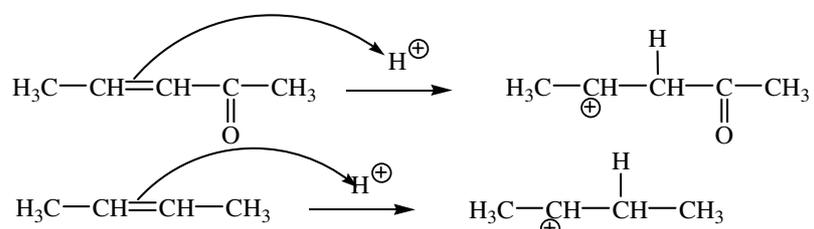


# Carbonylés $\alpha,\beta$ -Insaturés

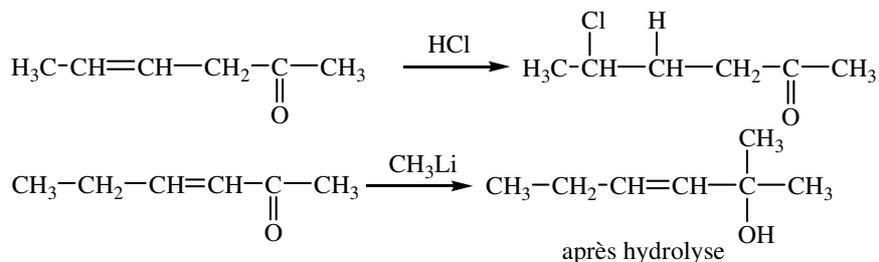
## Questions :

**Question 1.** Expliquez pourquoi la liaison  $\pi$  de  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$  est moins réactive que celle de  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  vis-à-vis de la fixation de  $\text{H}^+$  :



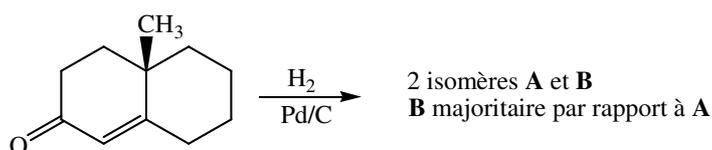
Pourquoi le carbocation mentionné pour  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$  est-il celui qui se forme majoritairement

**Question 2.** Les réactions suivantes sont-elles des additions nucléophiles 1,4 :



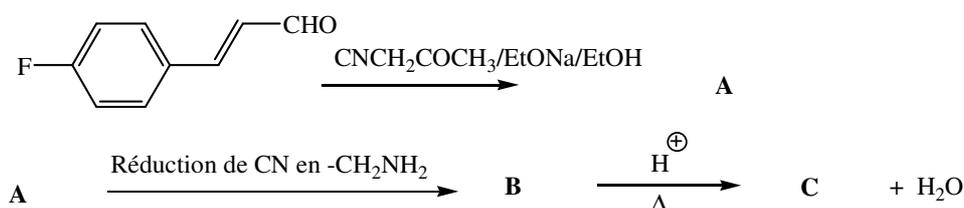
## Exercices :

**Exercice 1.** Soit la réaction suivante :

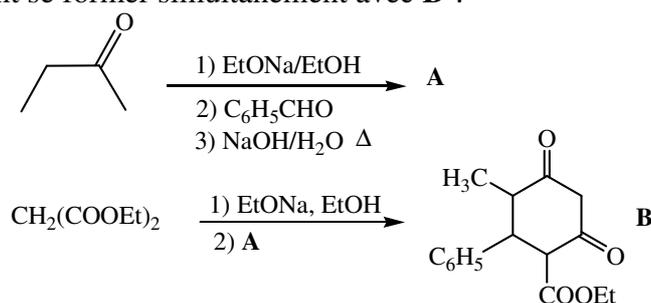


Sachant que **B** est plus stable que **A**, donnez la structure de ces deux produits, et indiquez si cette réaction est stéréospécifique ou stéréosélective.

