

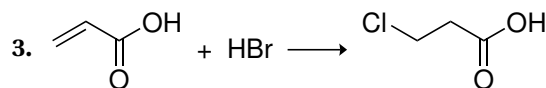
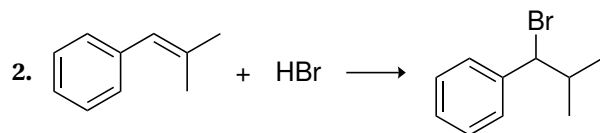
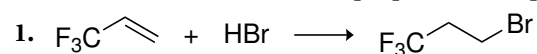
RÉACTIVITÉ DES ALCÈNES

Tester les bases

Exercice 1 : régiosélectivité des additions sur les alcènes

★☆☆

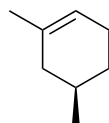
Dans chacun des cas suivants, proposer une explication pour la régiosélectivité observée.



Exercice 2 : hydratation d'un cyclohexène substitué

★☆☆

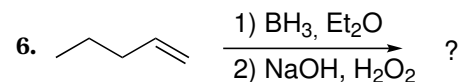
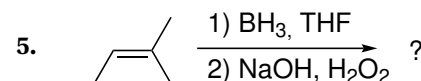
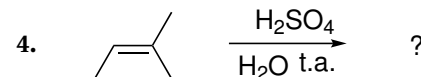
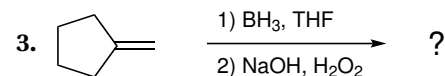
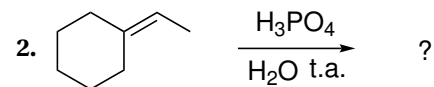
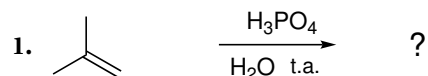
L'hydratation en milieu acide du composé ci-dessous donne deux stéréoisomères.



Expliquer ce résultat, nommer la relation de stéréoisomérisie qui relie les deux produits et proposer un mécanisme réactionnel.

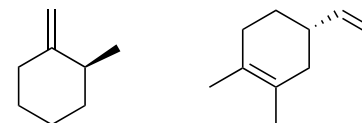
Exercice 3 : hydratation ou hydroboration ?

Déterminer dans chaque cas le produit majoritaire associé aux schémas de synthèse suivants.



Exercice 4 : hydrogénation catalytique

Donner les produits issus de l'hydrogénation catalytique des alcènes suivants.



S'entraîner

Exercice 5 : action d'un peracide sur un alcène

★★☆

L'action de l'acide méta-chloroperoxybenzoïque sur le (E)-but-2-ène conduit à un racémique du composé **A**. Une fois traité par la potasse ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$; $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) dans le méthanol, ce composé se transforme en **B** (solution optiquement inactive).

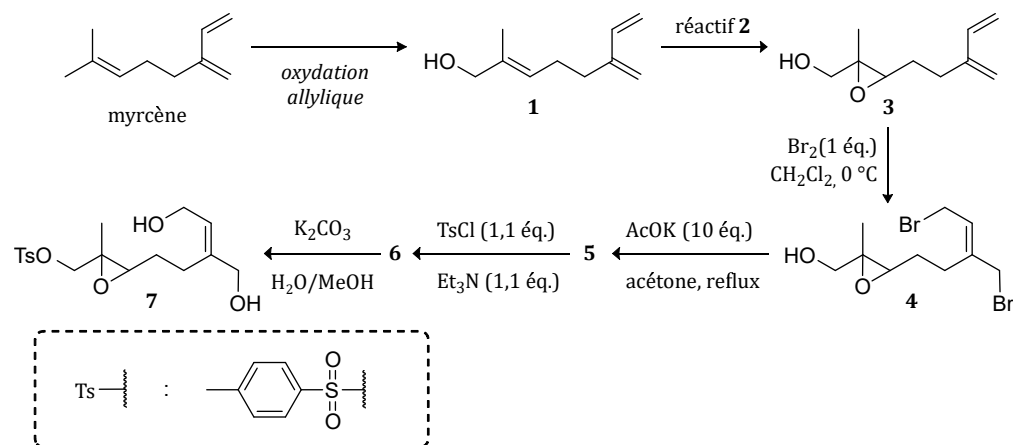
Identifier les composés **A** et **B**.

