

Exercices Complémentaires

Chapitre 13 : Aldéhydes et cétones

13.1 Exercice 13.1

Donner la formule développée des composés suivants :

- 2-méthylbutanal
- 3-méthylpentanal
- 2-méthyl-3-aminohexanal
- 1-méthoxy-4,5-diméthylhexan-3-one
- 2-hydroxy-3-méthylheptanal

Indiquer pour chacun de ces composés les carbones asymétriques éventuels.

CORRECTION Exo 13.1 (page 4)

13.2 Exercice 13.2

Dans cet exercice, on négligera les aspects stéréochimiques.

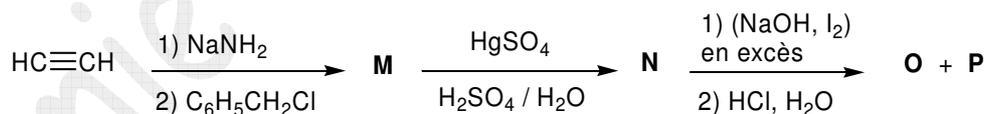
Comment peut-on obtenir la butanone, majoritairement ou exclusivement, en une ou plusieurs étapes, à l'aide de réactifs organiques et inorganiques, à partir de :

- 2-chlorobutane
- CH₃CN
- 3-méthylpentan-2-ol
- 3,4-diméthylhex-3-ène
- but-1-yne et but-2-yne

CORRECTION Exo 13.2 (page 5)

13.3 Exercice 13.3

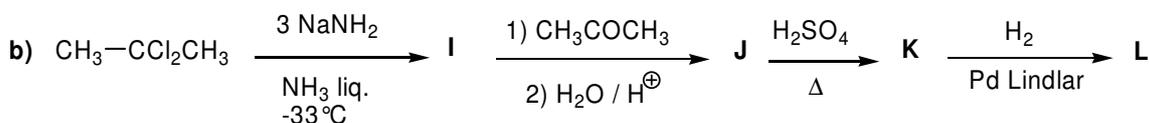
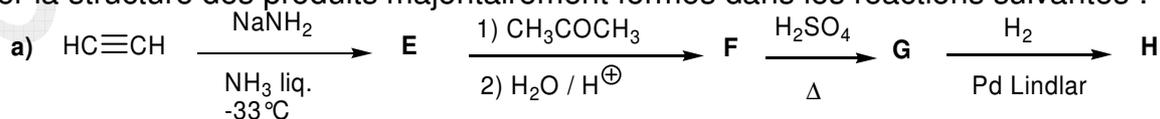
Compléter les réactions suivantes en ne tenant compte que des produits majoritairement formés:



CORRECTION Exo 13.3 (page 5)

13.4 Exercice 13.4

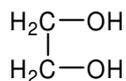
Indiquer la structure des produits majoritairement formés dans les réactions suivantes :



CORRECTION Exo 13.4 (page 6)

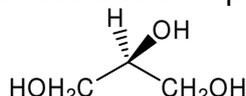
13.5 Exercice 13.5

a) Ecrire la structure du produit de réaction de l'acétone sur l'éthane-1,2-diol (ou éthylène glycol) en milieu acide catalytique :



Donner le mécanisme de la réaction.

b) La même réaction est réalisée avec l'acétone et le propane-1,2,3-triol (ou glycérol) :

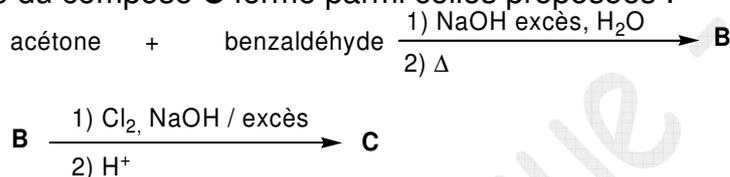


Il se forme 3 produits **A1**, **A2** et **A3**. Donner les formules de **A1**, **A2** et **A3**, sachant que **A1** est inactif sur la lumière polarisée et que **A2** possède la configuration absolue **R**.

CORRECTION Exo 13.5 (page 6)

13.6 Exercice 13.6

Indiquer la formule du composé **C** formé parmi celles proposées :



1. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
2. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
3. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
4. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$
5. CH_3-COOH

CORRECTION Exo 13.6 (page 7)

13.7 Exercice 13.7

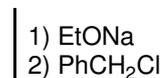
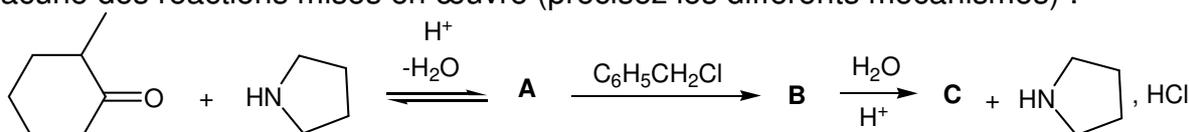
Comment peut-on préparer les composés suivants à partir de l'éthanal à l'aide de réactifs organiques ou inorganiques :

- a) éthanamine
- b) N-éthyl-N-méthyléthanamine
- c) but-2-èneal

CORRECTION Exo 13.7 (page 8)

13.8 Exercice 13.8

Dans cet exercice, on négligera les aspects stéréochimiques. Compléter les réactions suivantes, nommer les fonctions principales de chacun des produits formés ainsi que le type de chacune des réactions mises en œuvre (précisez les différents mécanismes) :



Donner la relation d'isomérisie qui existe entre **C** et **D**.