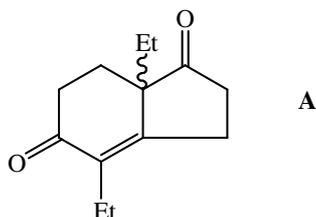
**Exercice 2.** Donner la structure des produits **A**, **B** et **C** (qui sont des mélanges racémiques) :



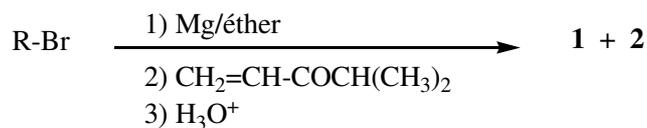
**Exercice 3.** Donnez la structure de **A** et expliquez la formation de **B** (négliger l'aspect stéréochimique). Vous détaillerez le mécanisme de formation de **B** en faisant apparaître les doublets libres d'électrons ainsi que les orbitales vacantes éventuelles. Quels produits minoritaires pourraient se former simultanément avec **B** ?



**Exercice 4.** Proposer une méthode de synthèse du composé **A** à partir d'hex-1-èn-3-one et de 2-éthylcyclopentane-1,3-dione :



**Exercice 5.** Soit la réaction suivante :



Et les proportions obtenues en produits **1** et **2** en fonction de **R** :

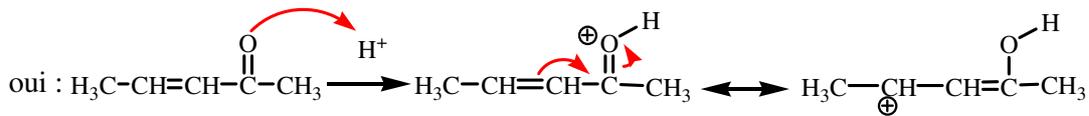
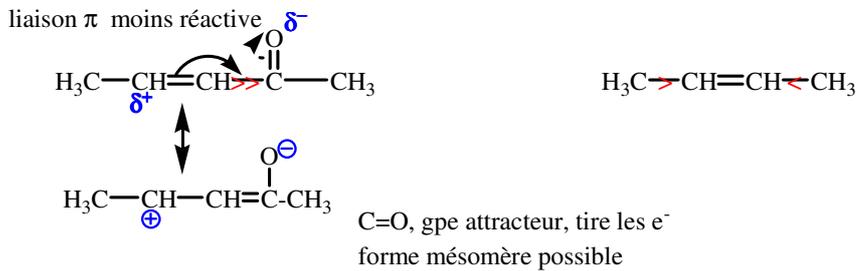
	<b>1</b>	<b>2</b>
$\text{CH}_3$	20	80
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$	4	96

Donnez la structure de **1** et **2** (en négligeant la stéréochimie éventuelle) et justifiez les proportions obtenues.

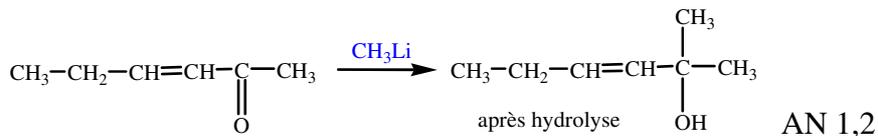
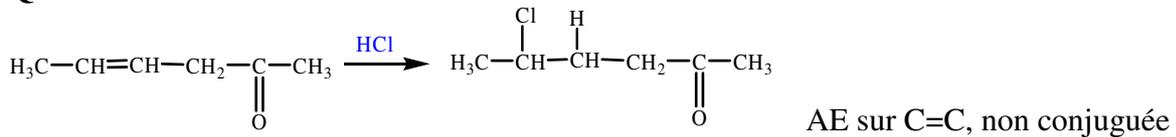
# Corrections

