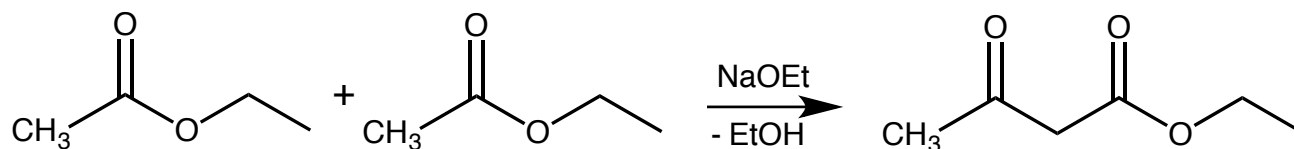


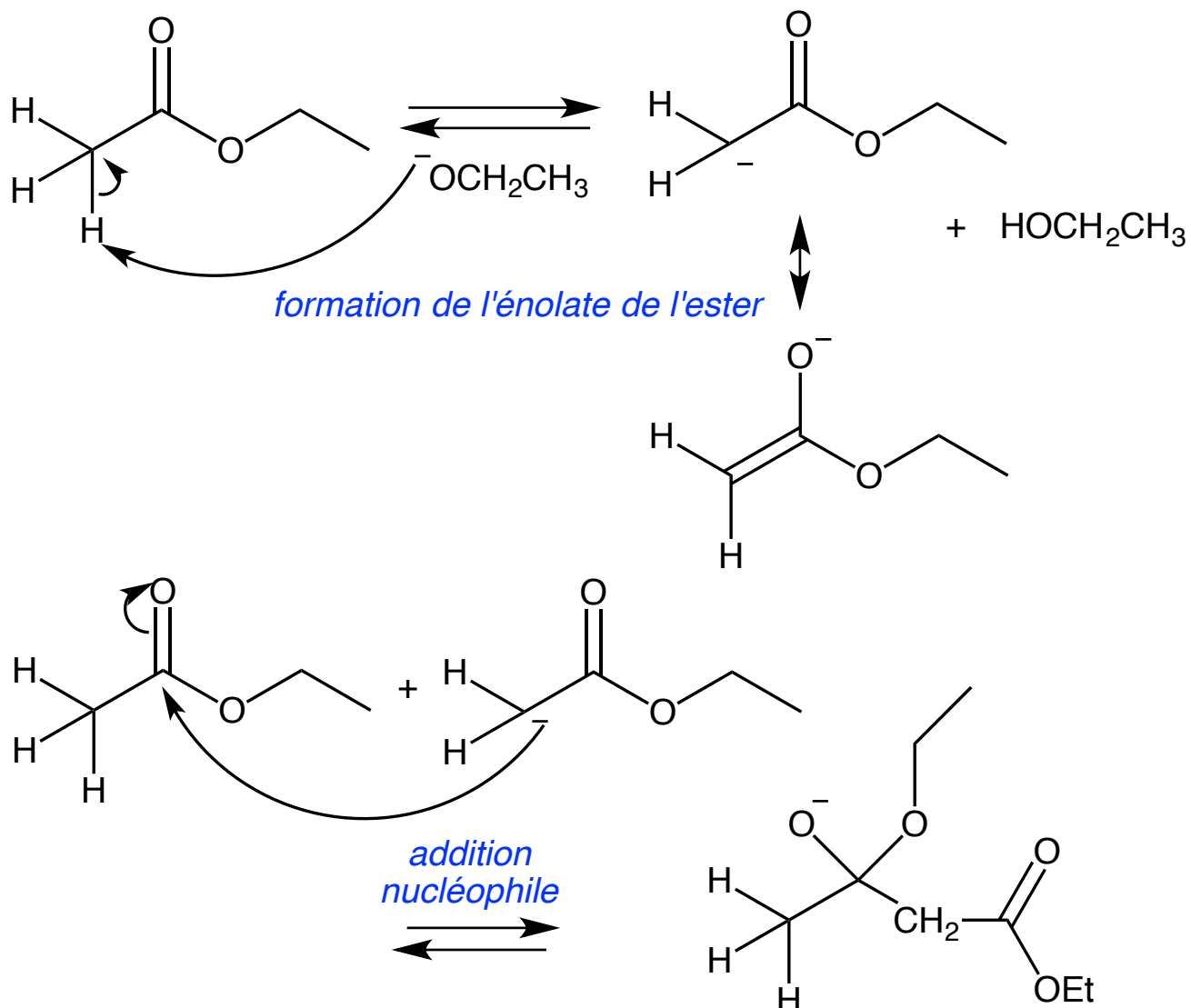
4) Réactions des énolates avec des dérivés carbonylés (suite)

Condensation de Claisen



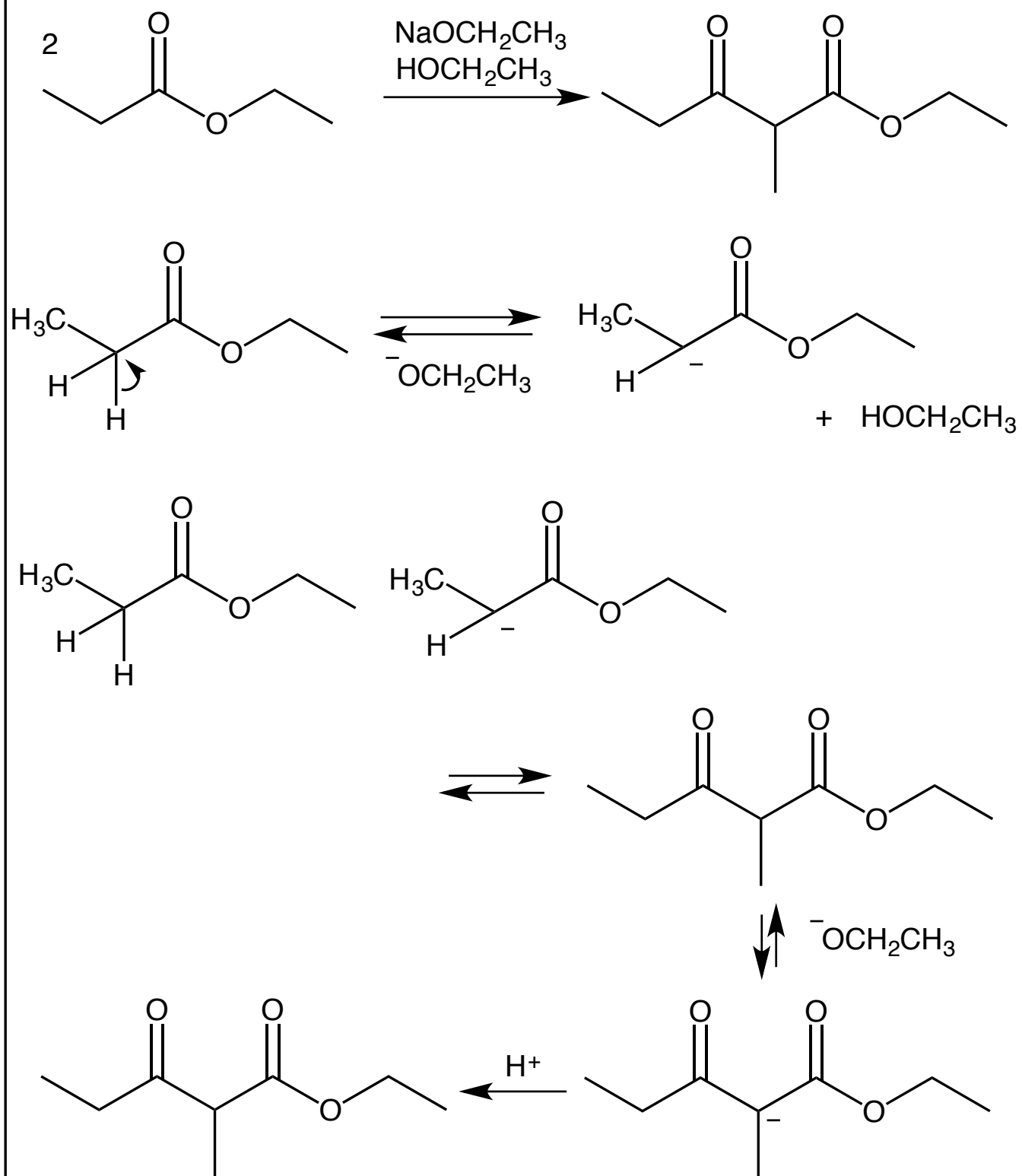
= réaction de l'énolate d'un ester avec un composé carbonylé

Mécanisme



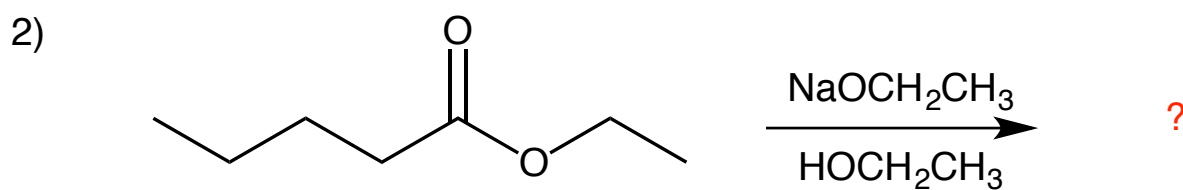
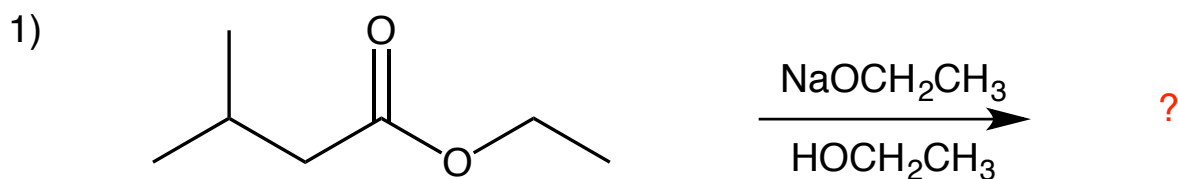
Mécanisme (suite)