Exercice 6 : synthèse du zoapatanol (écrits Mines-Ponts PC 2021)

★★☆

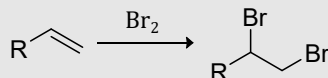
Le (+)-zoapatanol est un oxépane diterpénoïde isolé des feuilles de la plante mexicaine zoapatle (*Montanoa tomentosa*), que les femmes mexicaines utilisent depuis des siècles en décoction pour provoquer les règles, faciliter l'accouchement ou mettre fin à une grossesse précoce. Des études récentes confirment que le zoapatanol et ses métabolites pourraient être responsables de l'activité antifertile observée.

Ce problème se focalise sur une synthèse racémique décrite par l'équipe de R. CHEN. L'époxy-diol **7** a été préparé à partir du myrcène, un monoterpène naturel, selon la séquence ci-après.

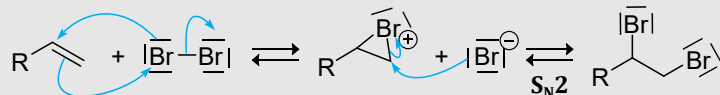


Document : bromation des alcènes

La réaction de bromation des alcènes permet d'accéder à des alcanes 1,2-dibromés (ces derniers pouvant, entre autres, être utilisés pour la formation d'alcynes). La réaction s'effectue par traitement d'un alcène par du dibrome, dans un solvant inerte et à l'abri de la lumière pour éviter des réactions radicalaires parasites.



D'un point de vue mécanistique, il y a, dans une première étape, formation d'un ion bromonium ponté, issu de l'attaque de la double liaison sur le dibrome. Il s'ensuit une attaque nucléophile du bromure formé (Br⁻) sur l'ion bromonium via un mécanisme S_N2.

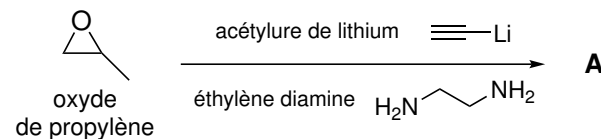


1. Proposer un réactif **2** permettant la formation de l'époxy-alcool **3** à partir de l'alcool allylique **1**.

2. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette étape. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.
3. À l'aide du document et sans se préoccuper de la stéréochimie, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **4** à partir de l'époxy-alcool **3**. Pour quelle raison est-il important de n'utiliser qu'un seul équivalent de dibrome au cours de cette étape?
4. Le composé dibromé **4** est traité par un excès d'éthanoate de potassium (AcOK soit KOC(=O)CH₃). Donner la structure du composé **5** obtenu.
5. Donner la structure du composé **6** obtenu par traitement du composé **5** par du chlorure de tosylo (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape?

Exercice 7 : synthèse d'un alcool (écrits CCINP PC 2017)

On s'intéresse à la synthèse d'un alcool homopropargylique A à partir de l'oxyde de propylène.



L'obtention du composé A se fait selon le protocole opératoire suivant :

Document : protocole expérimental

À une suspension du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule (CH₃)₂SO (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène racémique (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH₄Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé A (10 g, 80 mmol) est obtenu sous forme d'huile.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H du composé **A**, réalisé dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente les signaux regroupés dans le tableau suivant :

protons	δ /ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,26	doublet	3 H
H_b	1,98	singulet large	1 H
H_c	2,04	triplet	1 H
H_d	2,29 – 2,39	multiplet	2 H
H_e	3,96	multiplet	1 H

1. Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.
2. Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote?
3. Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de l'oxyde de propylène en **A**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.
4. Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **A**.
5. Écrire la formule topologique plane du composé **A**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation. Représenter les différents stéréoisomères obtenus pour **A** en indiquant leurs proportions.
6. Expliquer l'intérêt des opérations de traitement du milieu réactionnel. Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **A**.
7. Attribuer les différents signaux, observés en RMN ^1H , aux protons du composé **A** désignés par une lettre indiciaire dans le tableau en justifiant leur multiplicité.
8. Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour la transformation.