CORRECTION Exo 13.8 (page 9)

13.9 Exercice 13.9

Comment préparer le 3,4-diéthylhexane-3,4-diol à partir du seul composé **A** de formule brute $C_5H_{10}O$ en utilisant, au choix, l'une des conditions réactionnelles suivantes :

- 1- $KMnO_4$ dilué dans l'eau ?
- 2- a) RCO_3H b) $NaOH$ c) H_2O, H^+ ?
- 3- a) C_2H_5MgBr b) H_2O, H^+ ?
- 4- a) Na en excès, toluène b) H_2O, H^+ ?
- 5- a) O_3 b) CH_3CO_2H, Zn ?

CORRECTION Exo 13.9 (page 9)

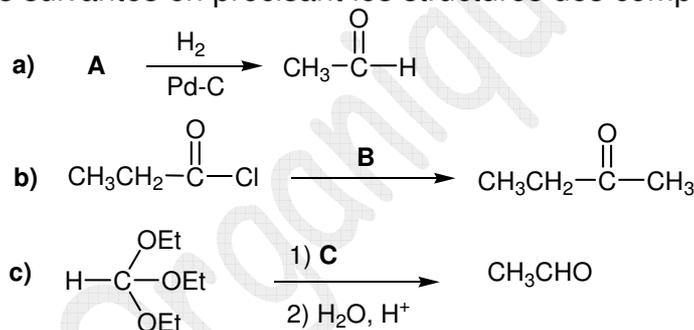
13.10 Exercice 13.10

Quelle est la structure du composé obtenu par réaction de la 3-méthylpentan-2-one avec la méthanimine et le méthanal en milieu acide (HCl) suivi d'un traitement en milieu basique ($NaOH$) ?

CORRECTION Exo 13.10 (page 10)

13.11 Exercice 13.11

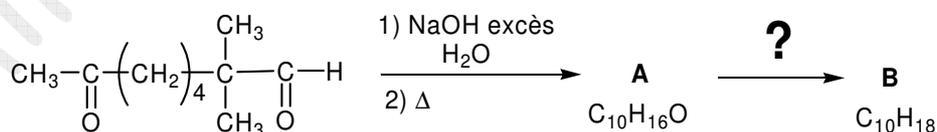
Compléter les réactions suivantes en précisant les structures des composés **A**, **B** et **C** :



CORRECTION Exo 13.11 (page 11)

13.12 Exercice 13.12

Compléter les réactions suivantes en précisant les structures des composés **A** et **B** ainsi que les conditions réactionnelles permettant de transformer **A** en **B** :

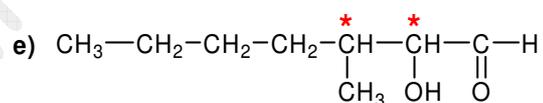
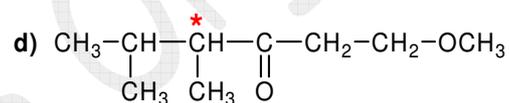
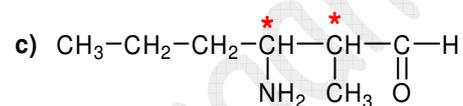
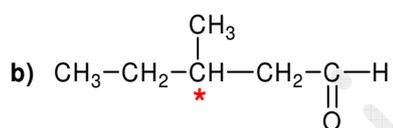
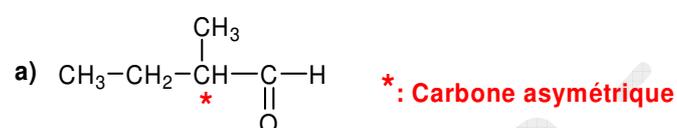


CORRECTION Exo 13.12 (page 11)