## Questions :

### Question 1.



### Question 2.



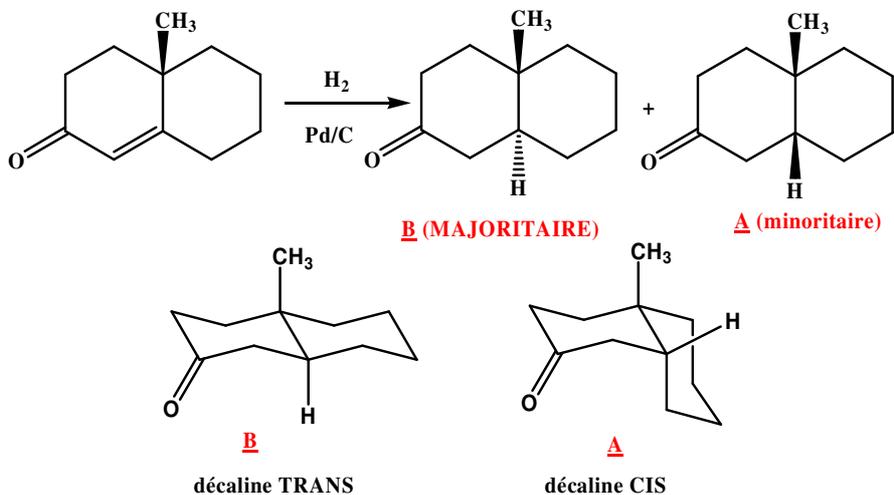
## Exercices :

### Exercice 1.

Hydrogénation de la double liaison (addition SYN ou CIS):

⇒ Encombrement stérique de la face supérieure de la molécule ( $\text{CH}_3$ ).

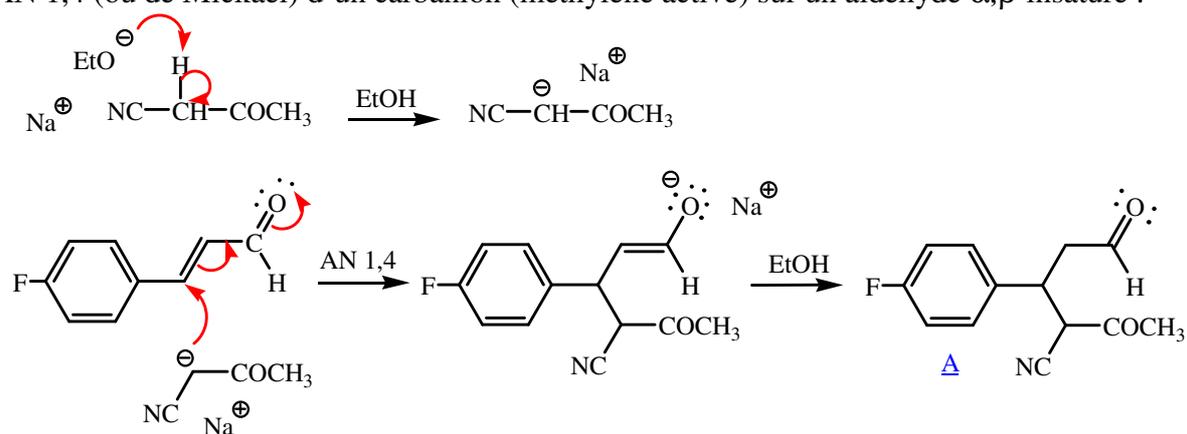
⇒ 2 diastéréoisomères obtenus (réaction stéréosélective)



