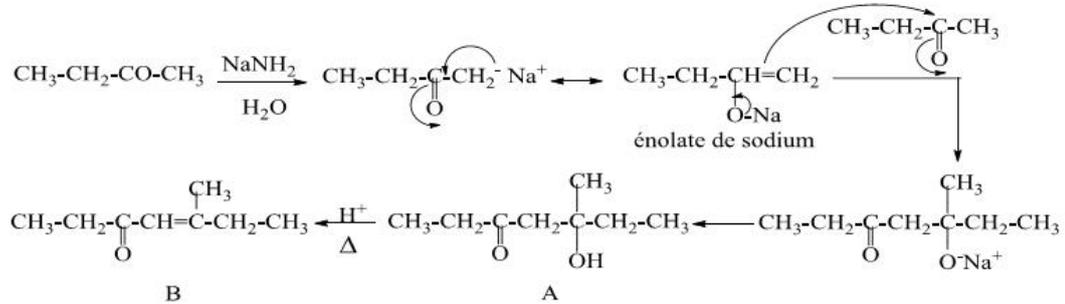


Corrigé-TD7-sur la nucléophilie des systèmes carbonyles énolisables

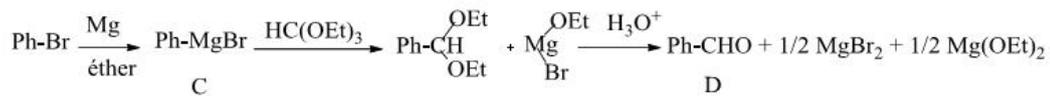
Corrigé exo 1 :

a)



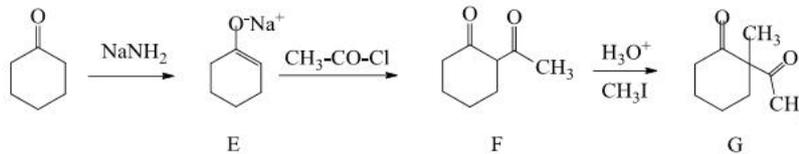
La première étape est la formation de l'énolate de sodium qui présente un caractère nucléophile. L'étape suivante est une condensation de l'énolate sur une cétone : c'est une cétoalysation. La dernière étape est une déshydratation qui permet d'obtenir une cétone α, β -insaturée stable Par conjugaison de la double liaison avec le groupe carbonyle.

b)

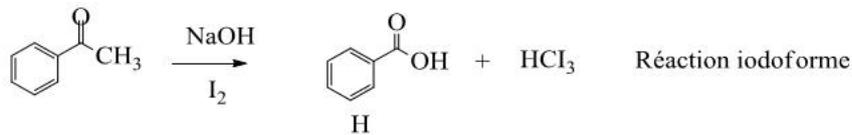


L'action de l'organomagnésien sur le triéthoxyméthane conduit à un acétal. Le traitement de ce dernier par un acide fournit le benzaldéhyde D.

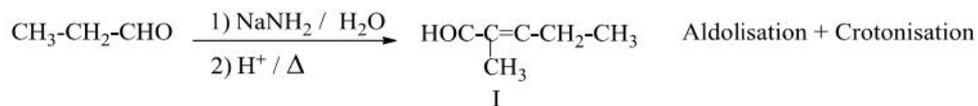
c)



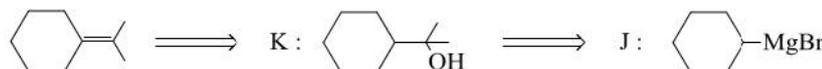
d)



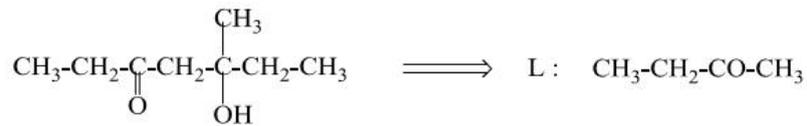
e)



f)