Exemple

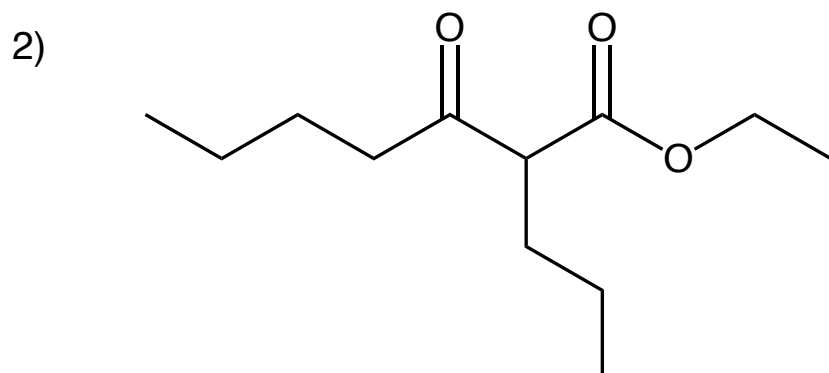
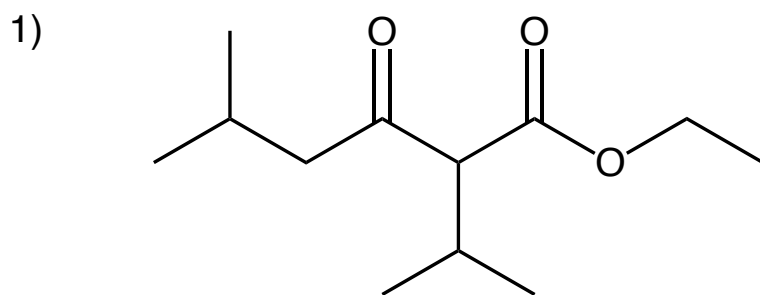


Exercices

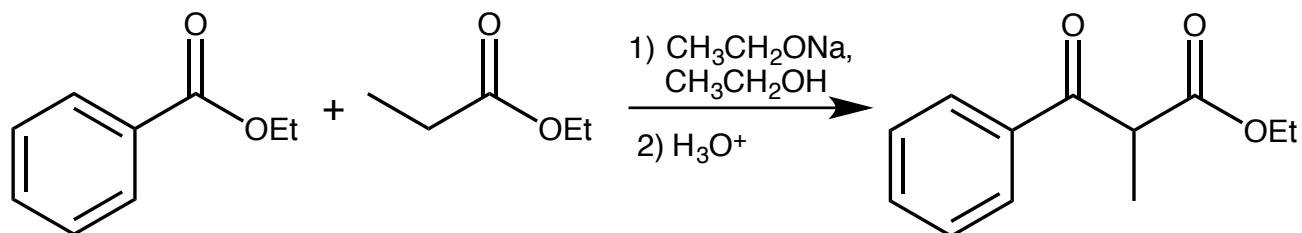
Donnez les produits qui résulteront de la condensation de Claisen dans le cas 1) du 3-méthylbutanoate d'éthyle, 2) du pentanoate d'éthyle. Pour chacune des réactions, la base est l'éthanolate de sodium et le solvant est l'éthanol.



Solutions



Condensation de Claisen mixte (avec deux esters différents)



= réaction de l'énolate d'un ester avec autre ester (un des esters n'a pas d'hydrogène en α)



Problème 19.1 (S)

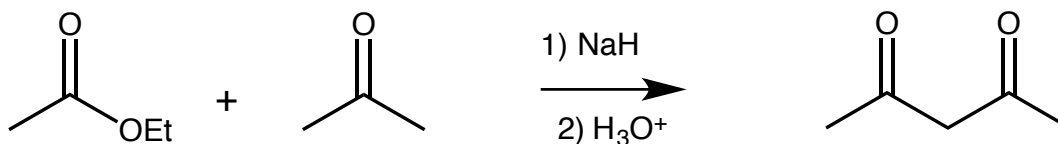


Problème 19.3 (S)



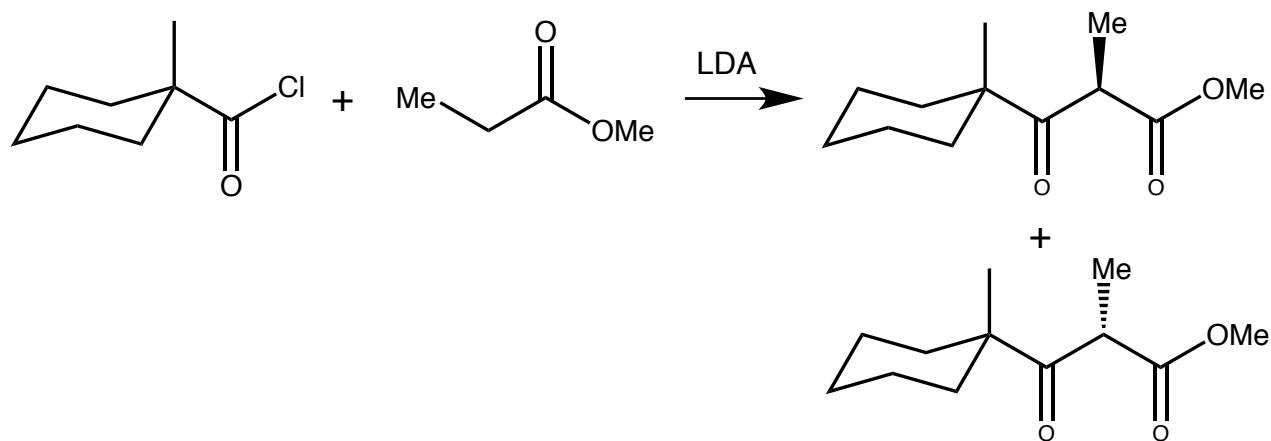
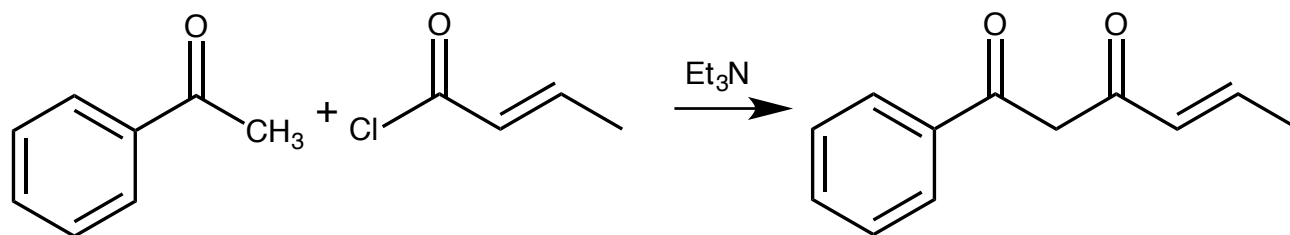
Problème 19.4 (S)

Condensation de Claisen mixte (entre une cétone et un ester)

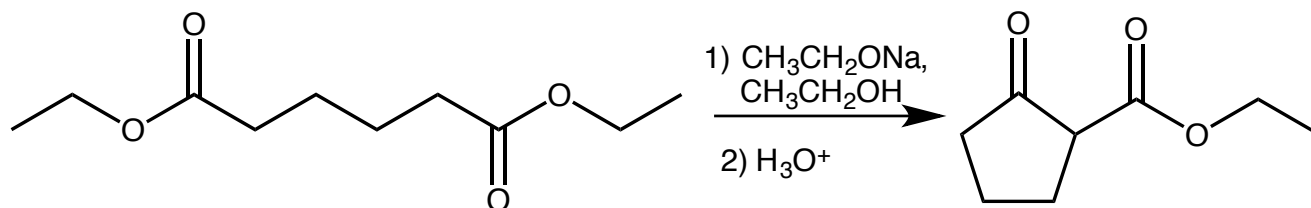


La cétone est plus acide que l'ester. Elle est donc convertie en énolate avant l'autocondensation de l'ester sur lui-même.

