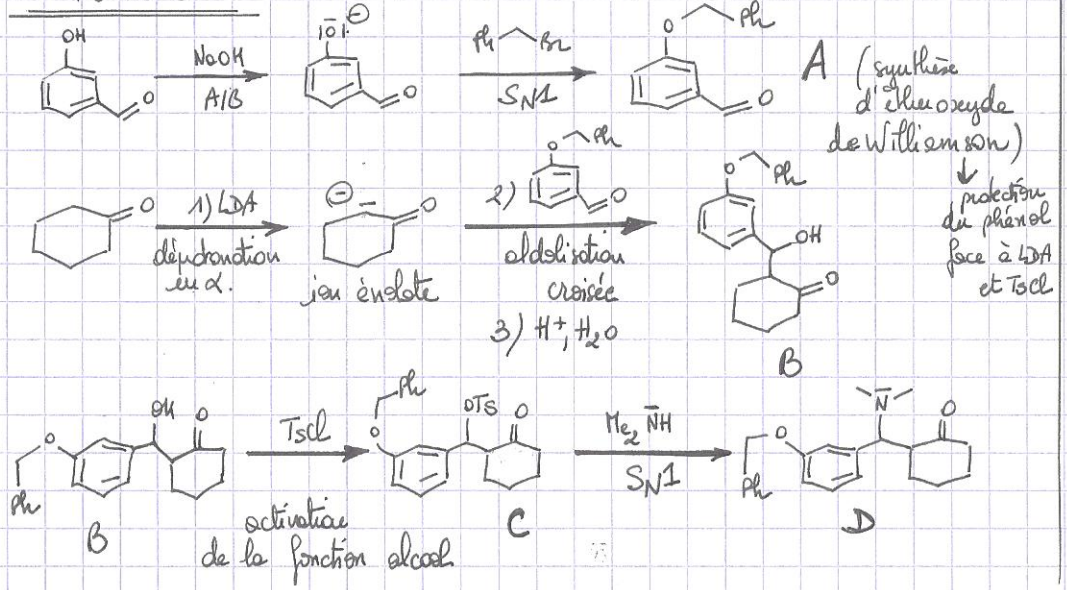




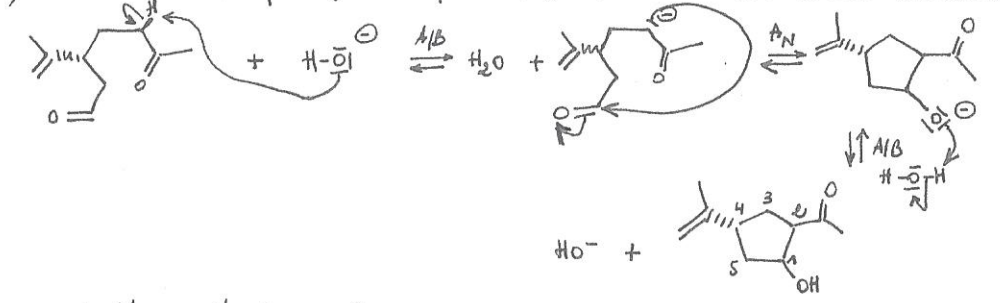
Exercice 6 : limonène.



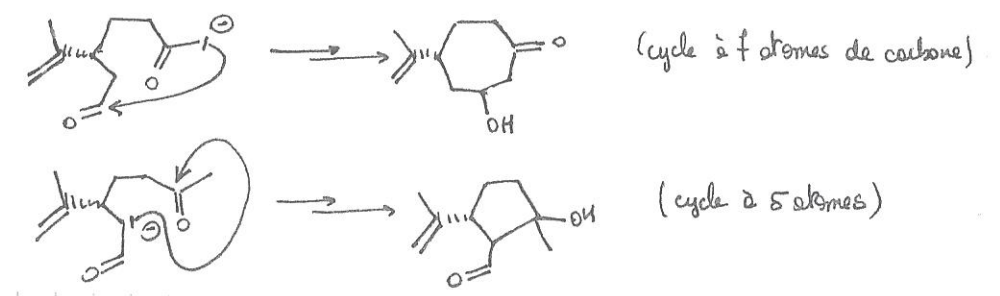
Exercice 5 :