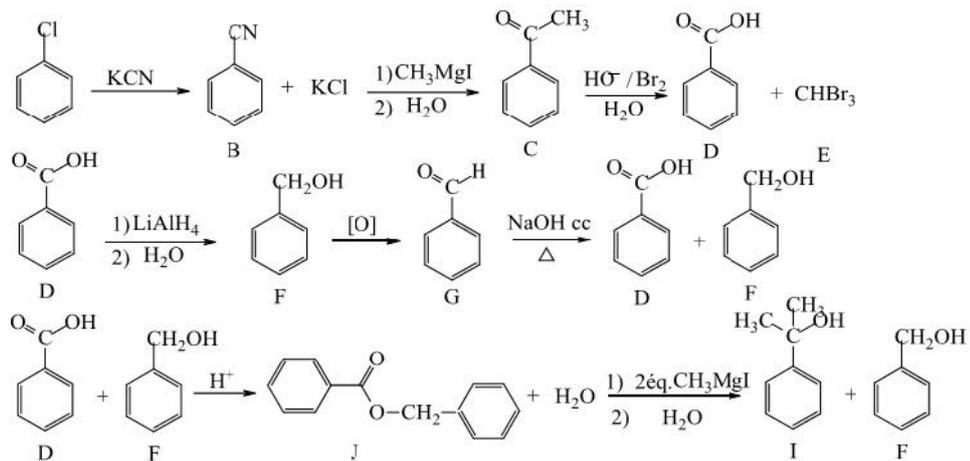


g)



Corrigé exo 2 :

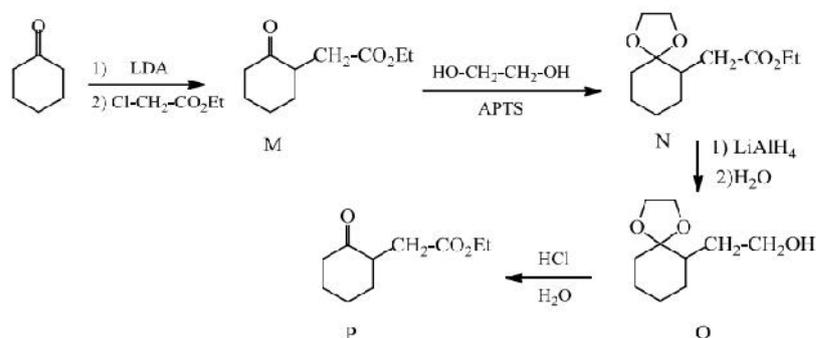
a)



Le passage de **B** à **C** consiste en une attaque de l'organomagnésien sur l'atome de carbone du groupe nitrile. La réaction conduit à un intermédiaire imine qui à son tour s'hydrolyse en cétone **C**.

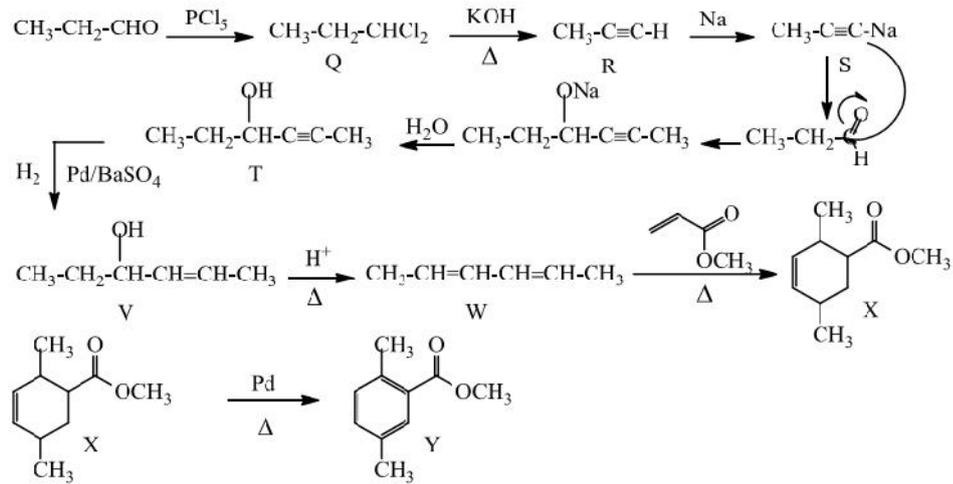
Le traitement de **C** par une solution de brome en milieu basique donne le composé **D** par une réaction haloforme (bromoforme). La réduction de **D** en **F** suivie d'une oxydation aménagée conduit au benzaldéhyde **G**. la réaction de Cannizzaro sur **G** suivie d'une estérification de l'acide et l'alcool formés conduit à l'ester **J**. la condensation de deux équivalents de CH_3MgI sur l'ester **J** entraîne, après hydrolyse, à la formation de **K** et **F**.