Bonus : autres condensations de Claisen mixtes

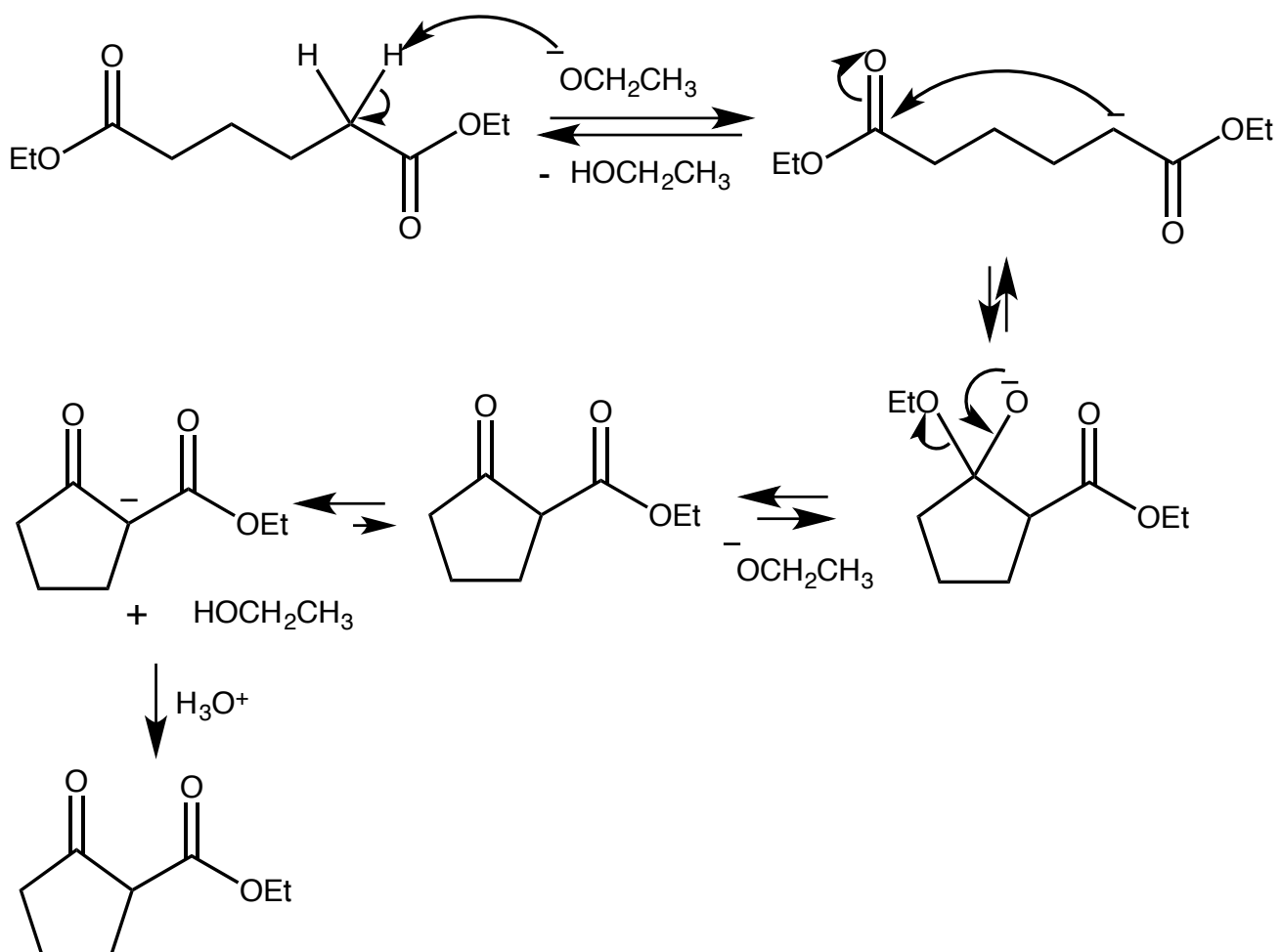


Condensation de Dieckmann (Claisen intramoléculaire)



Réaction souvent utilisée pour faire des cycles à 5 ou à 6

Mécanisme

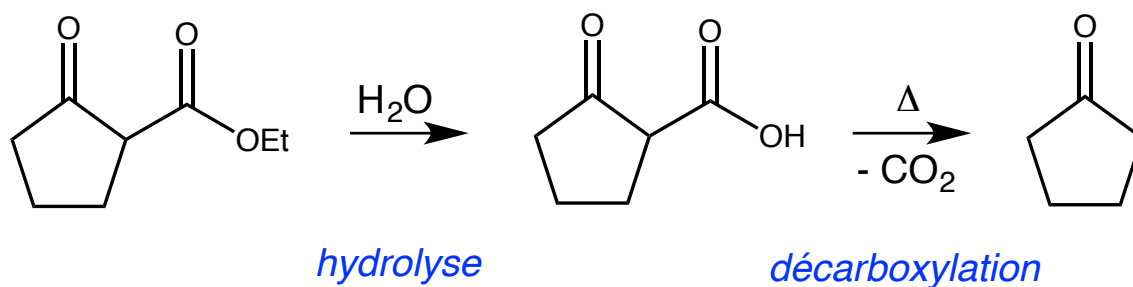




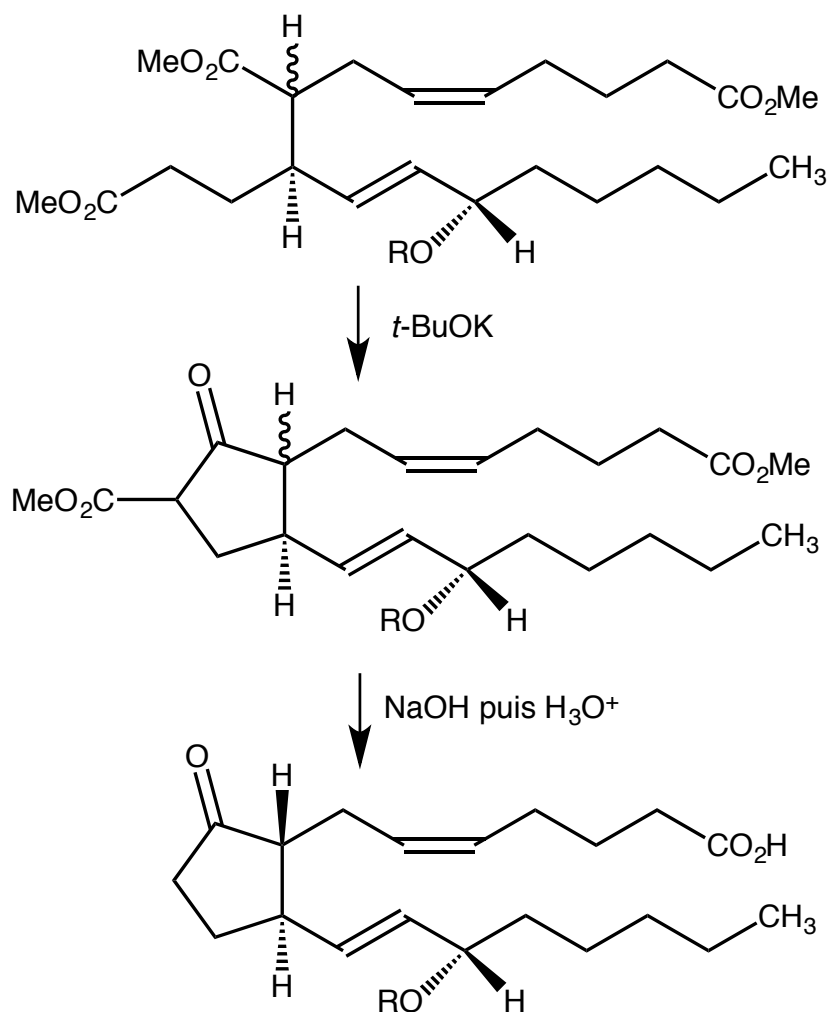
Problème 19.2 (S)

Condensation de Dieckmann (suite)

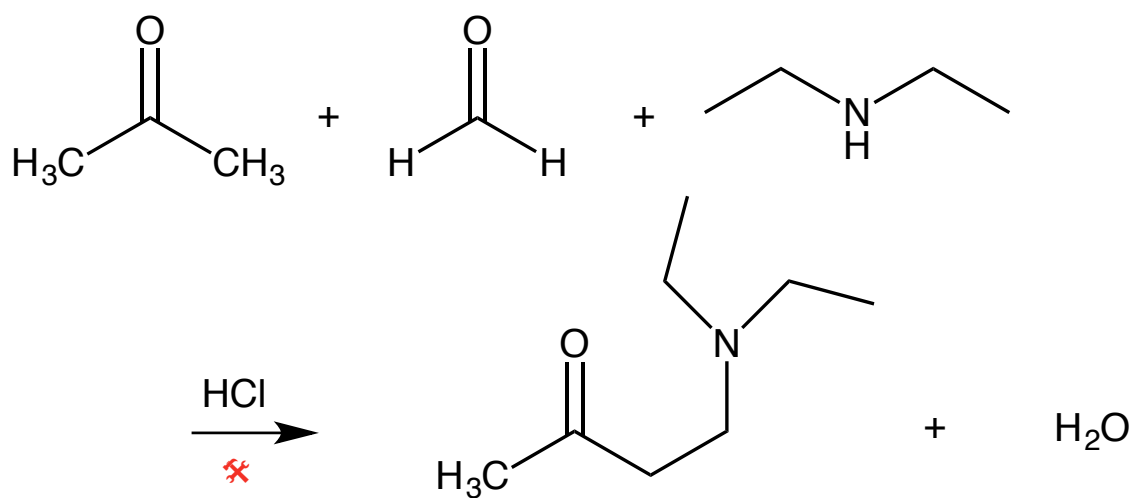
Potentiels de la méthode : préparer des cétones cycliques



