

**EXERCICES :****A PARTIR DES ALCÈNES****2022-2023****Exercice 1-1 :**

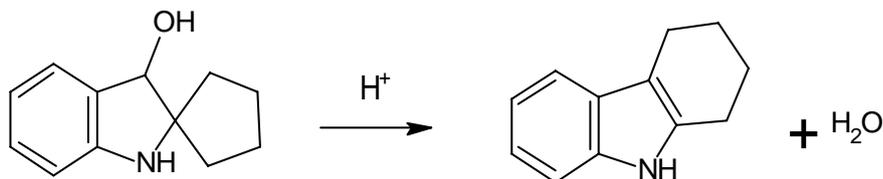
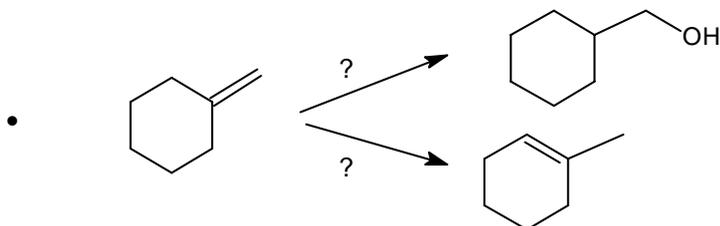
- Donner le résultat de l'hydratation du 2-méthyl pent -2 ène par l'écriture du mécanisme. Proposer un schéma E /CR pour cette réaction.  
Rappeler la règle générale pour la régiosélectivité de l'hydratation acide des alcènes qui en découle.
- Quels sont les produits d'hydratation acide des alcènes suivants ?
  - propène, •1- méthyl cyclohexène, • méthylène cyclohexane, • butadiène ( 2 produits majoritaires )

**Exercice 1-2**

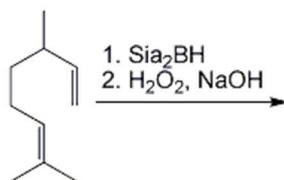
Justifier précisément les résultats expérimentaux suivants :

- L'action de l'acide sulfurique dilué sur le but-2-ène fournit le 3-hydroxy butanal très largement majoritaire, alors que le 5-oxa hex-2-ène fournit un mélange de 2 alcools en proportions proches. Justifier.
- En présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique, à température ambiante, le 2,4 hexadièn-1-ol, se cyclise en 2-éthyl oxacylopent-3-ène.
- L'hydratation de l'hepta -1,6 diène fournit majoritairement le 3 méthyl cyclohexanol.

- Justifier le résultat ci-contre :

**Exercice 2-1****Exercice 2-2**

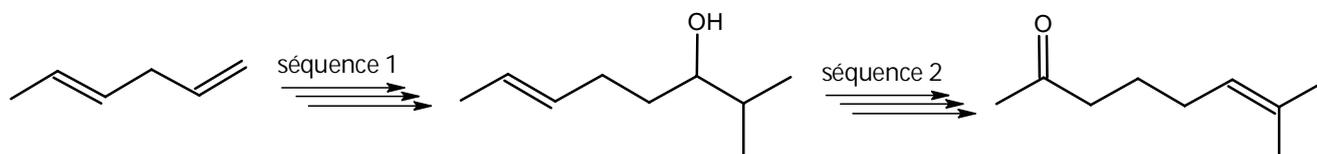
On procède à la transformation suivante :



Sachant que Sia représente le groupe Siamyle ou 3-méthylbut-2-yle en déduire le produit de cette séquence réactionnelle, sachant que sa formule brute ne contient qu'un oxygène. Justifier, en précisant le mécanisme de la première étape.

**Exercice 2-3**

On dispose d'hexan-1,5- diène et de propène comme réactifs de départ.  
Proposer une méthode pour chaque séquence de la suite réactionnelle suivante :



**Exercice 3-1 :**

On verse mole à mole du propyne dans une solution de bromure de méthyl magnésium. Dans la solution mélange obtenue, on rajoute, toujours mole à mole de la propanone. Après hydrolyse acide, extractions et purification, on isole **A**.

1. Identifier **A**.
2. Proposer des séquences réactionnelles pour obtenir à partir de **A** :
  - a. Le 2- méthylpentane
  - b. Le 2-méthyl penta 1,3-diène

**Exercice 3-2 :**

Par hydrogénation du (2E,5E), 2,3-diphényl, 5-méthyl hept-2,5-diène, en présence du catalyseur de Wilkinson, on obtient le (2E, 5R) 2,3 diphényl, 5-méthyl hept-2-ène avec un excès énantiomérique de 90% .