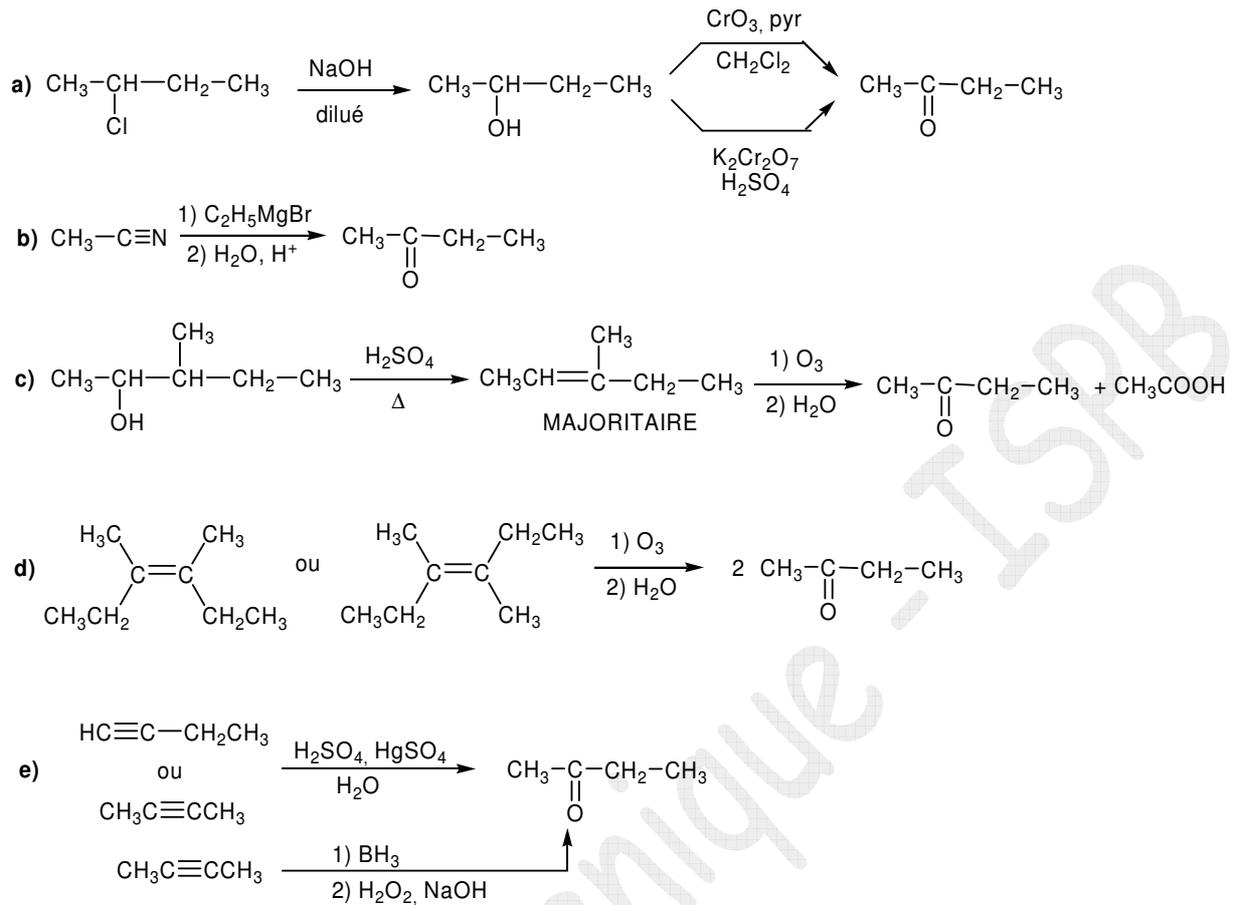
Correction des exercices complémentaires