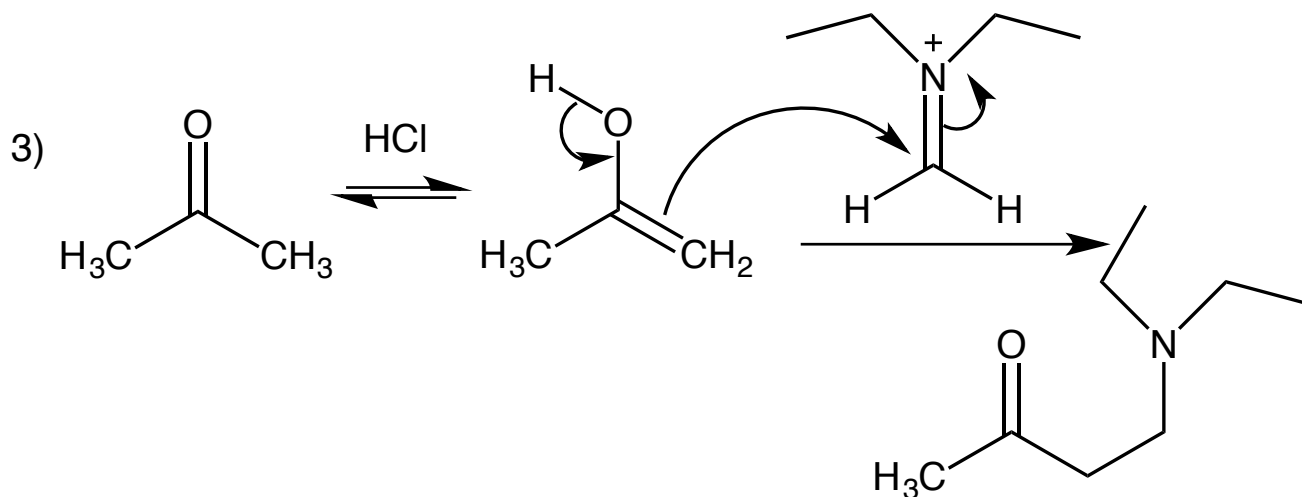
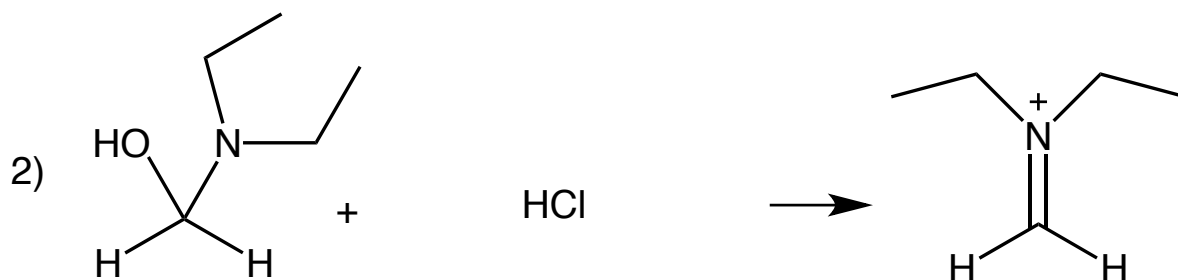
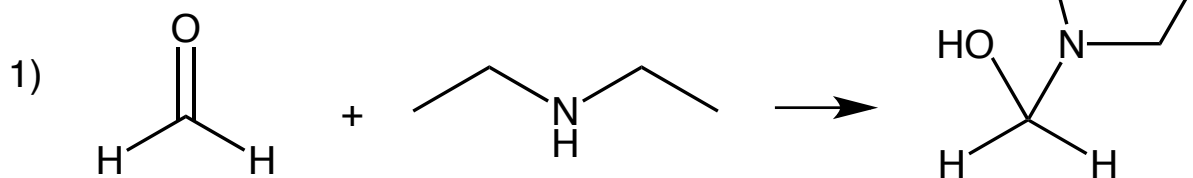
Exemple



5) Réaction de Mannich

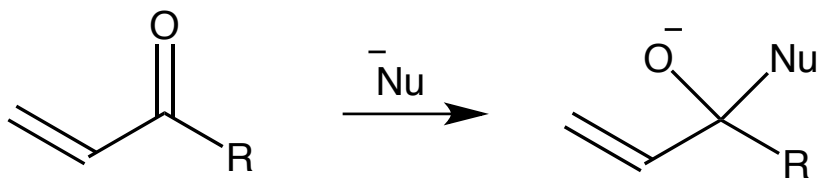
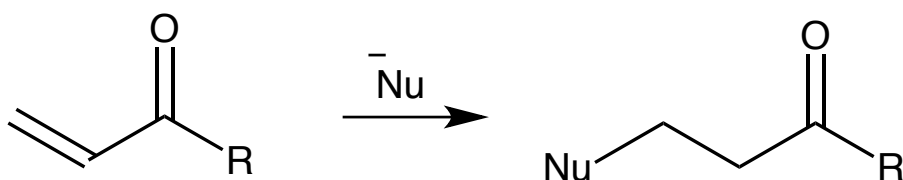


Mécanisme

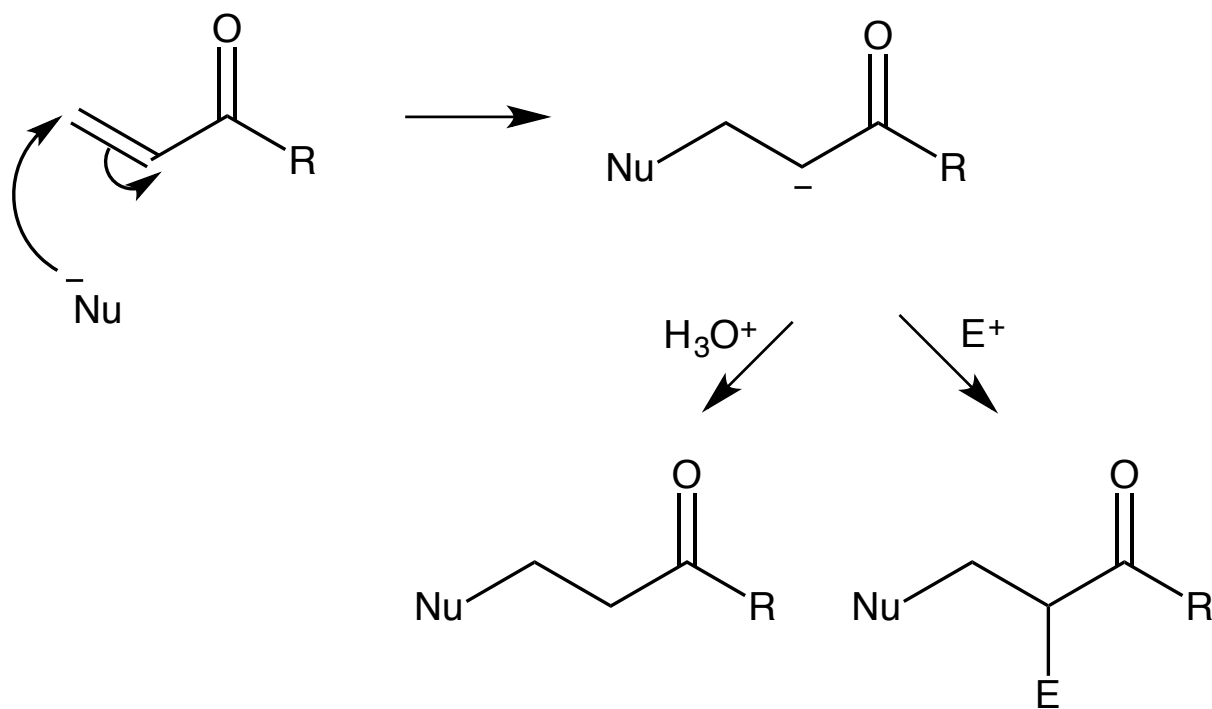


6) Additions conjuguées

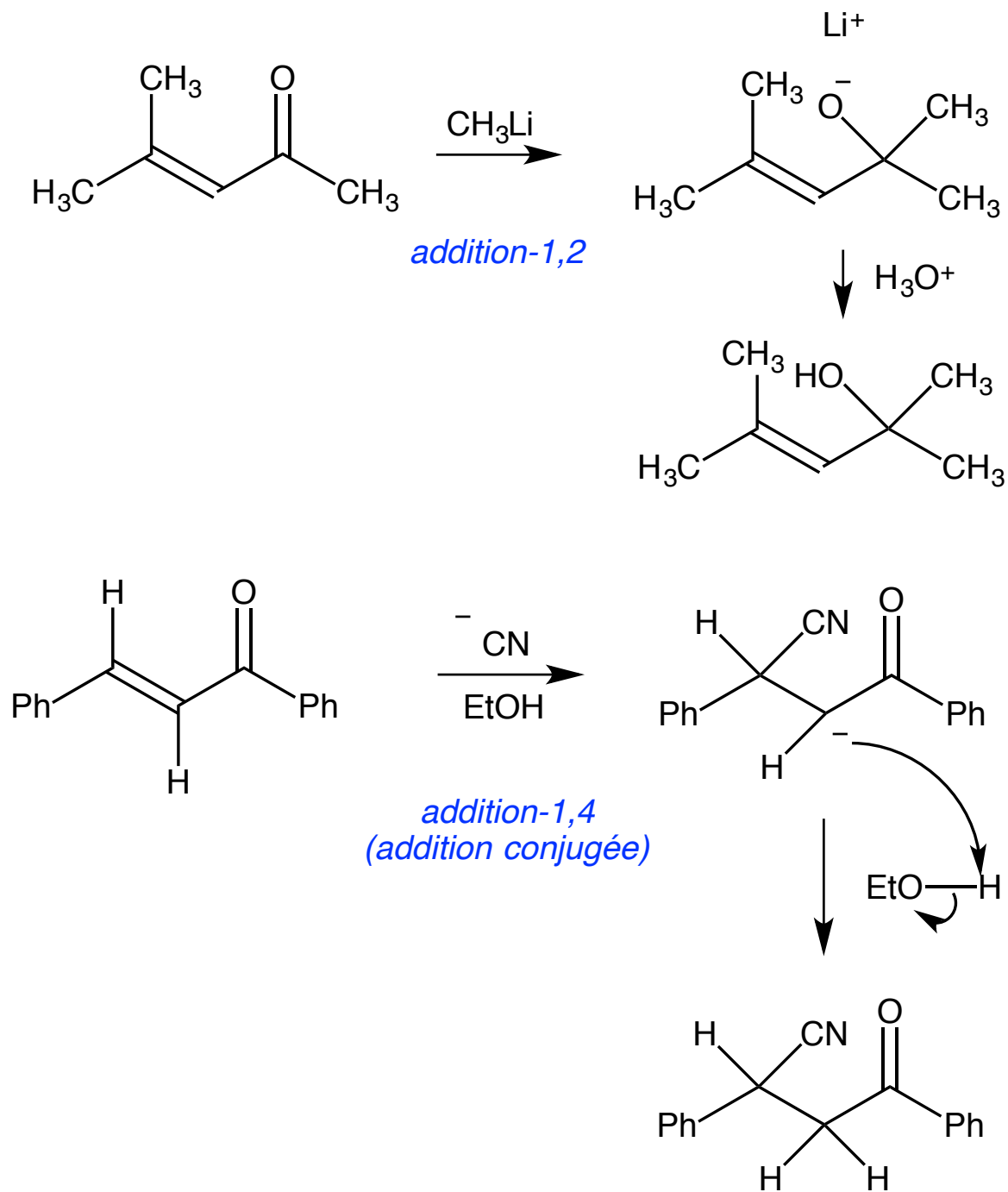
rappel

*addition-1,2**addition-1,4*
(addition conjuguée)