1. Donner le bilan de la réaction en précisant les pourcentages de chacun des deux produits. Préciser les caractéristiques de cette hydrogénation.
2. Quel(s) aurai(en)t été le(s) produit(s) obtenus par hydrogénation catalytique ?

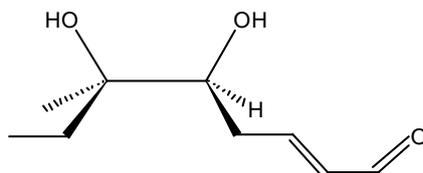
( la définition de l'excès énantiomérique est donnée en fin de l'annexe, document 3 )

**Exercice 4-1 :**

On soumet le Z- 4,4 diméthyl pent-2-ène à l'action du MCPBA. On soumet alors le produit **A** obtenu à l'action d'une solution aqueuse de soude. Présenter le(s) produit(s) obtenu(s).

**Exercice 4-2**

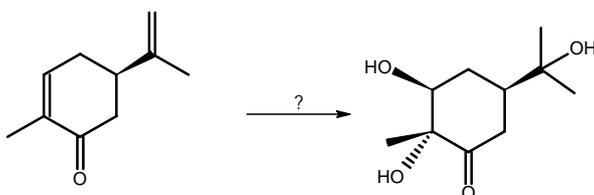
On souhaite obtenir de diol suivant :



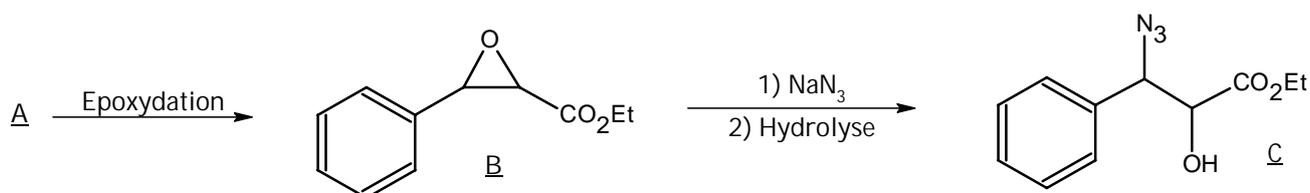
Sachant que la méthode employée est une époxydation du réactif de départ, suivie d'une hydrolyse basique, préciser le réactif de départ ( et sa stéréochimie), la sélectivité ( totale ou partielle) de la méthode employée et indiquer si le produit est obtenu seul ou en mélange.

**Exercice 5-1**

Proposer une séquence réactionnelle pour réaliser la transformation suivante :

**Exercice 5-2**

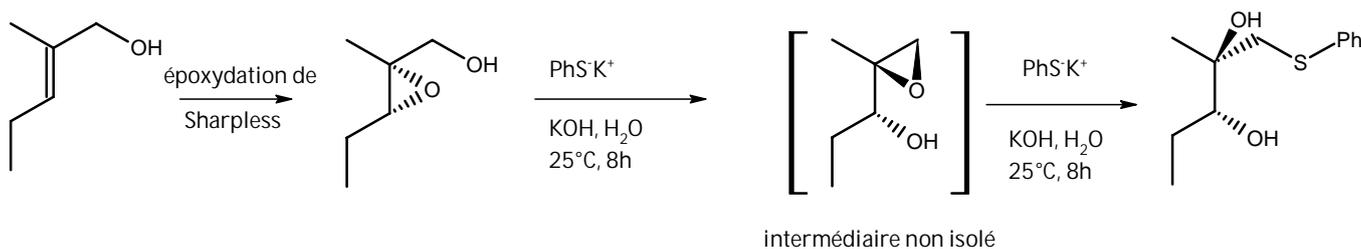
On réalise l'époxydation d'un composé **A** de configuration E. On obtient le produit **B** . Ce dernier est alors transformé en **C** par action de l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$ .



1. Ecrire la formule topologique de **A** et indiquer un exemple de réactif permettant de réaliser son époxydation en **B**.
2. Représenter en convention de Cram les stéréoisomères de **B** obtenus lors de l'époxydation de **A**, le cycle de l'époxyde étant dans le plan de la représentation ( plan de la feuille ) . Indiquer les relations de stéréochimie entre ces stéréoisomères.
3. Ecrire la structure de Lewis de l'anion azoture  $\text{N}_3^-$  . Proposer une mécanisme expliquant le passage de **B** à **C**.