Chapitre 13: Aldéhydes et cétones

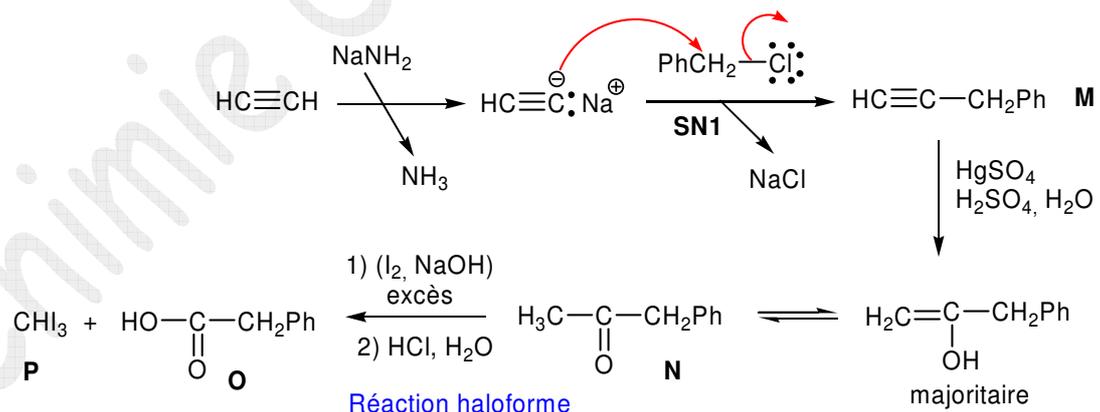
13.1 Exercice 13.1



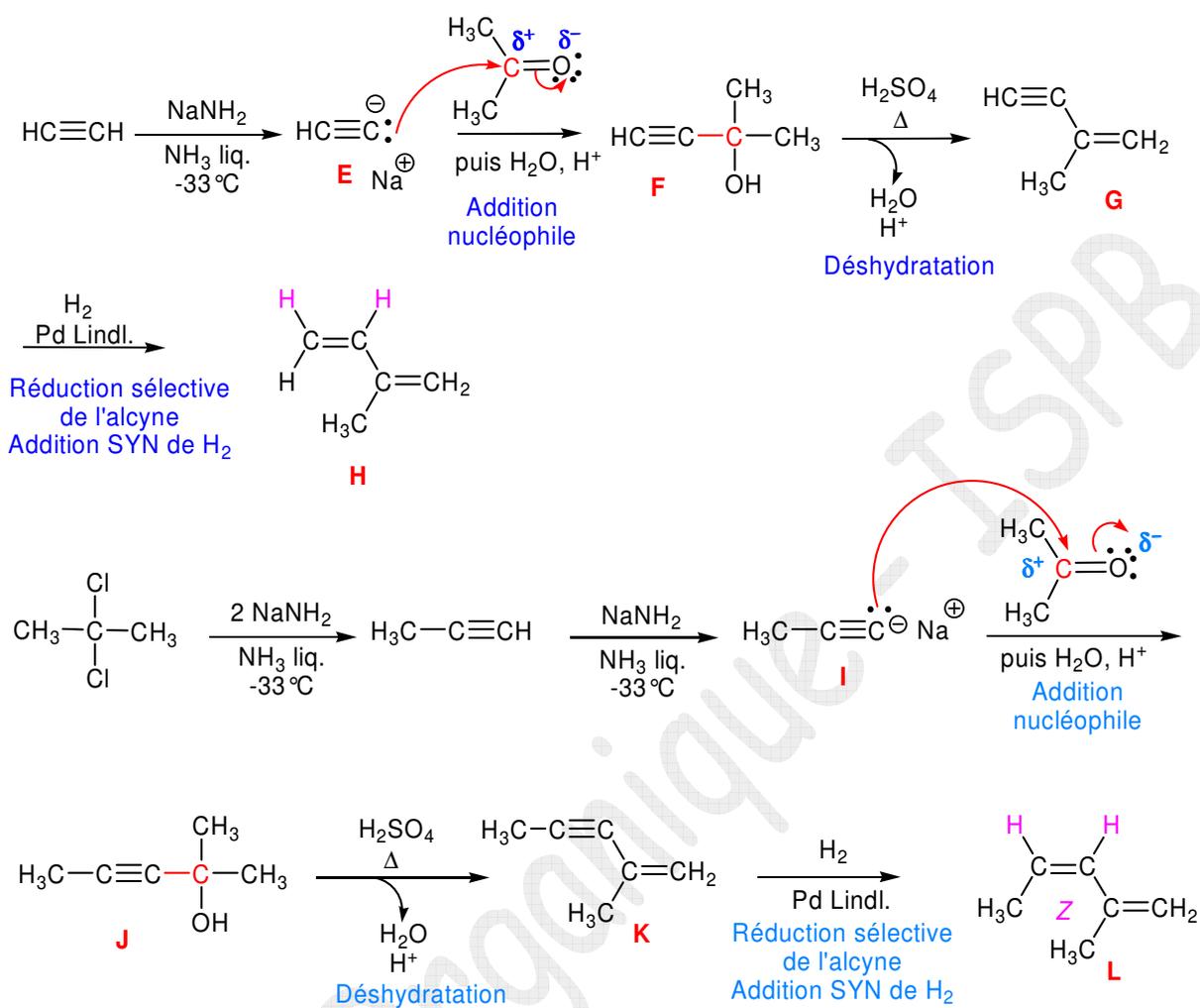
13.2 Exercice 13.2



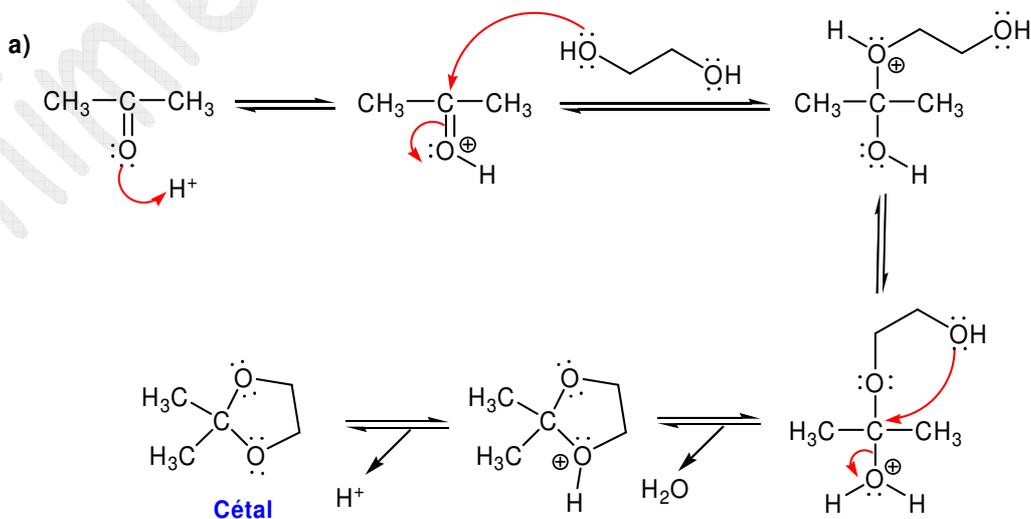
13.3 Exercice 13.3



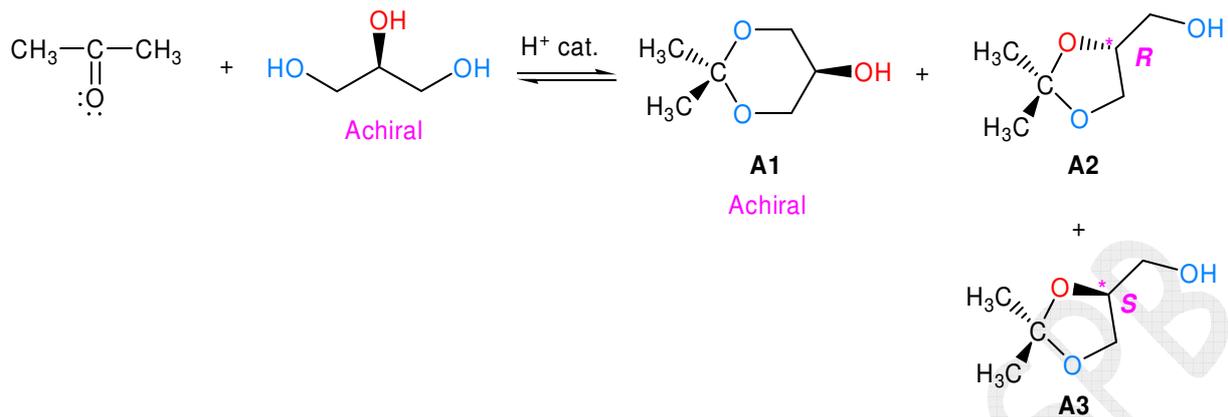
13.4 Exercice 13.4



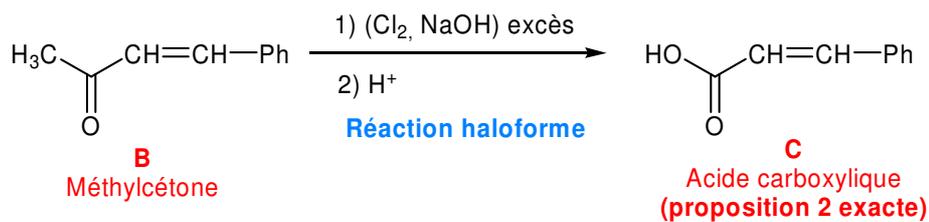
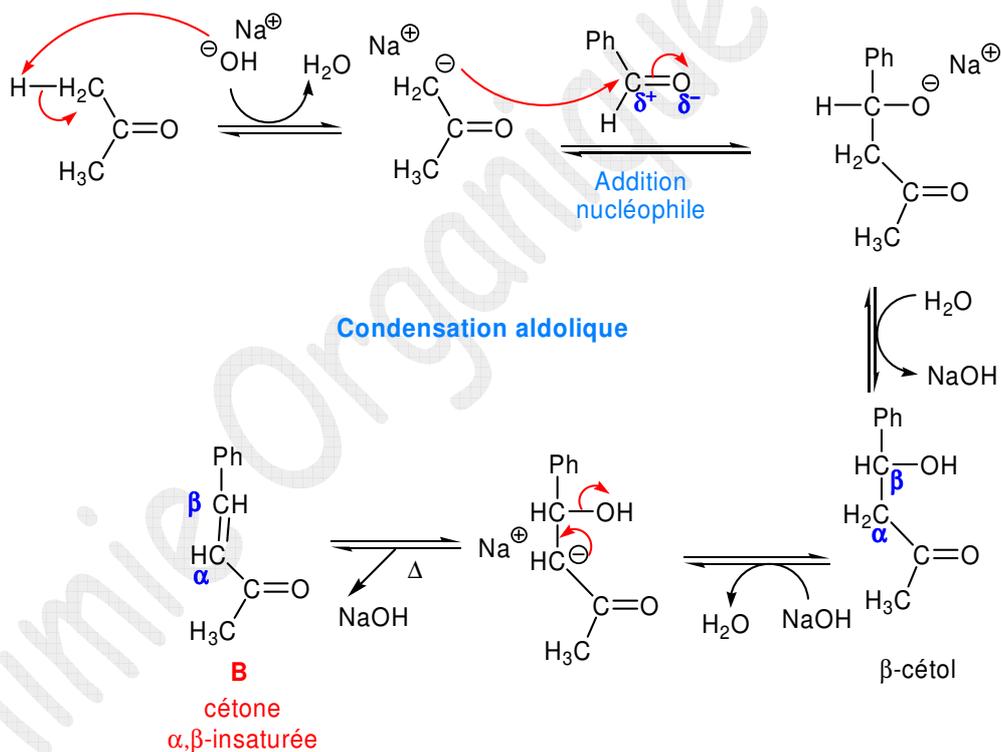