mécanisme

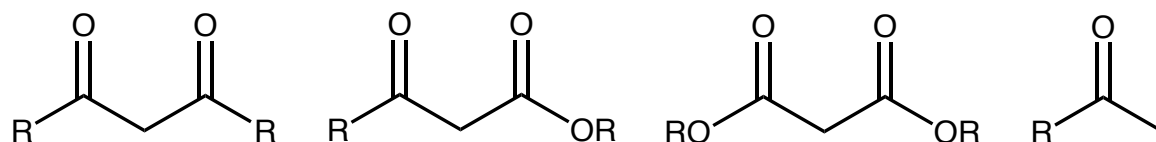


Exemples

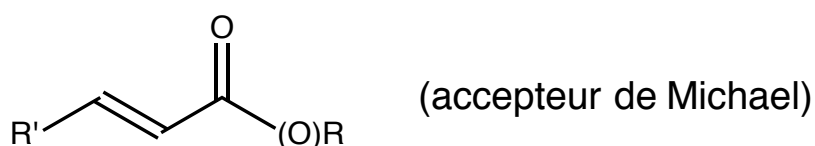


Addition de Michael

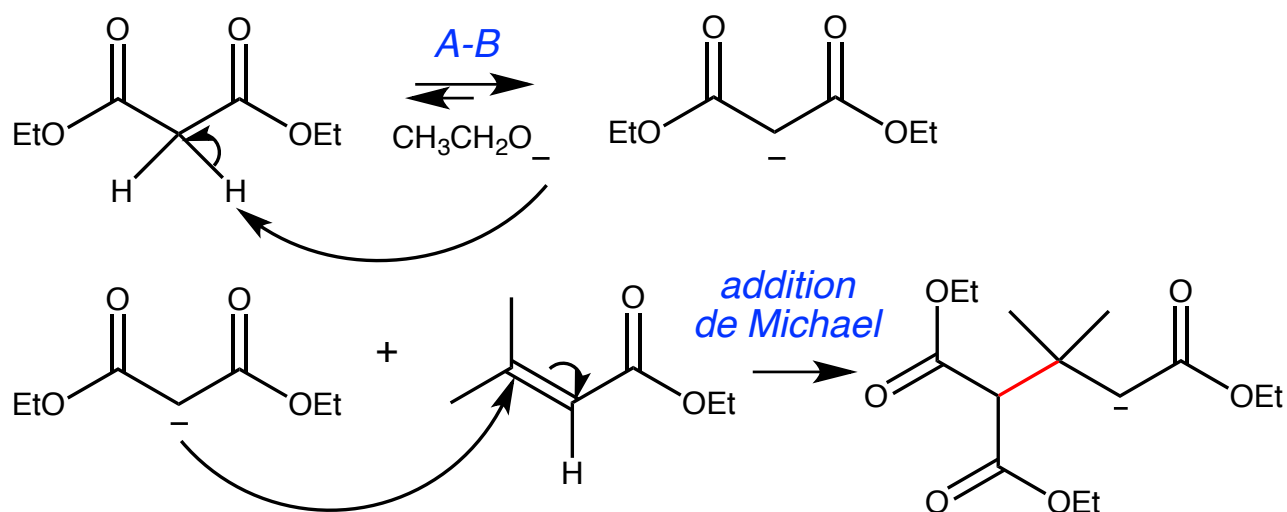
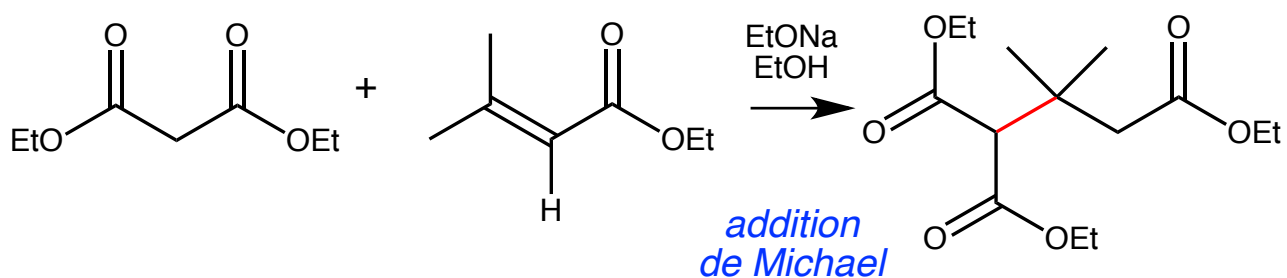
Addition d'un dérivé du type



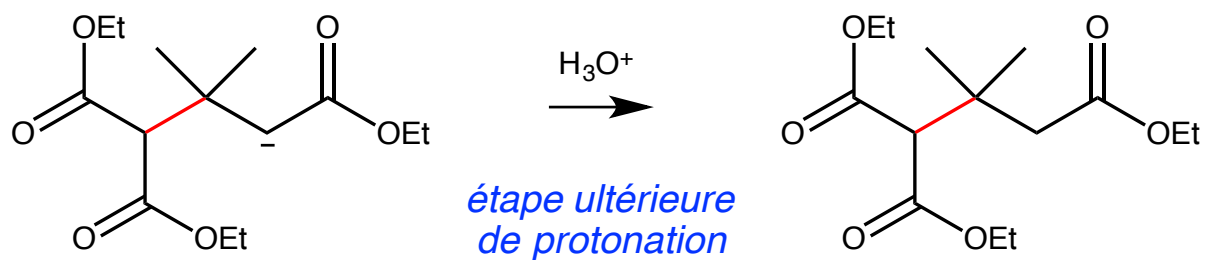
sur un dérivé carbonyle conjugué en addition 1,4 ("addition conjuguée")



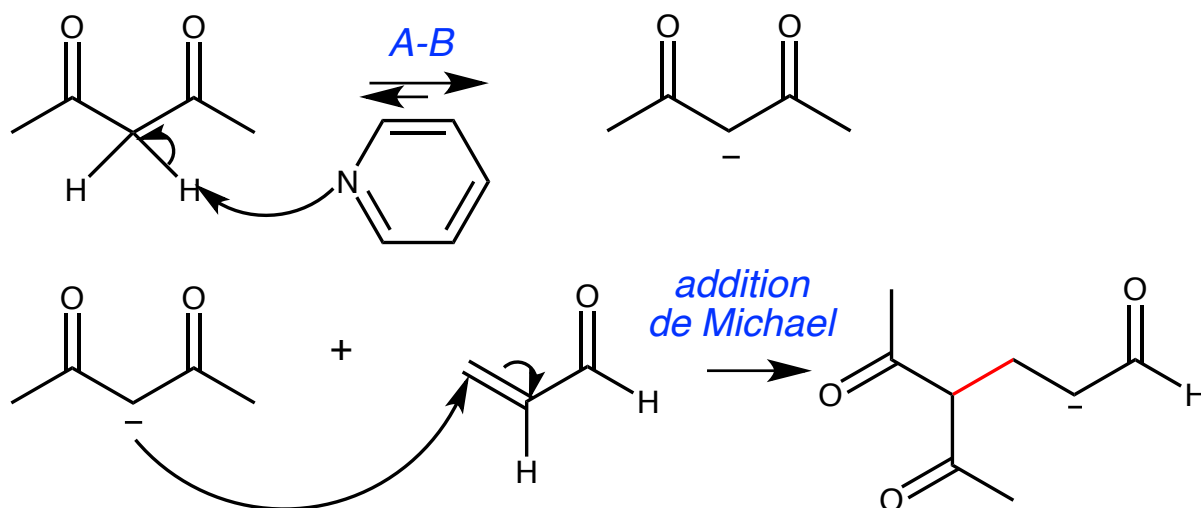
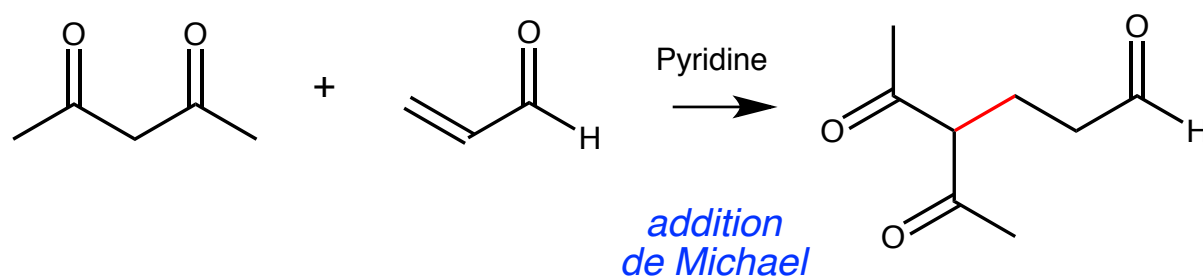
Exemple 1