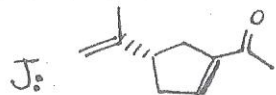
5) En milieu basique, il se produit une réaction d'aldolisation intramoléculaire



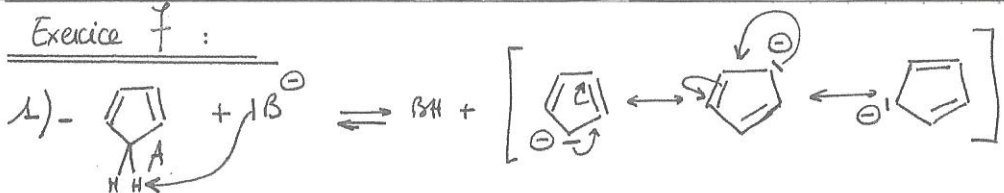
On peut obtenir d'autres cycles :



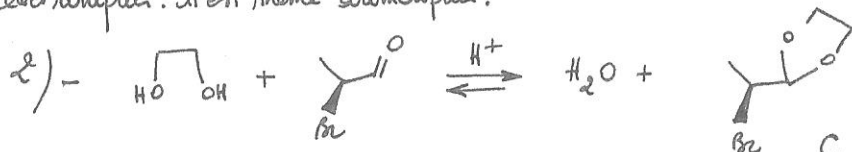
6) I donne J par la réaction de crotonisation :



Exercice 7 :

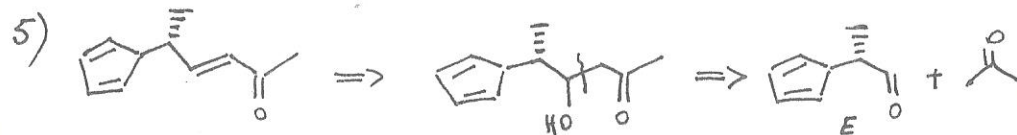
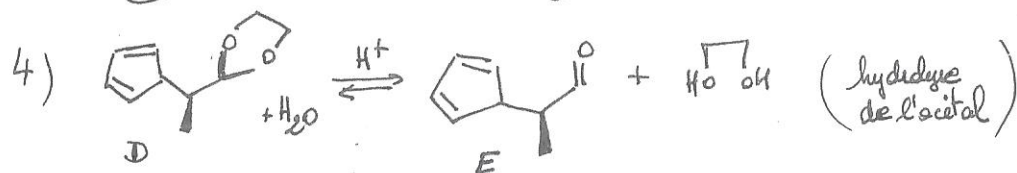
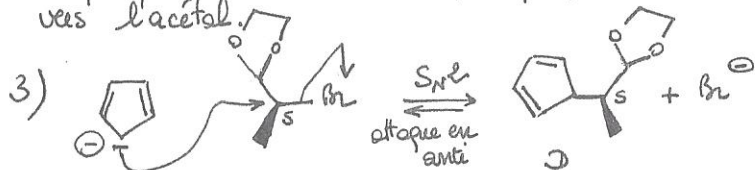


la réaction est favorable car l'anion formé est stabilisé par délocalisation électronique : il est même aromatique !

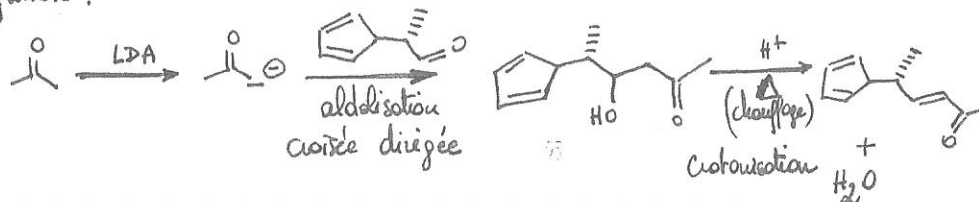


a) On utilise souvent l'acide organique APTS = acide para-toluènesulfonique.

b) avec le toluène on forme un mélange binaire avec l'eau issue de la réaction. Cette dernière se vaporise à plus basse température avec le toluène, ce qui permet de déplacer l'équilibre vers l'acétal.



synthèse :



Exercice 8 :

