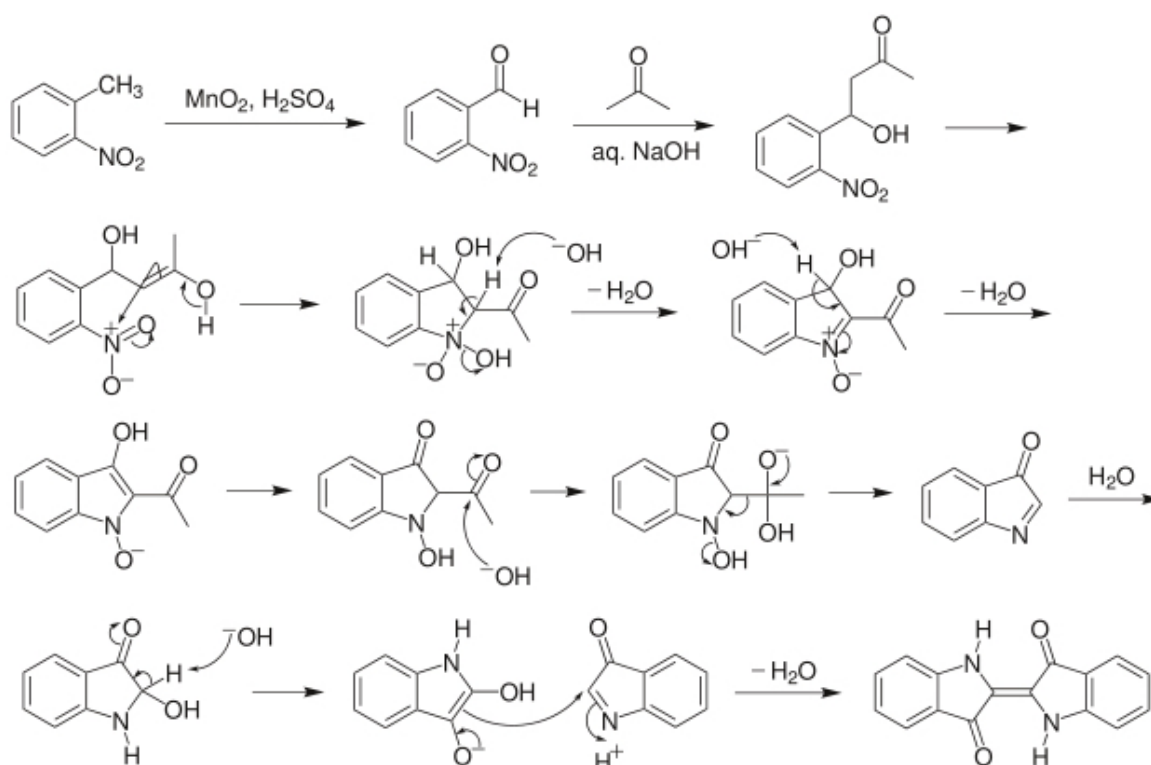


Concernant la synthèse de l'indigo donné sur Wikipedia dans le schéma ci-dessous :



Vous écrivez : "La première étape ne me choque pas et ne m'intéresse pas puisque le protocole de l'indigo commence à la seconde que j'ai identifié comme une aldolisation.

Pendant la troisième étape, je ne comprends pas ce qui se passe, car cela ne correspond pas à une crotonisation qui formerait la double liaison mais engendrerait le départ d'un groupe hydroxyle...

La quatrième étape correspondrait à une prototropie qui entraîne une cyclisation ?

Étapes 5 et 6 réarrangement du cycle

Dans l'étape 7 je ne comprends pas pourquoi il y a mouvement de doublet (l'alcool devient cétone et l'alcoolate devient alcool et disparition d'une double liaison dans le cycle)

Étape 8 : addition nucléophile et l'étape 9 une élimination d'un acide éthanoïque

Étape 10 : je ne comprends pas non plus (quoique ajout d'un hydroxyle sur le carbone en alpha de la cétone qui portait déjà un hydrogène et le proton restant se fixe sur l'azote)

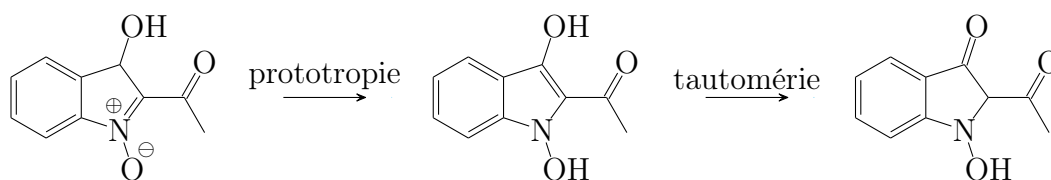
Étape 11 : élimination dû à la présence d'un HO⁻ qui vient de je ne sais où

Étape 12 : addition nucléophile pour former l'indigo

Pourriez-vous me dire si ce mécanisme vous convainc et dans ce cas éclaircir les étapes qui me semblent floues : étapes 3, 7, 10 et 11 ? »

Voici mes commentaires (hors réaction d'oxydation par MnO₂).

- La deuxième étape (première ligne) est bien une réaction d'aldolisation.
- La troisième étape est une réaction de type addition nucléophile d'un énol sur un groupe nitro (processus plutôt inhabituel, mais rendu possible par la déshydratation qui suit et le fait que la réaction est intramoléculaire).
- La quatrième étape est une déshydratation (si la réaction avait lieu avec un atome de carbone à la place d'un atome d'azote, cela correspondrait à une crotonisation).
- Les deux étapes suivantes (5 et 6, fin de deuxième ligne/début de troisième ligne) se ramènent en fait à une double isomérisation pour effectuer la transformation suivante :



L'intermédiaire indiqué au début de la troisième ligne est erroné, il manque un proton sur l'oxygène chargé négativement dans le dessin de wikipedia. Le bon intermédiaire est donné dans le dessin ci-dessus.

- L'étape suivante est une addition d'ion hydroxyde sur un carbonyle suivie d'élimination (fin de troisième ligne).
- L'étape suivante est une addition d'eau (il doit y avoir avant ou simultanément une protonation de l'atome d'azote pour rendre possible cette addition).
- Les dernières étapes (quatrième ligne) sont a) la formation d'un énolate (étape 11) puis b) l'addition nucléophile de cet énolate sur un iminium suivie c) d'une déshydratation (étape 12 , en fait deux étapes).

Très sincèrement, je ne pense pas qu'un jury vous pose jamais de question sur ce mécanisme, je ne suis même pas certain que le jury connaîtrait le mécanisme !