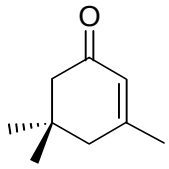
Addition 1,2 et 1,4 sur α,β–énone

L'isophorone est la molécule **A** représentée ci-contre :

A



1- Nommer **A** en utilisant la nomenclature systématique.

2- Quel(s) groupement(s) fonctionnel(s) comporte **A** ? **A** est-il chiral ?

3-- On prépare une solution de bromure de 1-butylmagnésium.

3*a*- Décrire le mode opératoire à suivre pour cette opération et représenter le montage nécessaire.

3*b*- Préciser les réactifs ; le solvant ainsi que les précautions à prendre pour réussir cette préparation.

3*c*- Faire un schéma du dispositif expérimental. Donner l'équation bilan de la réaction.

4- On ajoute ensuite goutte à goutte une solution d'isophorone dans le même solvant (un équivalent par rapport à l'organomagnésien préparé). Après la fin de l'addition, on chauffe au reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 4M ; il se forme initialement un produit organique **B**, non isolé car il conduit dans ces conditions à un mélange de 5 composés isomères, $\mathbf{C_1}$ à $\mathbf{C_5}$, de formule brute $C_{13}H_{22}$.

4*a*- Avec quel dispositif peut-on réaliser une addition goutte à goutte ?

4*b*- Décrire les opérations à effectuer après l'hydrolyse.

4*c*- Pourquoi effectuer une hydrolyse acide pour obtenir chacun des composés purs ?

5- Représenter le produit de réaction avant hydrolyse acide et préciser le mécanisme de sa formation.

6- Donner la structure de **B**, ainsi que la structure de tous les isomères $\mathbf{C_i}$. On détaillera la formation de chaque isomère à partir de **B**.

7- Un produit **B'**, isomère de **B**, est également formé dans cette réaction, mais il est très minoritaire. Il est caractérisé en spectroscopie IR par une bande d'absorption intense vers 1715 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison C=O

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

7*a*- Sur quel autre site électrophile de l'isophorone l'organomagnésien peut-il réagir ? Justifier votre réponse à l'aide d'écriture de formes mésomères.

7*b*- Représenter **B'**.

7*c*- Détailler le mécanisme de sa formation. Proposer une explication pour la faible proportion de **B'** obtenue dans le cas de l'isophorone comme substrat.

8- On fait réagir un autre magnésien RMgBr avec l'isophorone **A** dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le bromure de 1-butylmagnésium. On obtient dans ce cas, après le même traitement que précédemment, uniquement deux hydrocarbures isomères $\mathbf{D_1}$ et $\mathbf{D_2}$.

Quel est le bromoalcane RBr utilisé ? Représenter les composés $\mathbf{D_1}$ et $\mathbf{D_2}$.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Correction :

1- **A** est la 5,5-diméthylcyclohex-2-èn-1-one.

2- **A** comporte une fonction carbonyle (cétone) une double liaison C=C (fonction alcène ou éthylénique) un cycle carboné (dérivé du cyclohexane). **A** n'est pas chiral car il n'y a pas de centre asymétrique.

3*a*- Il est nécessaire lors de la préparation d'un organomagnésien de prendre les précautions qui suivent :

- atmosphère contrôlée (diazote ou vapeur de solvant telle que celle de l'éthoxyéthane) ;
- milieu anhydre (verrerie séchée à l'étuve, solvant et réactifs anhydres) ;
- la réaction peut être amorcée par du diiode ou du dibromoéthane ou par simple chauffage
- c'est une réaction exothermique (prévoir un réfrigérant à eau et un bain froid pour la stopper au cas où elle s'emballerait) ;
- addition, sur copeaux de Mg, ni trop lente (on observerait un blocage cinétique et donc une accumulation de RX) ni trop rapide (il y a risque d'emballement de la réaction et d'accumulation de RX) de RX placé en solution dans une ampoule de coulée isobare. Il faut éviter la réaction parasite de couplage de ***Würtz*** :

$$RMgX + RX \rightarrow R\text{-}R + MgX_2$$

- le montage comporte : un tricol, une agitation (mécanique éventuelle), un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium empêchant l'humidité de l'air de pénétrer dans le montage et une ampoule de coulée isobare ;
- l'avancement de la réaction est contrôlé par l'exothermicité qui se dégage : on doit être au reflux du solvant si celui-ci est volatil comme l'éthoxyéthane.

3*b*- On utilise :

- des copeaux de magnésium préalablement passés à l'étuve ;
- du 1-bromobutane
- un solvant basique au sens de Lewis et aprotique (risque de solvolyse de l'organomagnésien) tel que l'éthoxyéthane ou le THF (tétrahydrofurane) :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.