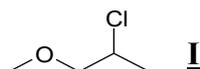


EXERCICE 1

Le propène est traité par l'acide métachloroperoxybenzoïque (MCPBA) pour conduire à un composé **F**. Ce dernier, soumis à l'action du méthanolate de sodium, dans le méthanol solvant, conduit à un composé **G** qui après hydrolyse acide donne **H**, lui même transformé, en milieu anhydre, en présence de HCl et ZnCl₂, en **I**, dont voici la formule topologique :



h) Identifier **F**, **G** et **H**.

i) Préciser le mécanisme de passage de **F** à **G**. Quel type de contrôle régit ce mécanisme ?

j) Écrire l'équation-bilan de passage de **H** à **I**. En proposer le mécanisme

k) Donner le nom officiel de **I**.

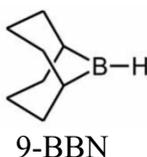
On fait réagir l'organomagnésien obtenu à partir de **I** sur l'hexa 5-ène 2-one. Après hydrolyse acide, le produit **J** obtenu est successivement soumis à une déshydratation puis une hydroboration en présence de 9-BBN dont la structure est précisée ci-dessous. On isole **K**.

l) Déterminer la structure de **K** et préciser les conditions expérimentales précises de toutes les étapes décrites de **I** à **K**. On justifiera en particulier le choix du 9-BBN pour réaliser l'hydroboration.

K est mis en présence de MCPBA et d'hydrogénocarbonate de sodium. La réaction très rapide permet d'isoler **L**. En présence de sodium métal, **L** se cyclise. En présence d'acide sulfurique avec un léger chauffage, on obtient enfin **M** de formule brute C₁₀H₁₈O₂.

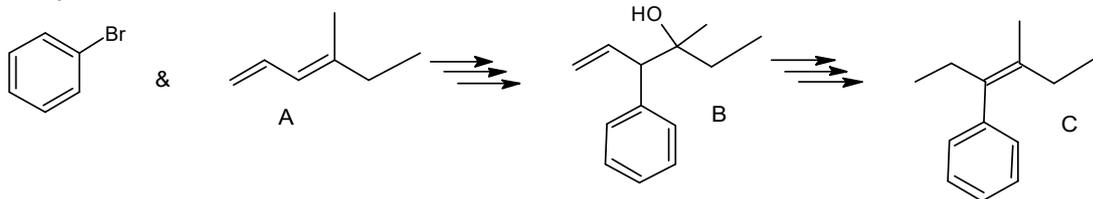
m) Justifier la rapidité de la réaction d'obtention de **L** dont on donnera la structure. Préciser le rôle de NaHCO₃.

n) Proposer le mécanisme des étapes conduisant à **M**.



EXERCICE 2

C est obtenu, à partir de A et de bromo benzène, via l'intermédiaire B :



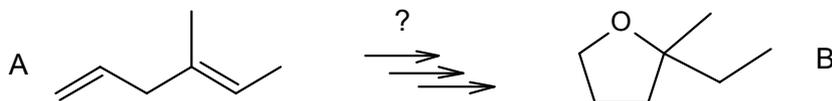
- 1- Le bromo benzène est transformé en organomagnésien **Q**. Rappeler, en le justifiant, les conditions expérimentales nécessaires.
- 2- **A** est alors soumis à l'action de la MCPBA, en milieu hydrogénocarbonate. Quelle est la structure de la MCPBA et son rôle ? En déduire, en justifiant, la structure du produit **A'** qui est ainsi obtenue.
- 3- Préciser le mécanisme de l'action de **Q** sur **A'**. Préciser quels stéréoisomères de **B** sont obtenus par cette méthode. Justifier.

Dans les questions suivantes, on ne s'intéresse plus à la stéréochimie.

- 4- Proposer une séquence multi-étapes qui permettra d'obtenir **C** à partir de **B**.
- 5- **C** est alors soumis à l'action d'acide sulfurique dilué. En déduire le produit **D** très majoritairement obtenu, en justifiant précisément.

Question indépendante :

- 6- Proposer une méthode pour passer du réactif A au produit B :



EXERCICE 3

C est le 2,5 dihydroxy hex-3 ène de configuration Z.

- Proposer une méthode de synthèse de la molécule **D** suivante à partir de **C** et d'une autre molécule de votre choix. (et de tout solvant ou réactif spécifique nécessaire)

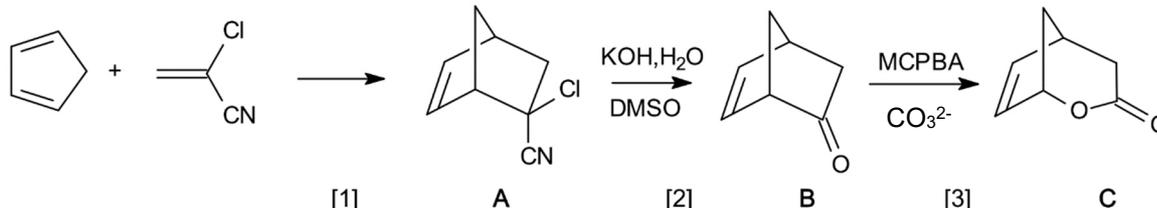


D subit une hydroboration par un hydrure de bore encombré, suivie d'une étape d'oxydation en milieu basique. On isole **E**. **E** est opposé au chlorure de Tosyle, en présence de pyridine : on obtient **F**. Par action d'une solution concentrée de KBr, on obtient **G**.

- Expliciter la formation de **G**.
- Proposer une méthode pour obtenir alors le produit **H** à partir de **G** :

[...]

On donne la suite réactionnelle suivante :



- Quelle est la réaction ayant eu lieu lors de l'étape [1]. En préciser le mécanisme et le placement (endo ou exo) des groupes Cl et CN dans ce processus (on ne cherchera pas à justifier cette orientation).
- Combien de stéréoisomères la molécule **A** possède-t-elle ? **A** est-il obtenu dans la seule configuration mentionnée ?
- Lors de l'étape [3], proposer une réaction secondaire pouvant nuire au rendement de cette étape.

Cette méthode d'oxydation d'une cétone par un époxyde s'appelle le réarrangement de Bayer Villiger. **Elle est hors programme** mais peut vous expliquer pourquoi, si on veut ainsi agir sur un alcène par la MCPBA, on prend parfois la précaution de protéger les cétones...

On fait réagir, dans l'éther anhydre, sur **C**, une quantité double stoechiométrique de bromure de méthyl magnésium $\text{CH}_3\text{-MgBr}$. Après hydrolyse acide, on obtient **D**. On soumet alors **D** à nouveau à l'action de la MCPBA en milieu hydrogénocarbonate, puis à l'action d'une solution concentrée de soude. On obtient deux stéréoisomères d'un composé **E**.

- Préciser la structure des composés **C**, **D** et des stéréoisomères de **E**.