**B** (décaline TRANS) plus stable que **A** (décaline CIS).

## Exercice 2.

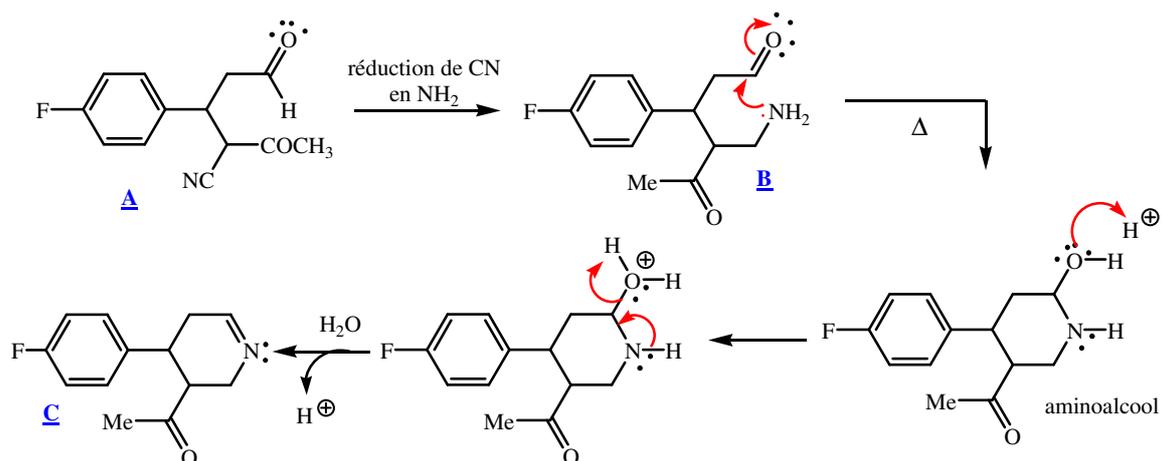
AN 1,4 (ou de Mickaël) d'un carbanion (méthylène activé) sur un aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé :



AN d'une amine laire sur un aldéhyde :

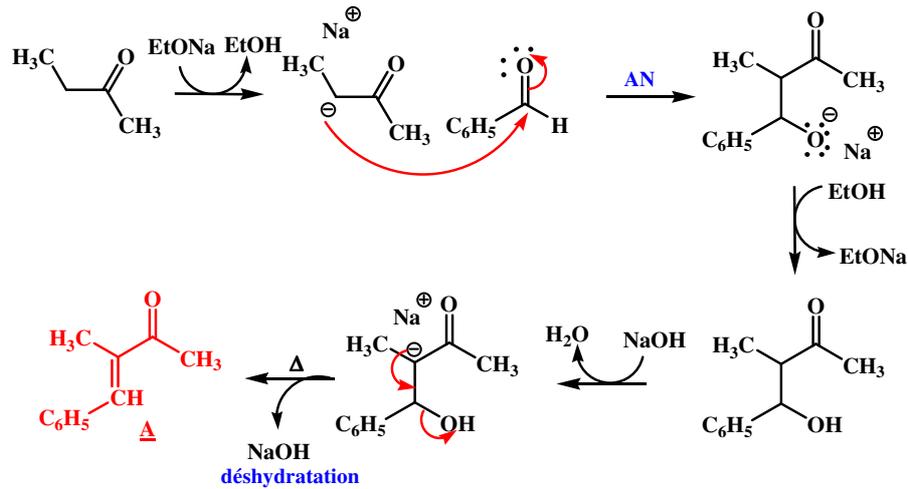
⇒ Cyclisation

⇒ Formation d'une imine *via* un aminoalcool.