b)



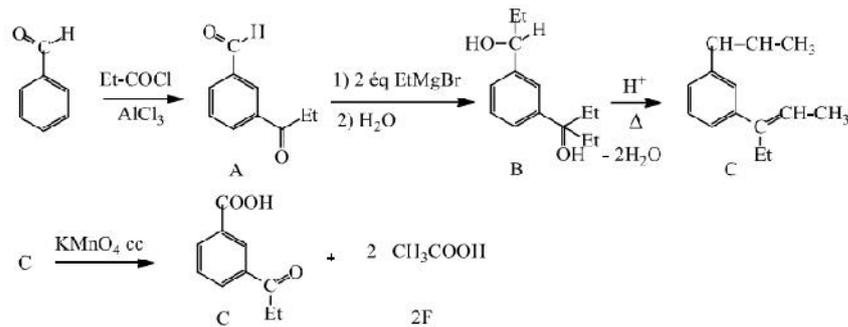
Le passage de **M** à **N** est une réaction de protection de la fonction cétone, elle conduit à un acétal cyclique. L'intérêt de protéger la fonction cétone est de pouvoir réduire la fonction ester sans toucher à la fonction cétone. La dernière étape est la déprotection de la fonction cétone en milieu acide.

c)



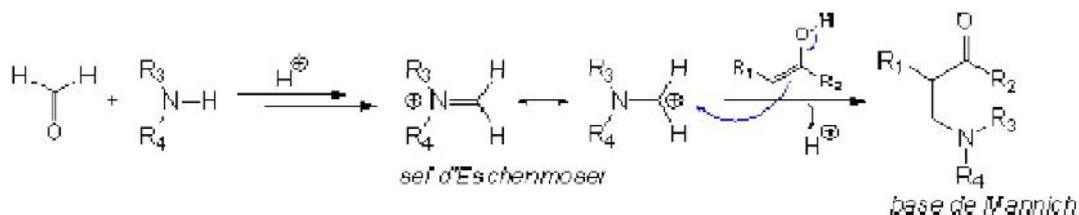
Le sulfate de baryum empoisonne le catalyseur **Pd** et le rend moins actif, la réduction de l'alcyne permet d'obtenir l'alcène correspondant. Le passage de **W** à **X** est une cyclisation entre un diène **W** et un diénophile ($\text{CH}_2=\text{CH-COOCH}_3$) : c'est la réaction de Diels –Alder. Le Pd fixe l'hydrogène, le chauffage de **X** en présence du **Pd** permet son aromatisation.

Corrigé exo 3 :



- La 1^{ère} étape : c'est une substitution électrophile sur un aromatique, elle catalysée par un acide de Lewis, c'est la réaction de Friedel-Craftt. La présence d'un groupement aldéhyde électroattracteur oriente la 2^{ème} substitution en position méta.
- La 2^{ème} étape : est une condensation d'un organomagnésien un dérivé carbonyle. Notons qu'il y a deux groupements carbonyles est donc la condensation se fera sur les deux à la fois.
- La 3^{ème} étape : est une réaction de déshydratation.
- La 4^{ème} étape : est une réaction d'oxydation sur un alcène. Rappelons que dans les conditions indiquées, les aldéhydes intermédiaires sont à leur tour oxydés en acides carboxyliques.

Corrigé exo 4 :



Corrigé exo 5 :

