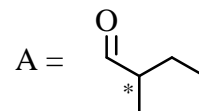


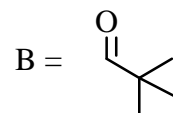
COMPOSÉS CARBONYLÉS (corrigé)

1.

- a) Les composés A et B de formule brute $C_5H_{10}O$ possèdent une insaturation. A et B sont des aldéhydes vu le signal de RMN de RCHO caractéristique d'un H aldéhydique pour A et la réaction de dismutation pour B.



A est aldolisable donc possède des H en α mais pas B. Il faut aussi proposer un atome asymétrique dans A.

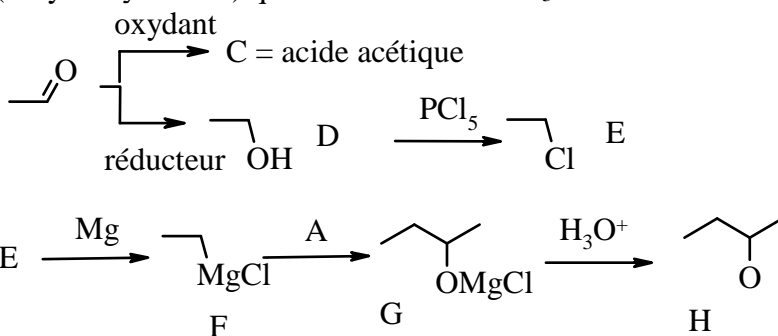


- b) $2 \text{ tBu-CHO} + \text{HO}^- = \text{tBu-CH}_2\text{OH} + \text{tBu-COO}^-$

2.

- a) A a pour masse molaire : $M / 29 = 1,52$ soit $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$.
Or $M(C_xH_yO_z) = 12x + y + 16z$ et $\% C = 12x / M = 54,5 \%$ et $\% H = y / M = 9,1 \%$.
On en déduit que $y = 2x$ donc la formule brute est $C_nH_{2n}O_z$.
Avec $M = 44 = 14n + 16z$, on trouve que si $z = 1$ alors $n = 2$.
A est l'éthanal ce qui est conforme au spectre IR (bande C=O).

- b) La chaîne des réactions chimiques proposée montre l'aldolisation de A pour former l'aldol B (3-hydroxybutanal) qui se crotonise en $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$.



c)

3. En général, les pourcentages à l'équilibre de forme énolique sont faibles sauf stabilisation particulière.

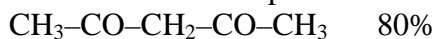
- a) liquide pur :



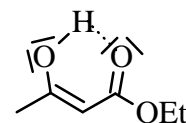
pourcentage « normal »



stabilisation par liaison H interne

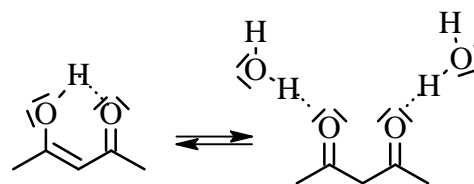


idem (voir ci-dessous)



- b) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ s'énolise à 92% dans l'hexane car la liaison hydrogène intramoléculaire est la seule à s'établir.

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ s'énolise à 15% dans l'eau car il y a compétition avec des liaisons H avec le solvant.



4. La civettone est une cétone au vu des spectres IR et de RMN.

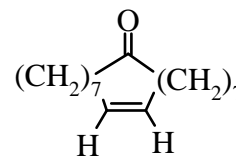
Il y a 3 insaturations ($C_{17}H_{30}O$) dont au moins 1 C=C (réactions d'oxydation) et forcément 1 C=O (bande IR). La troisième insaturation est un cycle car la coupure oxydante conduit à un unique composé. La fonction C=O est une cétone et C=C est intracyclique.

En résumé il y a : C=C, C=O et un cycle.

Travail sur C=C : l'action de OsO₄ catalytique + NMO conduit à un diol par addition SYN. Ce diol C₁₇H₃₂O₃ est indédoubleable donc présente un plan de symétrie interne ; donc C=C est de configuration Z : et symétrique.

La réaction de Lémieux-Johnson conduit à deux fonctions acides.

Soit au final la formule ci-contre :

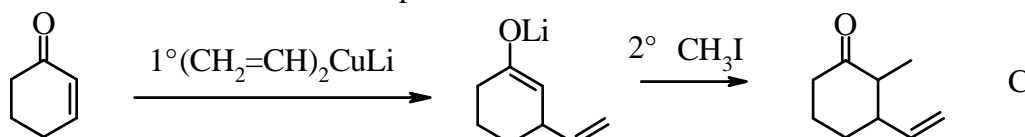


5.

a) A est issu de l'addition nucléophile-1,2 tandis que B l'est par addition nucléophile-1,4.

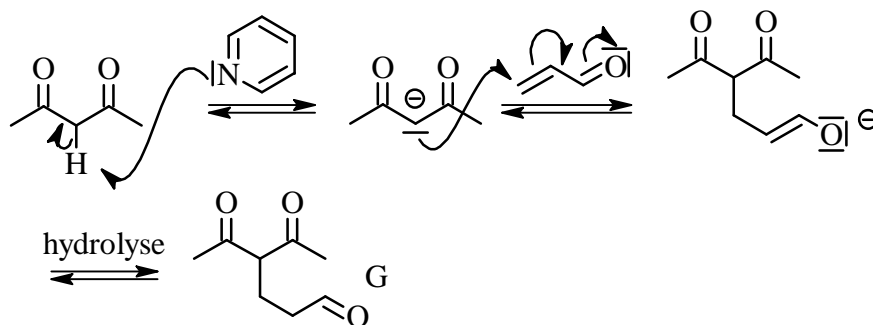


C est issu d'addition nucléophile-1,4 sans hydrolyse suivie directement de C-alkylation, l'énoate intermédiaire étant nucléophile.



b) En s'inspirant des résultats précédents, pour D : action de Me₂CuLi suivi d'hydrolyse acide.

Pour E : action de Me₂CuLi puis ajout de MeI.

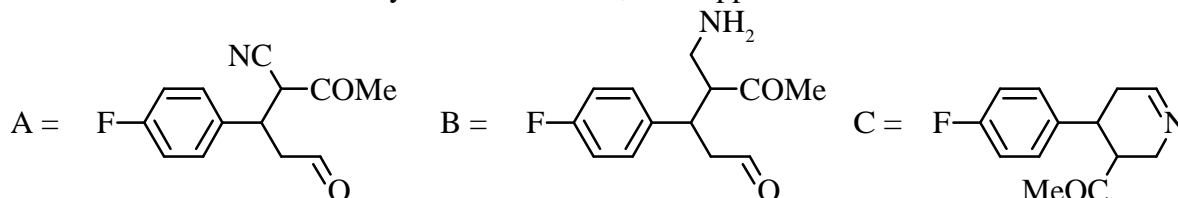


c)

6. On reconnaît pour la formation de A, une addition de Michael ou A_N-1,4 d'un carbanion stabilisé issu de l'action de EtONa sur NC-CH₂-COMe.

B provient de la réduction de A.

C résulte de l'action de la fonction amine nucléophile sur la fonction aldéhyde avec activation in situ de C=O. La fonction aldéhyde est plus réactive que la fonction cétone et le cycle formé à 6 atomes est moins tendu. Il y a mécanisme A_N+E et apparition d'une fonction imine.



Mécanisme de B → C : notons RNH₂ et R'CHO les deux parties réactives.

