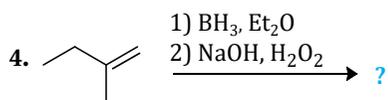
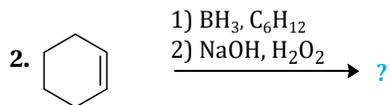
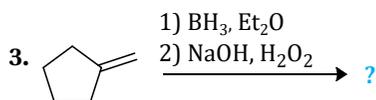
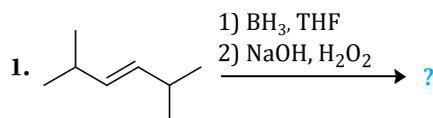


ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURÉS

Tester les bases

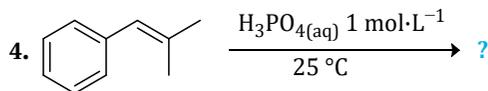
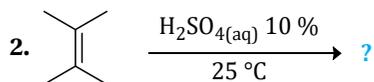
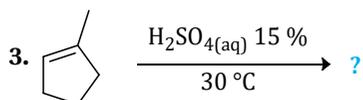
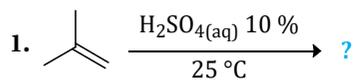
Exercice ORGA1.1 : produits d'hydroboration

Déterminer la structure du produit majoritaire associé à chacun de ces schémas de synthèse.



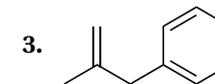
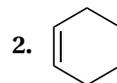
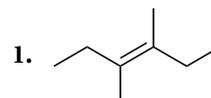
Exercice ORGA1.2 : hydratation d'alcène en milieu acide

Déterminer la structure du produit majoritaire associé à chacun de ces schémas de synthèse.



Exercice ORGA1.3 : hydrogénation catalytique

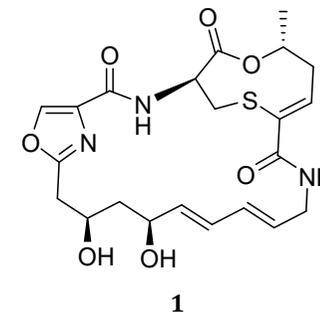
On oppose chacun de ces alcènes à du dihydrogène sous une pression de 1 bar et une température de 20 °C, en présence de nickel de RANEY. Donner, dans chaque cas, les différents produits issus de la réaction et discuter de l'aspect stéréochimique.



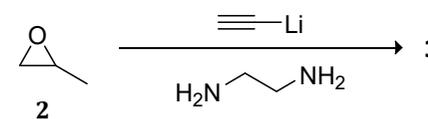
S'entraîner

Exercice ORGA1.4 : synthèse de la griséoviridine

L'émergence de bactéries multi-résistantes à différentes classes d'antimicrobiens a intensifié, ces dernières années, les programmes de recherche en nouveaux antibiotiques. Les streptogramines sont des macrolides antibiotiques, utilisés dans le cas d'infections pulmonaires atypiques telles que la légionellose. Les effets secondaires et les interactions médicamenteuses sont limités, aucun germe bactérien ne présentant de résistance acquise aux streptogramines. La griséoviridine **1**, représentée ci-contre, appartient à l'un des groupes des streptogramines.



L'un des stéréoisomères de l'un des synthons utilisés pour cette synthèse totale est préparé à partir de l'oxyde de propylène **2** en deux étapes présentées ci-après :



Document n° 1 : protocole expérimental

À une suspension du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule moléculaire (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (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 NH<sub>4</sub>Cl 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 **3** (7,2 g, 86 mmol) de formule moléculaire  $C_5H_8O$ , obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante.

**Document n° 2 : signaux du spectre de résonance magnétique nucléaire RMN  $^1H$  du composé 3**

protons	$\delta$ / ppm	multiplicité	intégration
H <sub>a</sub>	1,26	doublet	3 H
H <sub>b</sub>	1,98	singulet large	1 H
H <sub>c</sub>	2,04	triplet	1 H
H <sub>d</sub>	2,29-2,39	multiplet	2 H
H <sub>e</sub>	3,96	multiplet	1 H

1. Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène **2**, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.
2. Décrire la réactivité de l'acétylure de lithium. Expliquer 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 **2** en **3**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir, entre autres, d'acétylène  $HC\equiv CH$  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 **3**.
5. Écrire la formule topologique du composé **3**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.
6. Expliquer l'intérêt des opérations de traitement des phases organiques regroupées.

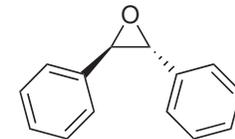
Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **3**.

7. Attribuer les différents signaux observés en RMN  $^1H$  aux protons du composé **3** en justifiant leur multiplicité.
8. Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour l'étape **2**  $\rightarrow$  **3**.

## Approfondir

### Exercice *ORGA1.5* : synthèse du trans-2,3-phényloxirane

En utilisant l'éthylène et le bromobenzène comme seules sources de carbone, proposer une synthèse du trans-2,3-phényloxirane sous forme racémique.



trans-2,3-phényloxirane