13.5 Exercice 13.5



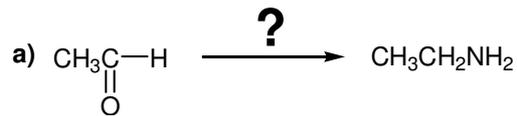
b) Le propane-1,2,3-triol possède 3 fonctions OH qui peuvent réagir 2 à 2 (OH₁ et OH₂; OH₁ et OH₃; OH₂ et OH₃). D'où la formation de 3 produits **A1**, **A2** et **A3**.



13.6 Exercice 13.6

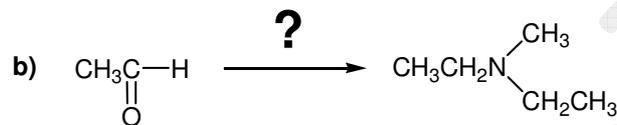
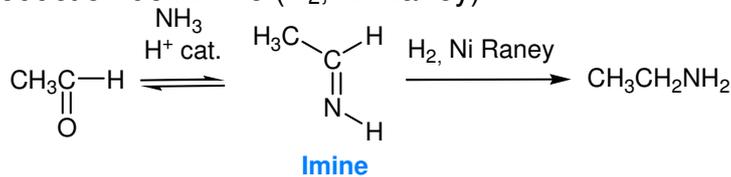