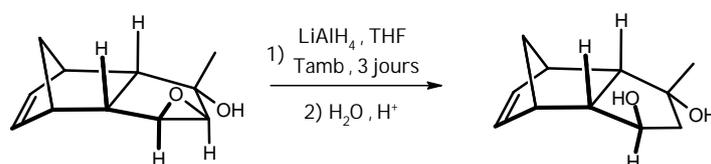
**Exercice 5-3**

Une des étapes clé de la synthèse de la (+)-Kromycine (1989) est une transposition de Payne, sur un époxyde, dont le schéma de synthèse est le suivant :

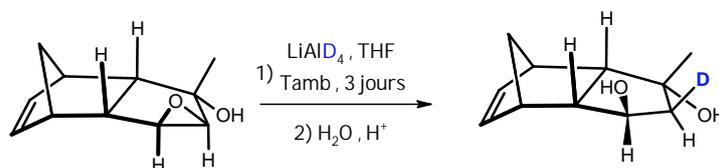


1. Quel est l'intérêt de l'époxydation de Sharpless par rapport à la méthode classique d'époxydation ?
2. Sachant que la réaction ne se produit pas sans le milieu basique ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$ ), proposer un mécanisme de la transposition de Payne, qui se produit en présence de  $\text{PhSK}$ .

La synthèse de clavulones (1995) met en jeu la transformation suivante :



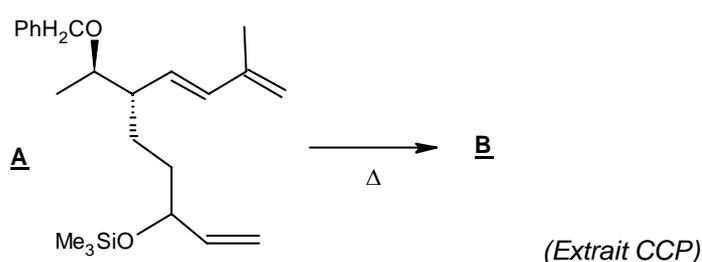
3. Sachant que  $\text{LiAlH}_4$  est un donneur d'ions hydruide, et en envisageant un mécanisme identique à celui de l'hydrolyse basique des époxydes, quel devrait être le produit obtenu ?
4. Pour expliquer l'obtention exclusive de **A**, la même transformation a été effectuée en remplaçant  $\text{LiAlH}_4$  par  $\text{LiAlD}_4$  :



Montrer à l'aide de l'expérience menée en présence de  $\text{LiAlD}_4$ , qu'une transposition de Payne permet d'expliquer l'obtention exclusive de **A**.

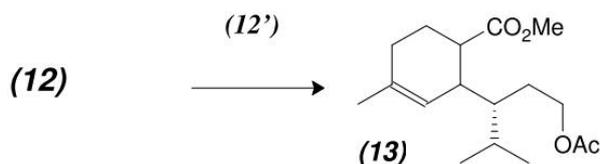
**Exercice 6-1**

1. Le cyclopentadiène réagit par réaction de Diels Alder avec le cyclohexène. Quel est le produit **A** obtenu ?
2. Le propenal réagit sur de l'éthylène par réaction de Diels Alder. Proposer le produit obtenu.
3. Que donne l'action du but-2-yne sur du butadiène, par réaction de Diels Alder ?
4. Par chauffage du triène **A** ci dessous, le composé **B** est obtenu. Donner la structure du composé **B** et nommer la réaction correspondante.



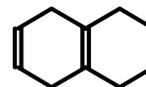
**Exercice 6-2 :**

a- Dans l'étape  $12 \rightarrow 13$ , on réalise une réaction de Diels Alder entre  $12$  et  $12'$ .