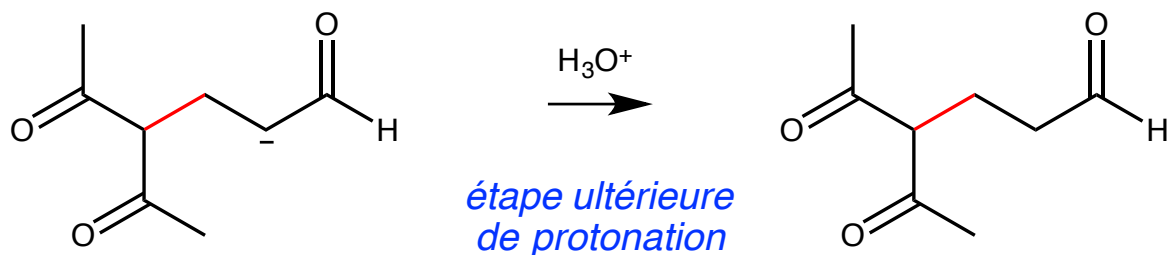
Addition de Michael (suite)



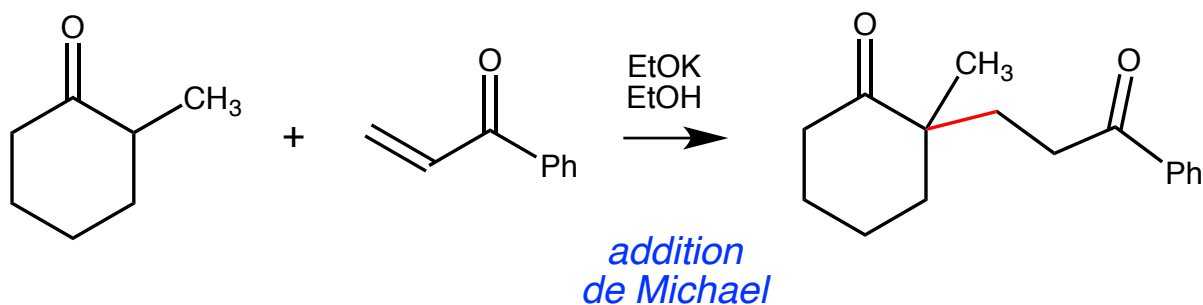
Exemple 2



Addition de Michael (suite)



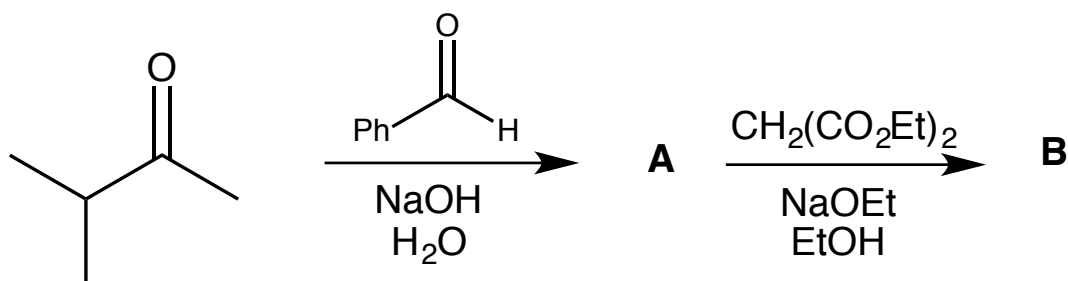
Exemple 3



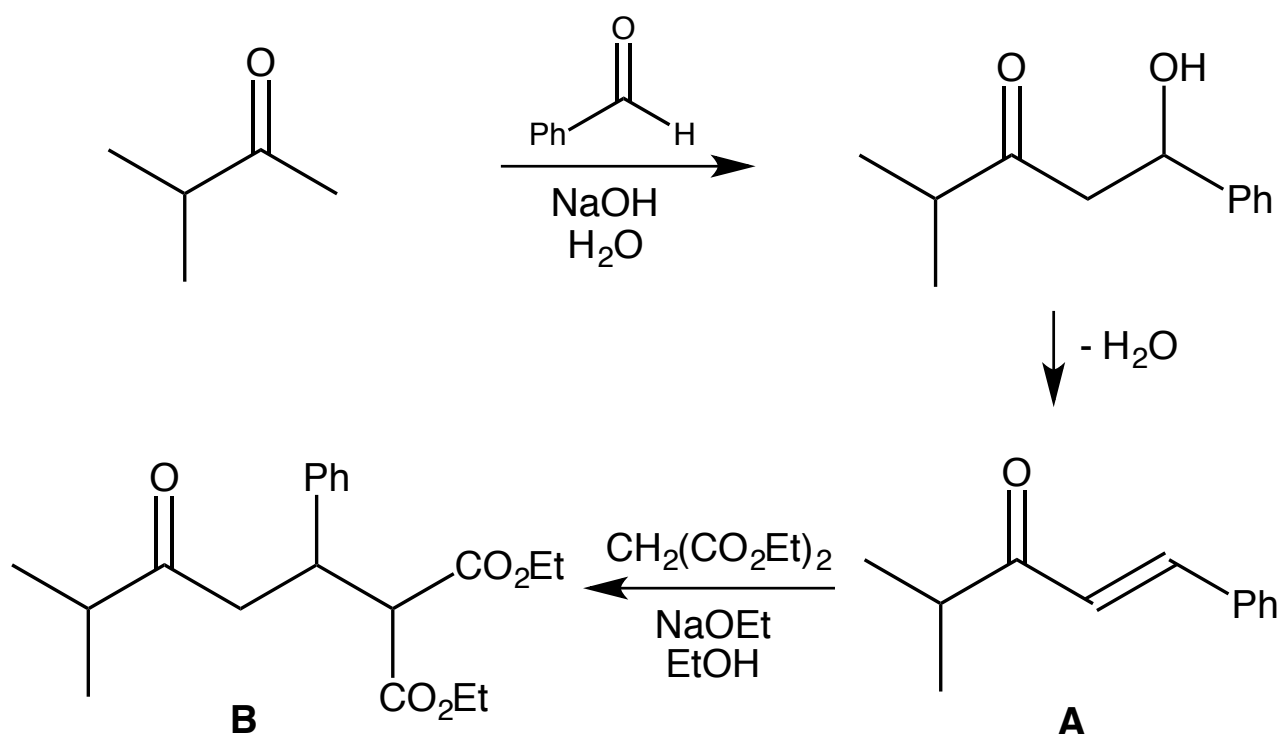
L'addition de Michael est également réalisable avec une cétone

Exercice 1

Écrivez la structure des produits **A** et **B** et les mécanismes.



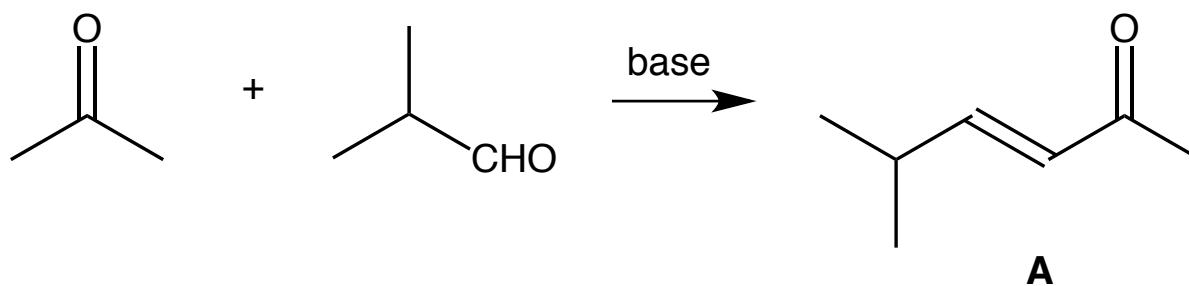
Solution



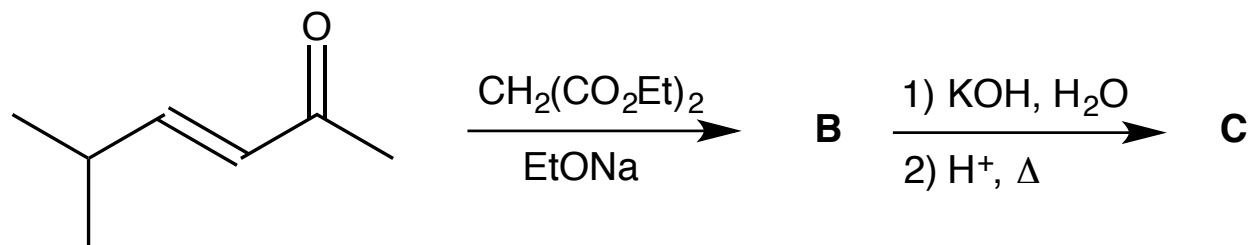
Dans cet exemple, l'accepteur de Michael **A** a d'abord été préparé par une réaction aldol suivie d'une déshydratation. L'addition conjuguée du diester a ensuite été réalisée dans la seconde étape.