13.7 Exercice 13.7



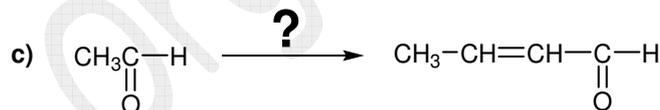
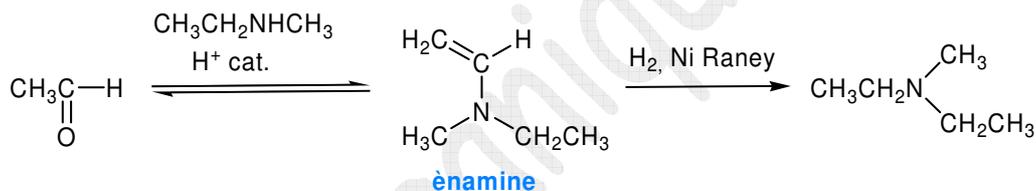
Formation de l'éthanamine à partir de l'éthanal en 2 étapes :

- synthèse de l'imine en présence de NH_3 et de H^+ cat.
- réduction de l'imine (H_2 , Ni Raney).



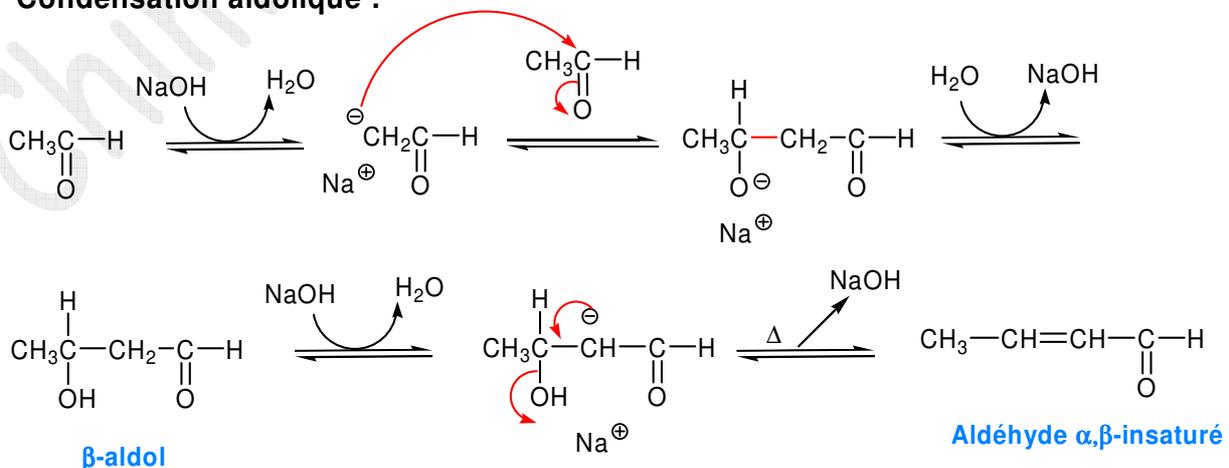
Formation de la N-éthyl-N-méthyléthanamine à partir de l'éthanal en 2 étapes :

- synthèse de l'énamine en présence de N-méthyléthanamine et de H^+ cat.
- réduction de l'énamine (H_2 , Ni Raney).



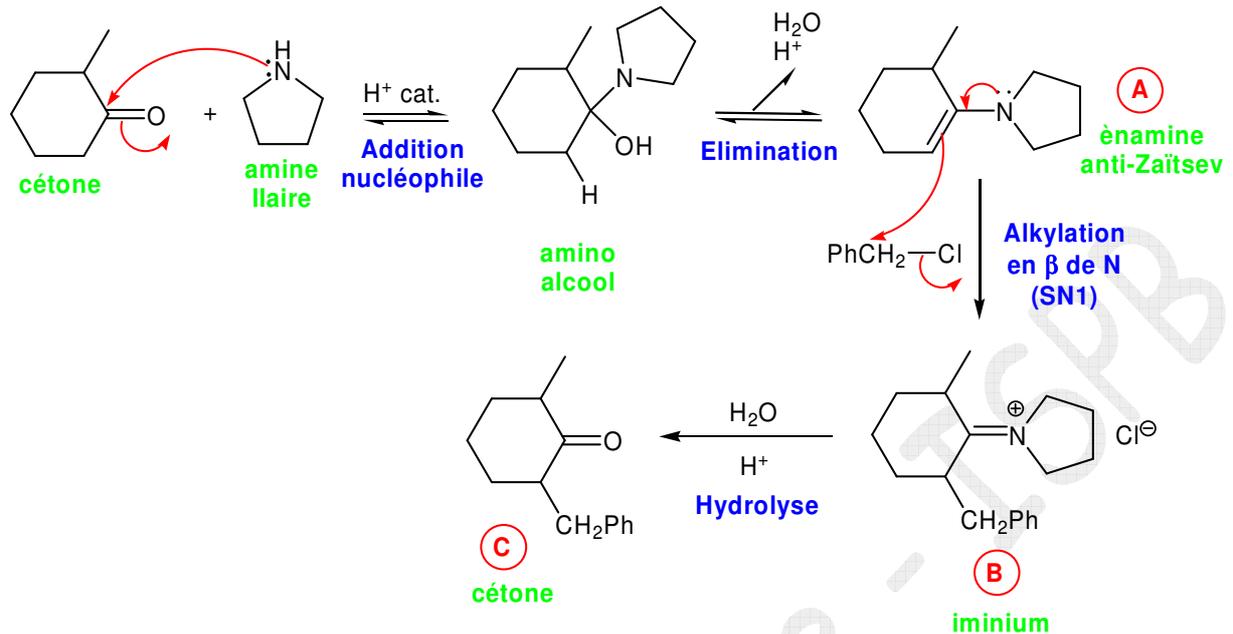
Formation du but-2-éнал (aldéhyde $\alpha\beta$ -insaturé) à partir de l'éthanal par condensation aldolique : l'éthanal est un aldéhyde **énolisable** donc il va servir, **à la fois**, comme **précurseur du carbanion-énolate** et comme **électrophile** :

