

Ref : Chimie Organique Expérimentale
 M Blanchard-Desce, Bruno Fasset
 François Guyot, Ludovic Jullien
 Serge Palacin
 Hermann p284

284

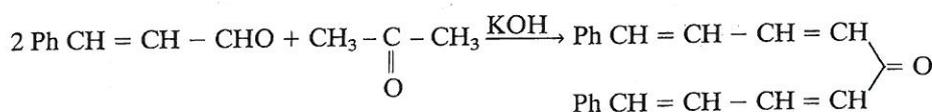
ALDÉHYDES ET CÉTONES

3) **ALDOLISATION CROISÉE : RÉACTION DU CINNAMALDÉHYDE SUR LA PROPANONE**

\$

☺

🕒



M

- erlenmeyer de 100 ml
- agitateur magnétique
- filtre verre fritté

P

- cinnamaldéhyde ⚠
- propanone (acétone)
- soude 2 M
- éthanol à 95 %

Le cinnamaldéhyde est irritant : il faut donc éviter le contact avec la peau.
 La manipulation de soude impose le port de lunettes de protection et de gants.

Mode opératoire

Introduire dans l'erlenmeyer 25 ml d'éthanol à 95 %, puis ajouter 4 ml de cinnamaldéhyde ⚠. Agiter de façon à obtenir une solution homogène puis ajouter 15 ml de soude aqueuse 2 M. Tout en maintenant l'agitation, additionner en une seule fois 1 ml de propanone. On observe, après 1 ou 2 secondes, l'apparition d'un trouble dans la solution auparavant homogène. Après 15 minutes d'agitation, les cristaux de dicinnamalacétone qui se sont formés sont recueillis par filtration sur verre fritté. Laver avec un peu d'éthanol puis laisser sécher par aspiration.

Le produit est identifié par son point de fusion : $T_{\text{fus}} = 140^\circ\text{C}$.

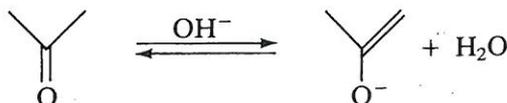
Le rendement est quantitatif.

Discussion

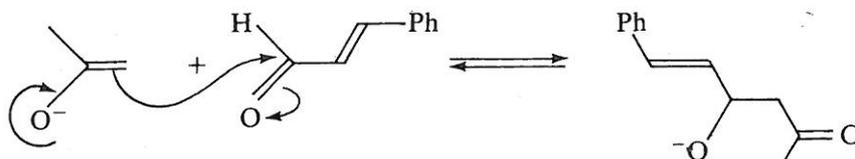
1) Il s'agit ici d'une double réaction d'aldolisation croisée, ou mixte (faisant intervenir deux composés carbonyles différents) suivie de déshydratation.

1^{re} étape : formation de la cinnamalacétone

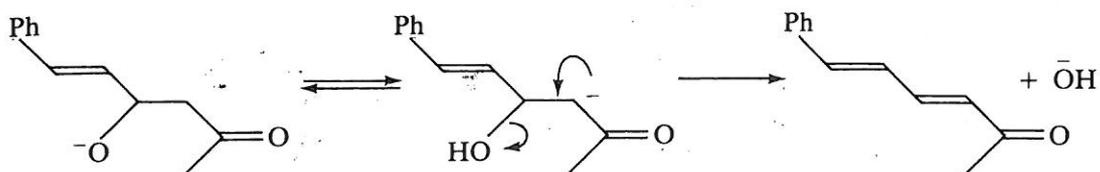
- formation de l'énolate de l'acétone :



- addition de l'énolate sur le carbonyle le plus réactif du milieu vis-à-vis de l'addition nucléophile, c'est-à-dire le cinnamaldehyde :



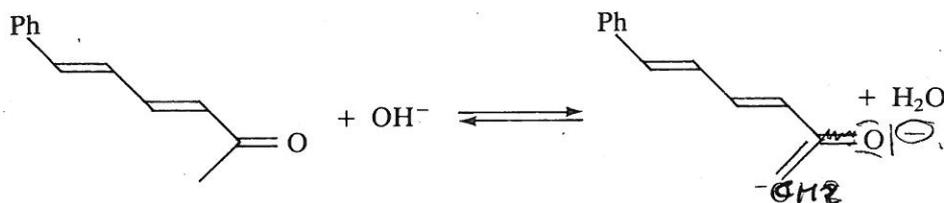
- déshydratation :