Exercice 2

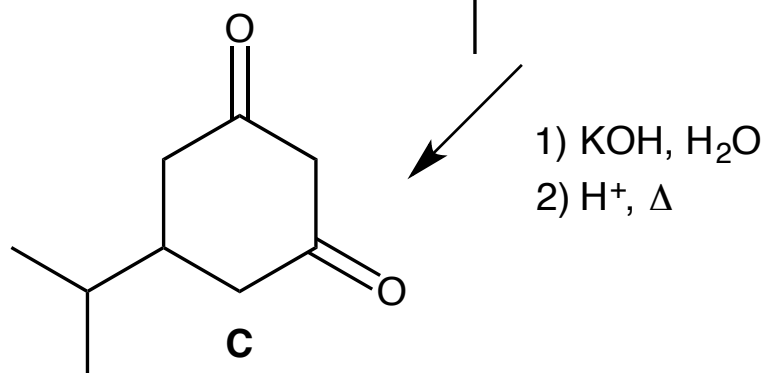
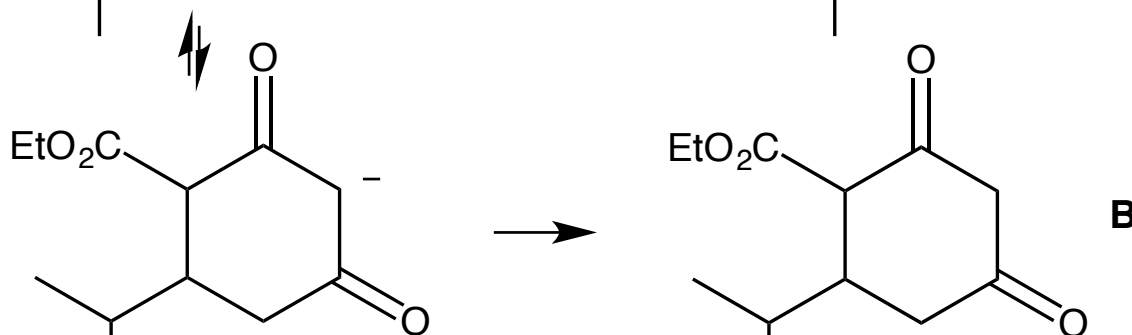
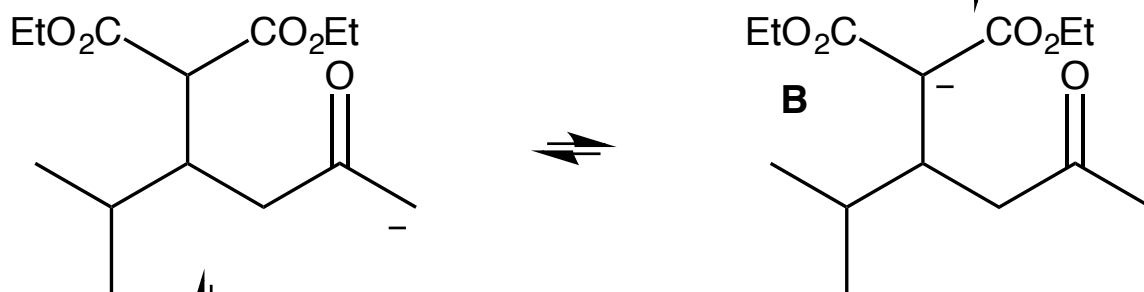
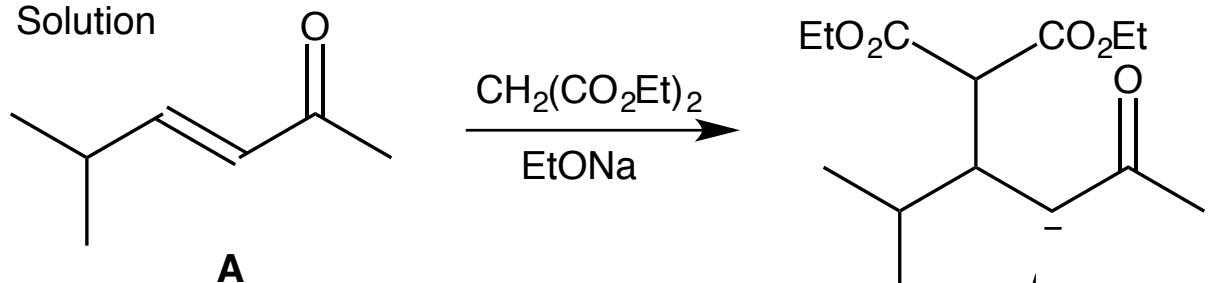
Expliquez la formation de **A**.



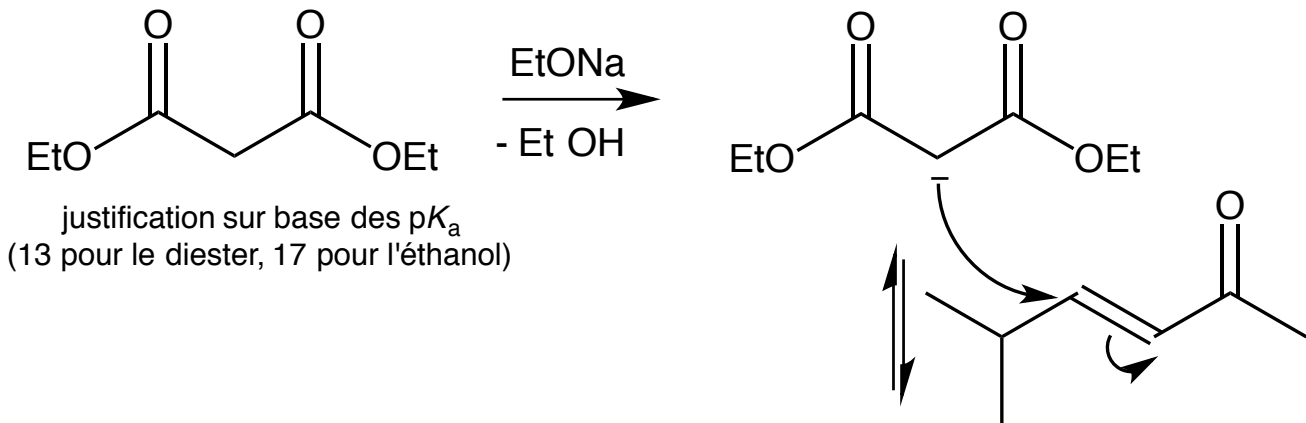
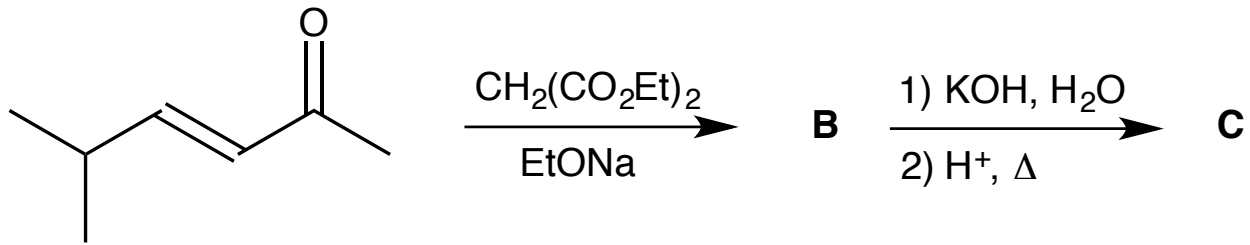
Écrivez la structure des produits **B** et **C** (Bonus)



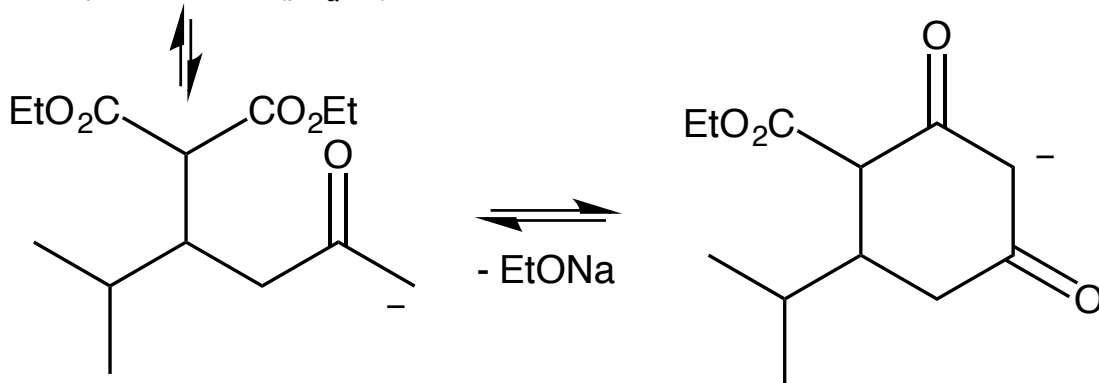
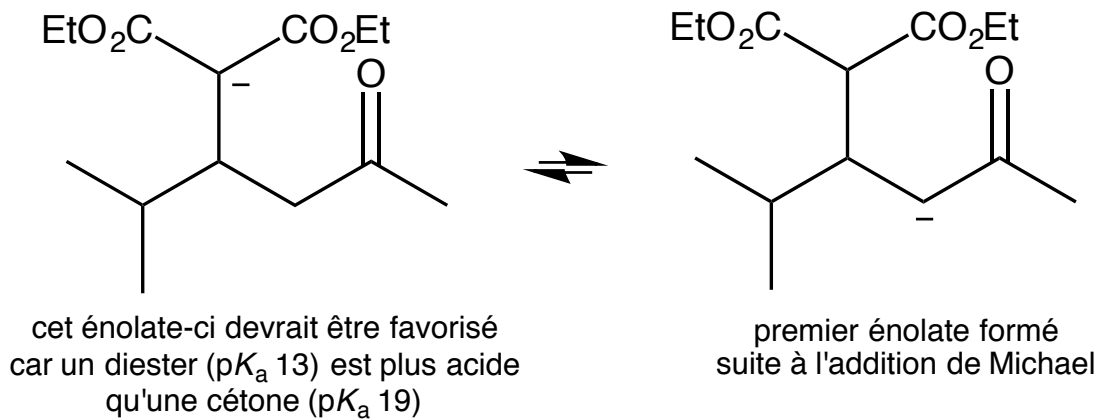
Solution