Condensation aldolique :

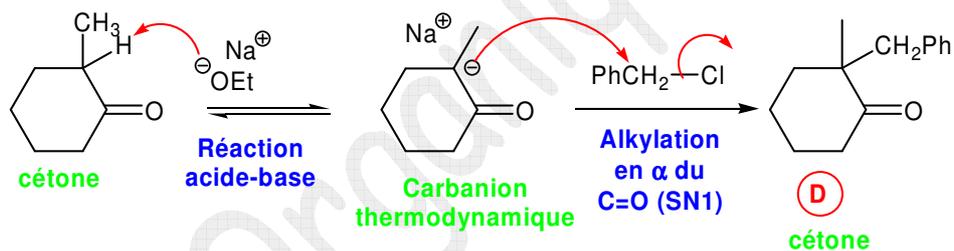


13.8 Exercice 13.8

Alkylation sur le carbone le moins substitué en α de la cétone *via* une énamine :

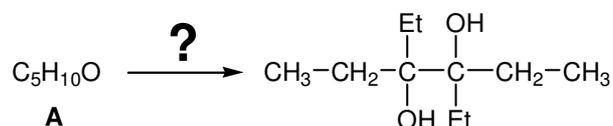


Alkylation sur le carbone le plus substitué en α de la cétone *via* le carbanion-énolate thermodynamique :



Les composés **C** et **D** sont des isomères de position ou régioisomères.

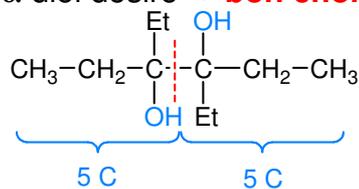
13.9 Exercice 13.9



On veut préparer un diol à partir d'un composé **A** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ contenant donc une insaturation (1 alcène, 1 $\text{C}=\text{O}$ ou 1 cycle – par ex : 1 époxyde). Les différentes conditions (choix 1 à 5) proposées peuvent donner lieu à des réactions avec l'une ou l'autre de ces fonctions :

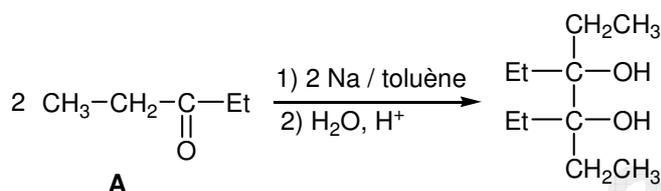
- 1- KMnO_4 dilué dans l'eau réagirait avec un alcène pour donner un diol (dihydroxylation). On obtiendrait donc, à partir de **A**, un produit possédant 3 OH \Rightarrow **mauvais choix**.
- 2- Les conditions **2** permettraient, après hydrolyse acide [c) H_2O , H^+], d'obtenir un diol par ouverture d'un époxyde [b) NaOH] formé à partir d'un alcène [a) RCO_3H]. On obtiendrait donc, à partir de **A**, un produit possédant 3 OH \Rightarrow **mauvais choix**.

- 3- Si on appliquait les conditions **3** à un époxyde ou à un dérivé carbonylé, on obtiendrait un alcool (1 seule fonction OH) par addition nucléophile \Rightarrow **mauvais choix**.
- 4- Les conditions [Na en excès dans le toluène] permettent d'obtenir un diol vicinal par réduction d'une cétone ou d'un aldéhyde. On peut donc les appliquer au composé **A** pour obtenir l' α -diol désiré \Rightarrow **bon choix**.



molécule symétrique

\Rightarrow diol vicinal \Rightarrow réduction d'un dérivé carbonylé par Na dans le toluène (choix 4).



- 5- Les conditions **5** correspondent à des conditions d'ozonolyse en milieu réducteur. Elles peuvent être appliquées à un alcène mais ne conduisent en aucun cas à un diol \Rightarrow **mauvais choix**.

13.10 Exercice 13.10

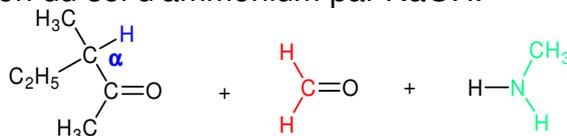
Réactifs : 3-méthylpentan-2-one : **cétone énolisable**
 méthanal (HCHO)
 méthanimine (CH₃NH₂) : **amine primaire**

Bilan : **aminométhylation** sur le C en α **le plus substitué** ou réaction de Mannich (substitution d'un H en α par CH₂NHCH₃).

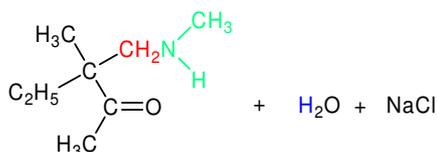
Mécanisme : ① formation d'un iminium par réaction entre le méthanal et l'amine l'^{aire} en milieu acide.