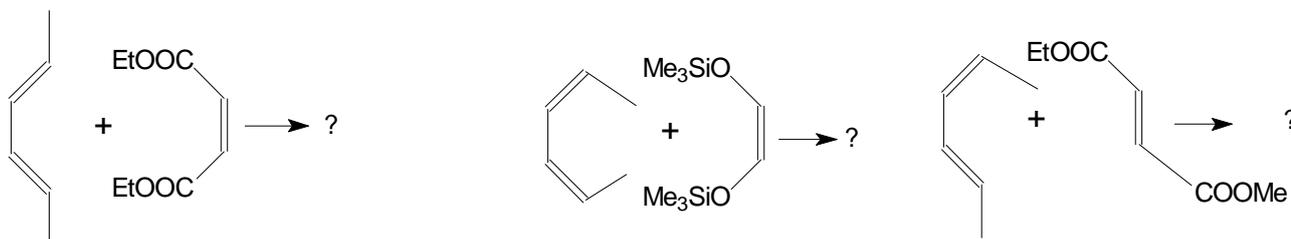


Donner les formules topologiques de  $12$  et  $12'$ .

b- Proposer une molécule insaturée qui avec l'éthylène peut fournir :

**Exercice 7-1 :**

Prévoir le résultat des réactions suivantes en admettant que les groupes esters attaquent préférentiellement en endo, et que les groupes OsiMe<sub>3</sub> attaquent en exo :

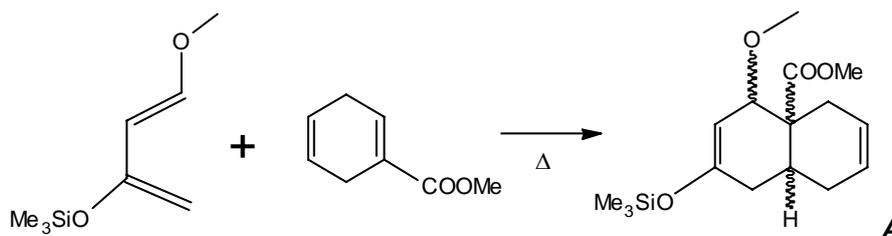
**Exercice 7-2 :**

Le cyclopentadiène réagit par la réaction de Diels Alder avec l'anhydride butènedioïque par une réaction de Diels Alder. Sachant que l'anhydride attaque en endo, en déduire le(s) produit(s) obtenu(s).

**Exercice 7-3 :**

On donne le résultat de la réaction de Diels Alder ci-dessous.

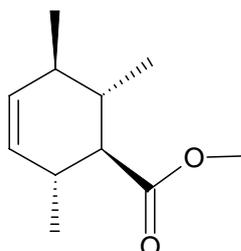
- En déduire quelle double liaison s'est montrée plus réactive, et la régiosélectivité de la réaction.
- Déterminer tous les stéréoisomères qu'il est possible d'obtenir pour **A**, en précisant leurs descripteurs stéréochimiques.



- En réalité, le groupe ester attaque très majoritairement en endo. Conclure sur les stéréoisomères réellement obtenus.

**Exercice 7-4 :**

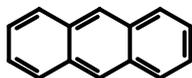
On souhaite obtenir le produit **C** suivant :



- Décrire précisément (stéréochimie) les réactifs nécessaires, et le (les) positionnement(s) stéréochimiques des réactifs qui conduiront au produit **C**.
- Sachant que le groupe ester attaque prioritairement en endo, en déduire tous les autres stéréoisomères qui accompagneront le produit souhaité.

**Exercice 8-1 :**

Le cyclohexa1,3 diène réagit par réaction de Diels Alder avec le cyclopentène. Quel est le produit **B** obtenu. Par chauffage intense de **B**, on observe un dégagement gazeux ( éthène ) : Justifier et en déduire le bilan de la réaction de rétro-Diels Alder qui s'est produite.

**Exercice 8-2 :**

Données : On admettra 1°) que l'anthracène réagit comme un diène **par son cycle central**.  
2°) que les cycles benzène sont inertes dans les conditions employées.

Soit le 2,4 diméthyl, 5-hydroxy hex-3 ène. Il est chauffé à 200°C en présence d'anthracène .Le produit obtenu **A** est alors, toujours à chaud, mis en présence d'APTS. Le produit **B** obtenu subit l'action du MCPBA en présence d'hydrogénocarbonate de sodium . On isole **C** ( on observe un léger dégagement gazeux ) . On fait réagir sur **C** le bromure de méthyl magnésium. Après hydrolyse acide, on isole le produit **D** majoritaire.

**D** pur est alors chauffé à 350°C, on obtient alors un mélange. La distillation de ce mélange permet d'isoler l'anthracène et **E**.

Déterminer la structure de toutes les espèces mentionnées. Quel a été le rôle de l'anthracène ?