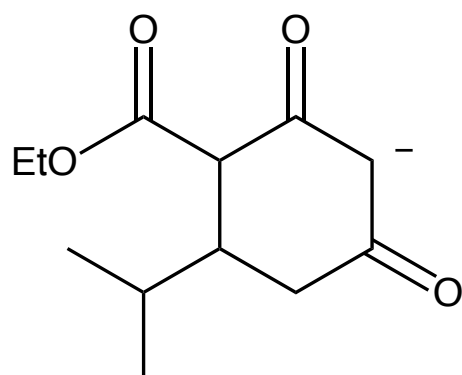
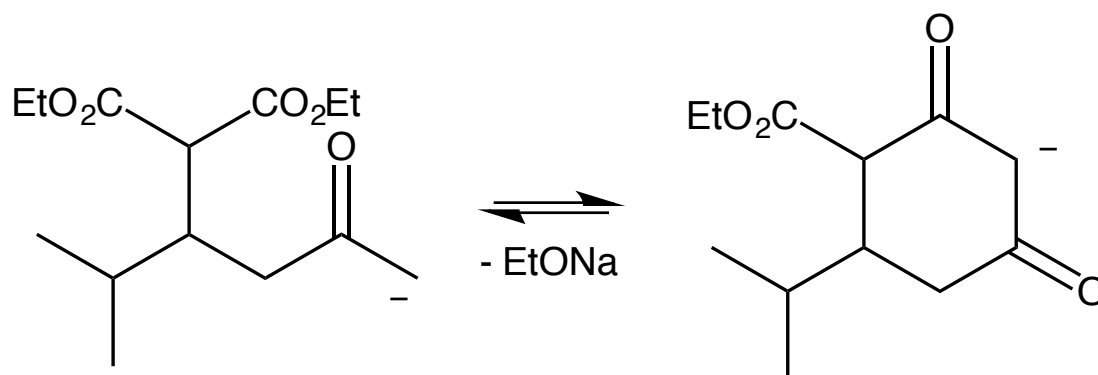


Écrivez la structure des produits **B** et **C**, explications et mécanismes

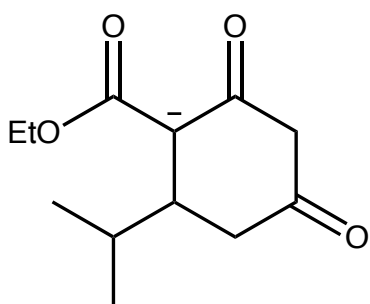


justification sur base des pK_a
(13 pour le diester, 17 pour l'éthanol)

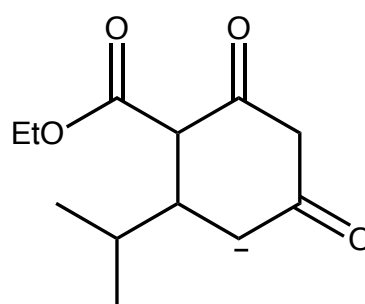




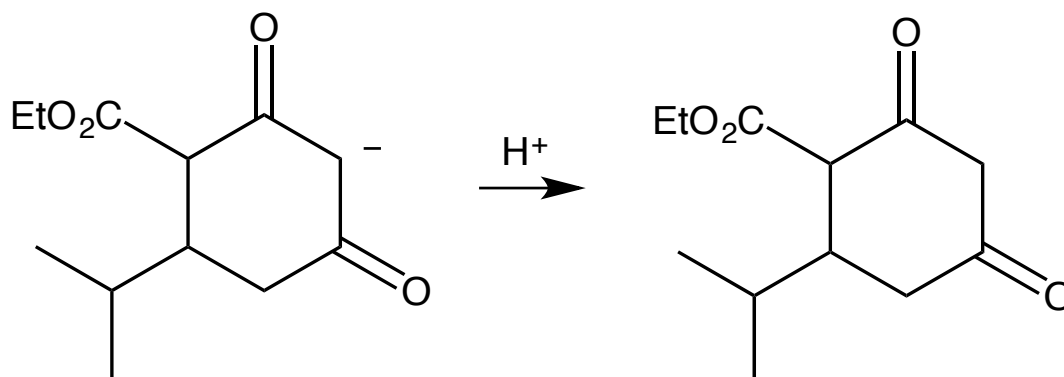
énolate de dicétone favorisé par rapport à :

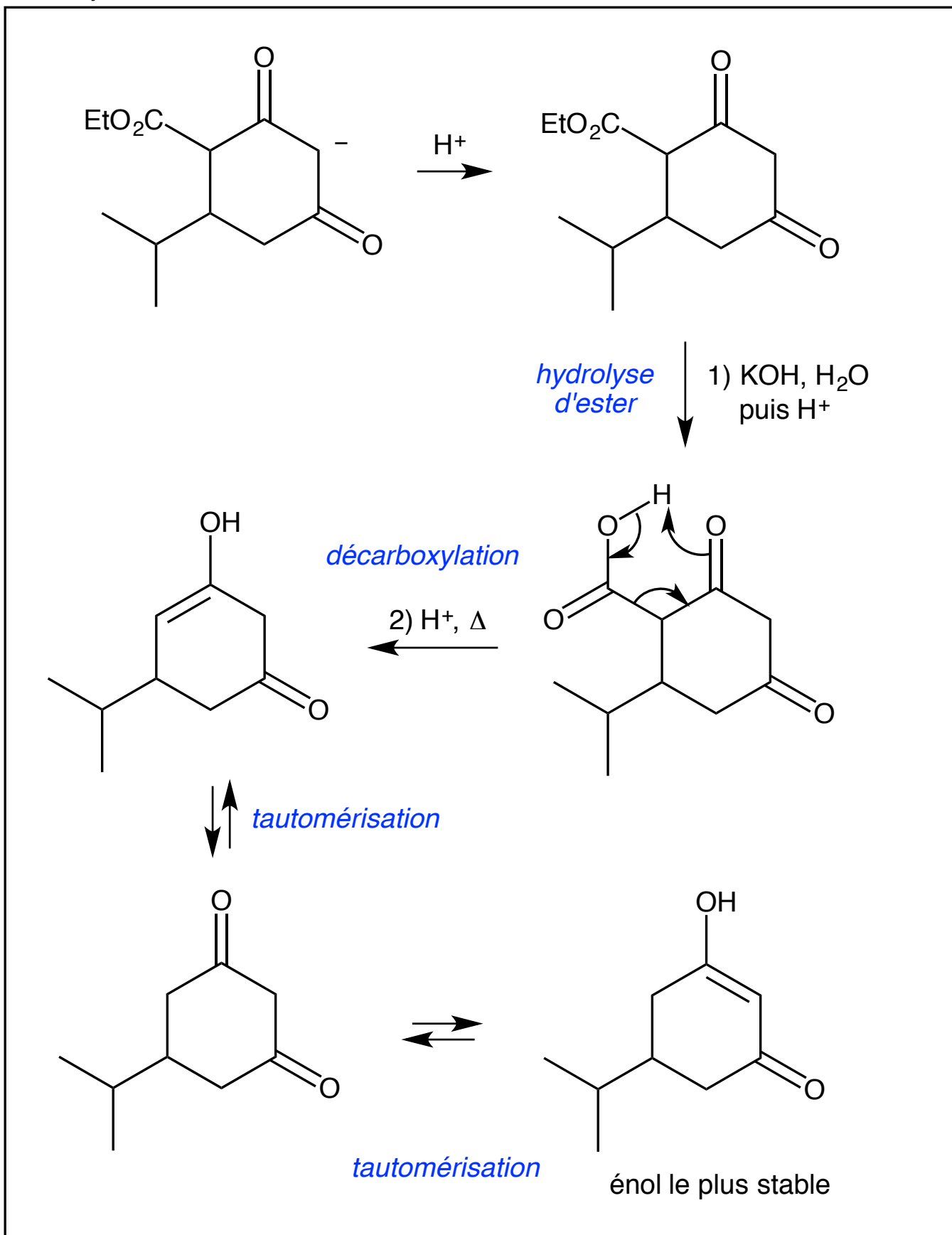


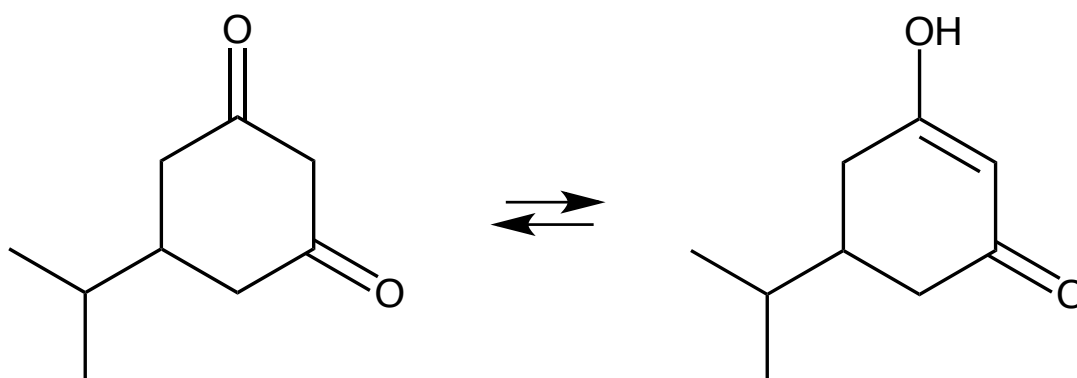
"énolate d'un cétoester"



"énolate d'une cétone"



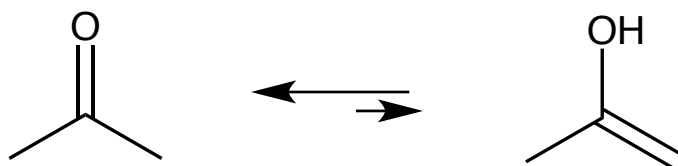




tautomérisation

La *tautomérisation* est un réarrangement qui permet à deux isomères de s'interconvertir grâce au déplacement simultané d'un proton et d'une double liaison. On dit souvent que l'énol se *tautomérise* en composé carbonylé correspondant. Les deux espèces sont qualifiées de *tautomères*.

L'équilibre est généralement en faveur du composé carbonylé :



Dans le cas particulier des dicétones, l'énol est souvent favorisé :