② réaction entre l'énol thermodynamique et l'iminium \Rightarrow sel d'ammonium.

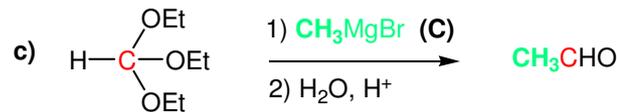
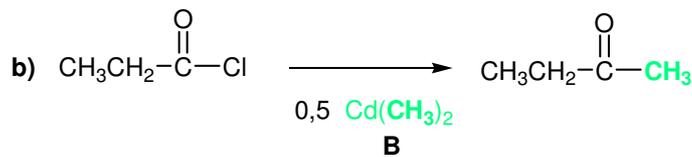
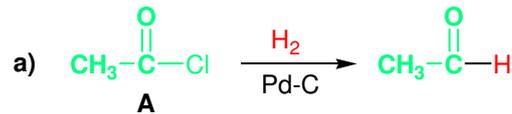
③ neutralisation du sel d'ammonium par NaOH.



1) HCl
 2) NaOH

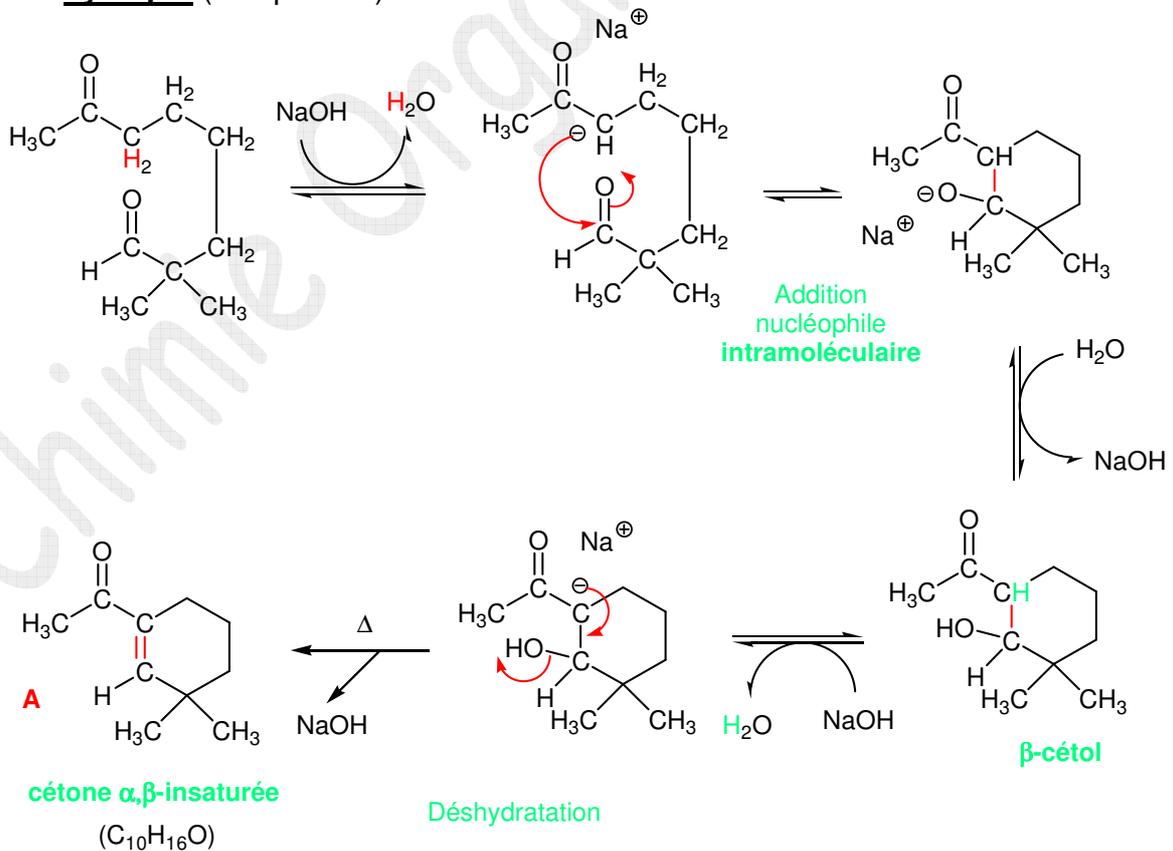


13.11 Exercice 13.11



13.12 Exercice 13.12

Dans un premier temps, il faut noter que le produit de départ et le composé **A** possèdent le même nombre de carbones (=10). Ensuite, on remarque que le produit de départ est une **cétone énolisable** traitée en milieu basique (NaOH) et par chauffage. Ces conditions sont favorables à la formation du **carbanion-énolate thermodynamique** au niveau de la cétone. Or, la molécule de départ possède également une fonction **aldéhyde** (plus réactive que la cétone) qui va pouvoir agir comme **électrophile**. Une réaction de **condensation aldolique intramoléculaire** peut donc avoir lieu pour donner, après déshydratation, **une cétone α,β -insaturée cyclique** (composé **A**) :



Lors de la transformation de **A** (C₁₀H₁₆O) en **B** (C₁₀H₁₈), on « perd » 1 atome d'oxygène et on « ajoute » 2 atomes d'hydrogène : on transforme donc le C=O en CH₂. C'est la réaction de **Clemmensen** (**Zn/Hg, HCl**).