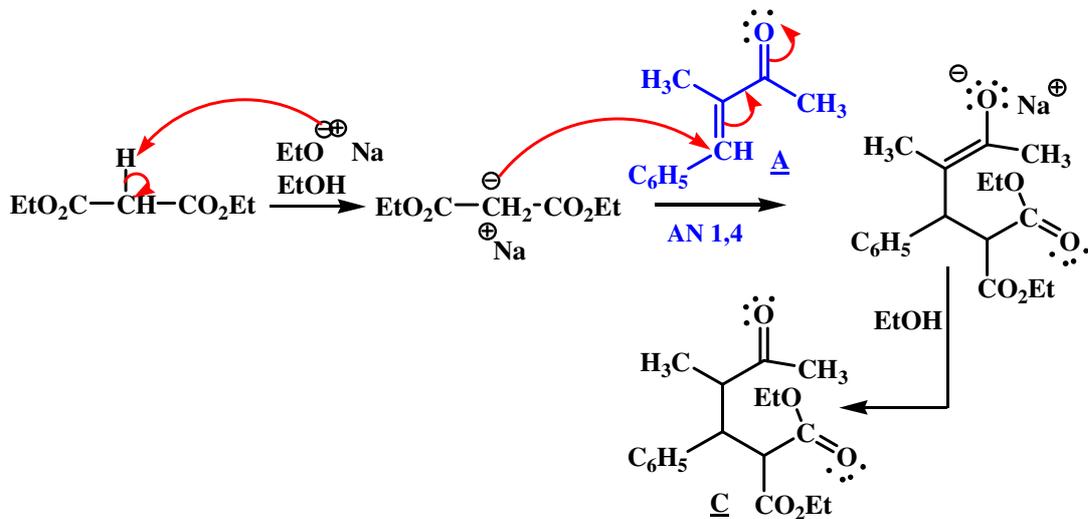


### Exercice 3.

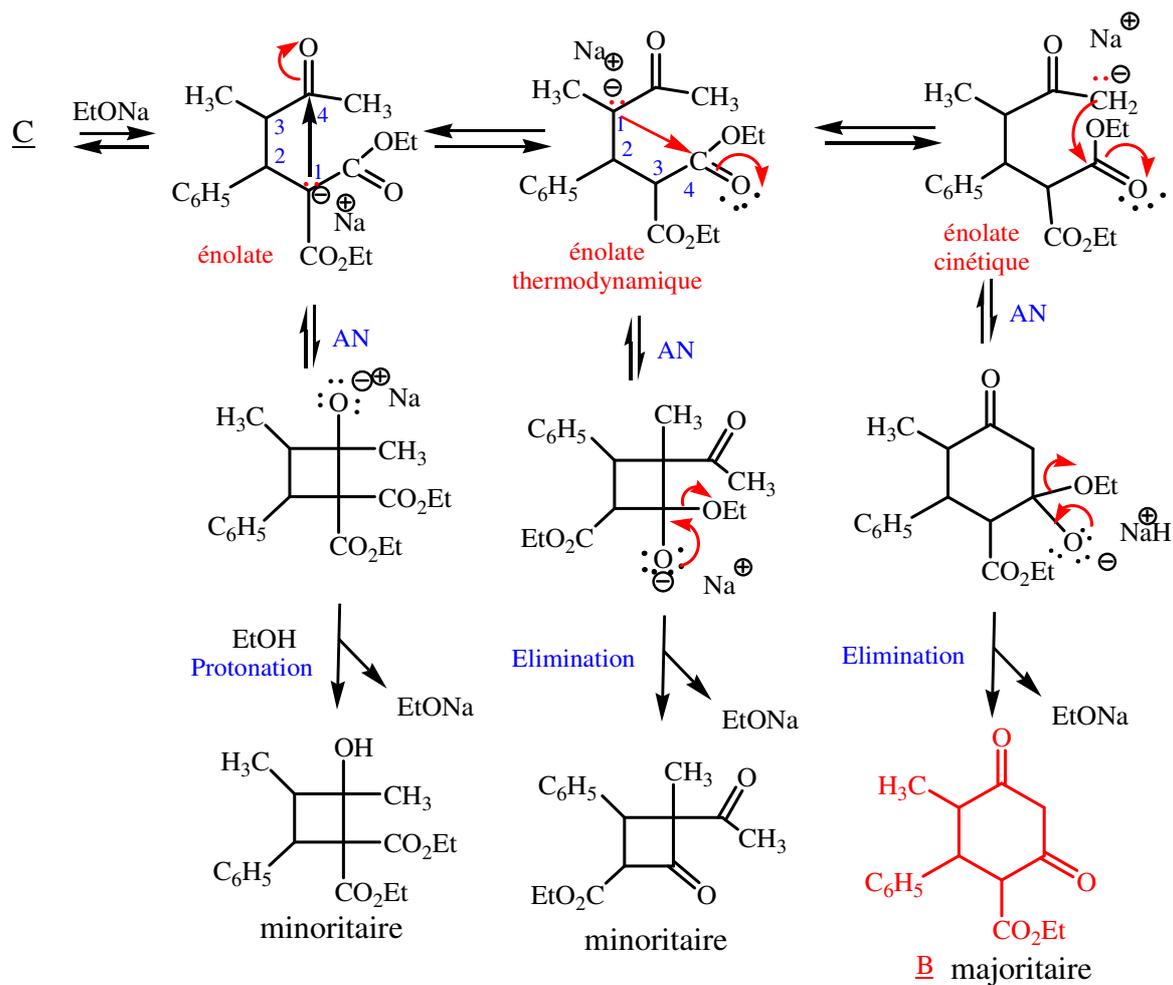
AN 1,2 d'un carbanion-énolate sur un aldéhyde :