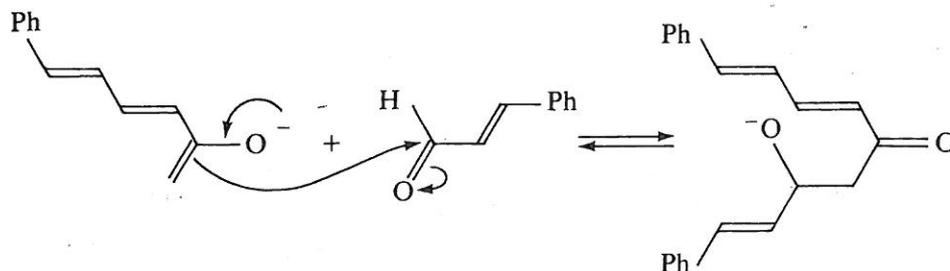
Cette déshydratation est facile car elle conduit à la cinnamalacétone stabilisée par conjugaison.

2^e étape : formation de la dicinnamalacétone

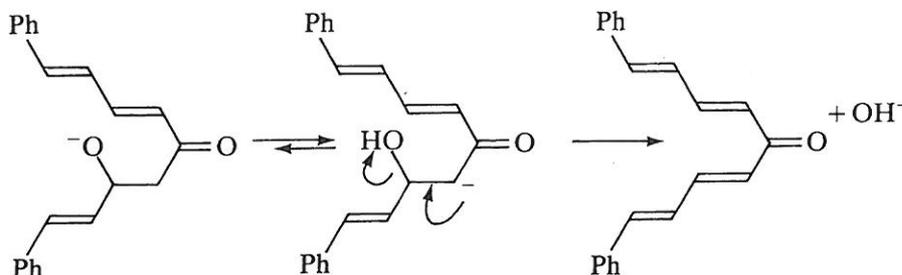
- formation de l'énolate de la cinnamalacétone



- addition de cet énolate sur le carbonyle le plus réactif du milieu, c'est-à-dire celui du cinnamaldehyde restant :



- déshydratation facile puisqu'elle conduit à un produit très conjugué :

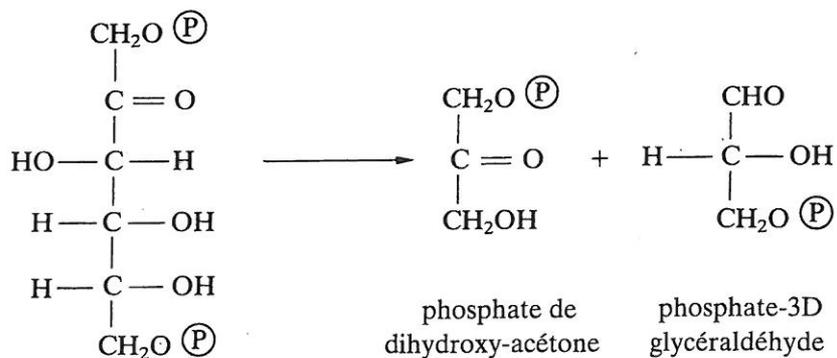


2) Dans les conditions opératoires utilisées, le produit tout trans est très majoritaire. L'état de transition correspondant est plus bas en énergie du fait d'une gêne stérique minimisée.

3) Les réactifs utilisés ici sont particulièrement adaptés pour une aldolisation croisée :

- l'acétone est le seul composé énolisable : le cinnamaldéhyde ne possède pas d'hydrogène labile en α ;
- l'aldéhyde est beaucoup plus réactif qu'une cétone vis-à-vis des nucléophiles à la fois pour des raisons électroniques (les groupements alkyles sont donneurs et comblent le déficit électronique du carbone de la fonction carbonyle) et pour des raisons stériques (l'hydrogène, peu volumineux, ne gêne pas l'attaque du nucléophile).

4) Les réactions d'aldolisation et de céto-lisation et leurs réactions inverses (rétroaldolisation et rétrocéto-lisation) sont fréquentes dans l'organisme. C'est ainsi que dans la glycolyse, la fructose-diphosphate aldolase catalyse la réaction :



Le mécanisme suivant a été proposé :