Addition de Michaël d'un carbanion (méthylène activé) sur une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée suivie d'une SN (AN + élimination) intramoléculaire. Cette SN a lieu majoritairement à partir de l'énolate cinétique qui permet d'obtenir une cyclohexanone qui est plus stable qu'une cyclobutanone (formée à partir de l'énolate thermodynamique).

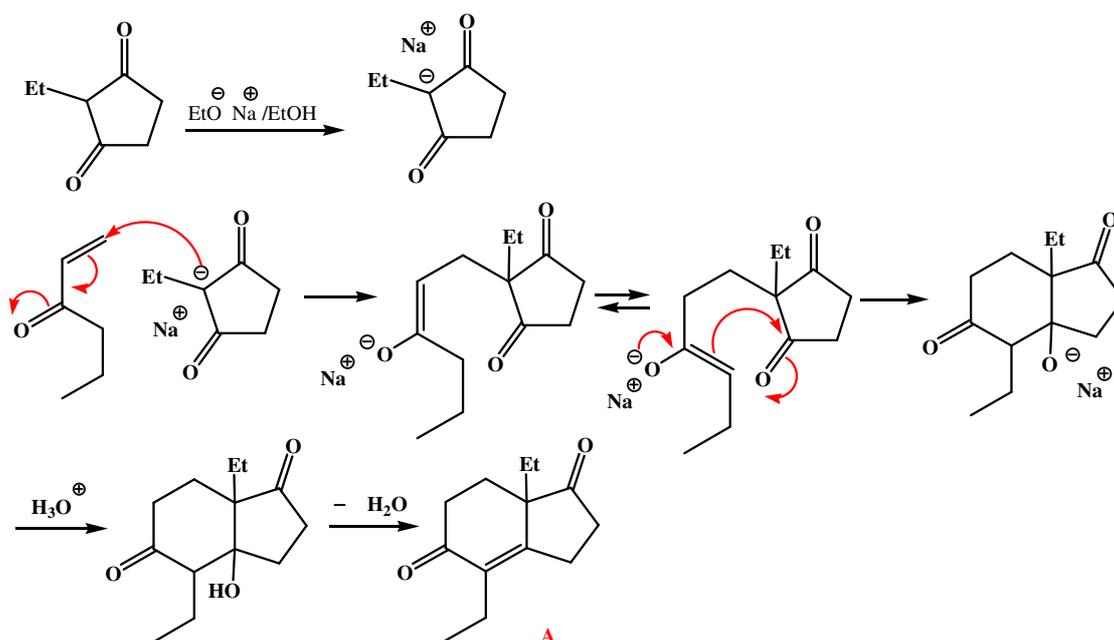


**Exercice 3. (suite)**



**Exercice 4.**

Annélation de Robinson :



### Exercice 5.

#### AN 1,2 ou 1,4 d'un organomagnésien sur une cétone $\alpha$ , $\beta$ -insaturée.

- Les organomagnésiens peuvent donner des additions 1,4 ou 1,2. Dans cet exemple le CO est encombré par le groupement i-Pr, l'addition 1,4 est majoritaire.

- Pour la même cétone  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturée, l'encombrement du groupement R de RMgX peut également influencer la réaction. Plus l'organomagnésien sera encombré (ici chaîne longue), plus la proportion en produit d'addition 1,4 sera importante :

