

EPOXYDES

Exercice 1

Quel sera le produit obtenu, avec la stéréochimie, par action sur le (Z)-3-méthylpent-2-ène après action des réactifs suivants :

- ✓ MCPBA, CH_2Cl_2 ;
- ✓ HBrO puis base forte ?

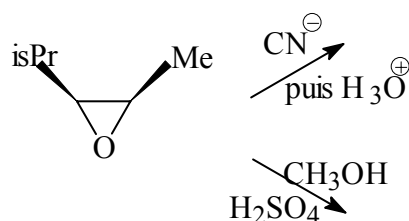
Exercice 2

Quel sera le produit obtenu, avec la stéréochimie, par action sur le 2-méthylpent-1-ène après action des réactifs suivants :

- ✓ MCPBA, CH_2Cl_2 ;
- ✓ HBrO puis base forte ?

Exercice 3

Indiquer le composé résultant des réactions suivantes :



On donnera la nomenclature *R* ou *S* des carbones asymétriques du réactif et des produits.

Exercice 4

Le (*1R,2R*)-2-bromocyclopentanol réagit rapidement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et fournit un époxyde X optiquement actif.

- ✓ Représenter dans l'espace le composé de départ, en plaçant le cycle dans le plan de la feuille.
- ✓ Identifier X et donner sa configuration absolue.
- ✓ En revanche, le stéréoisomère (*1R,2S*) du 2-bromocyclopentanol ne réagit pas dans ces conditions. Proposer une explication.

Exercice 5

Ouverture d'un époxyde par un nucléophile.

- ✓ Un nucléophile anionique noté Nu^- réagit avec le 1,2-époxyéthane, pour conduire, après hydrolyse, au composé $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Nu}$.
 - Justifier la présence de sites électrophiles sur l'époxyde.
 - Décrire le mécanisme.
- ✓ Le 2-méthyl-1,2-époxypropane réagit avec l'ion méthanolate CH_3O^- dans le méthanol en conduisant au 1-méthoxy-2-méthylpropan-2-ol uniquement. On aurait pu s'attendre à la formation d'un autre produit isomère du précédent, lequel ? Proposer une explication à la régiosélectivité observée. Comment procéder pour obtenir l'autre isomère ? Expliquer par un mécanisme.

Exercice 6

On fait agir une solution de 2-bromobutane sur du magnésium dans l'éther anhydre. Il se forme le composé **B**. Celui-ci réagit avec l'oxirane pour former **C**, puis par hydrolyse, **D**. Identifier **B**, **C** et **D**.

Exercice 7

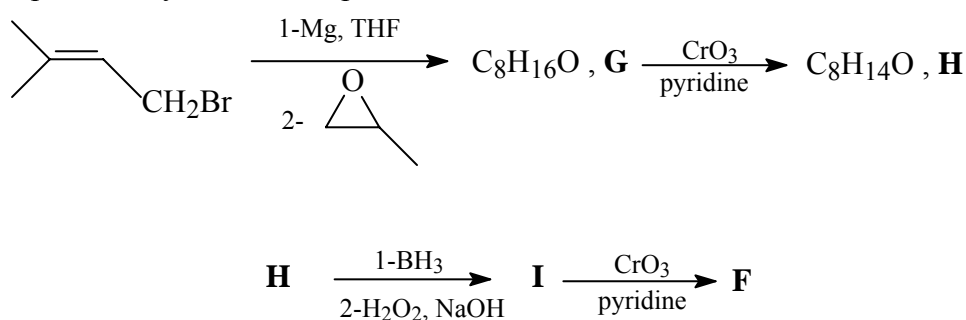
Synthèse du 3,3-diméthylbutan-1-ol :

Cette synthèse sera effectuée à partir du 2-méthylpropène et de l'oxirane ; on dispose de tous les produits inorganiques, solvants... jugés nécessaires.

Indiquer comment modifier le schéma précédent pour obtenir le 4-méthylpentan-1-ol .

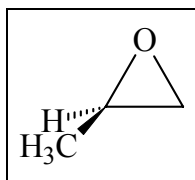
Exercice 8

L'essence de marjolaine contient une substance agréable, d'odeur citronnée, $C_{10}H_{16}$ (composé **E**). A la suite d'une ozonolyse, **E** engendre deux produits. L'un d'eux, **F**, répond à la formule $C_8H_{14}O_2$, et peut être synthétisé indépendamment de la manière suivante :



A partir de cette information, proposer des structures possibles pour les composés **E**, **F**, **G**, **H** et **I**.

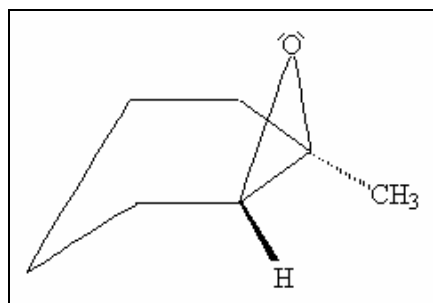
Exercice 9



Formule du ou des produits majoritaires résultants des réactions suivantes :

- 1- action de $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ dans l'éthanol;
- 2- action de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ dans l'éthanol en présence d'ions H^+ en quantité catalytique.

Exercice 10



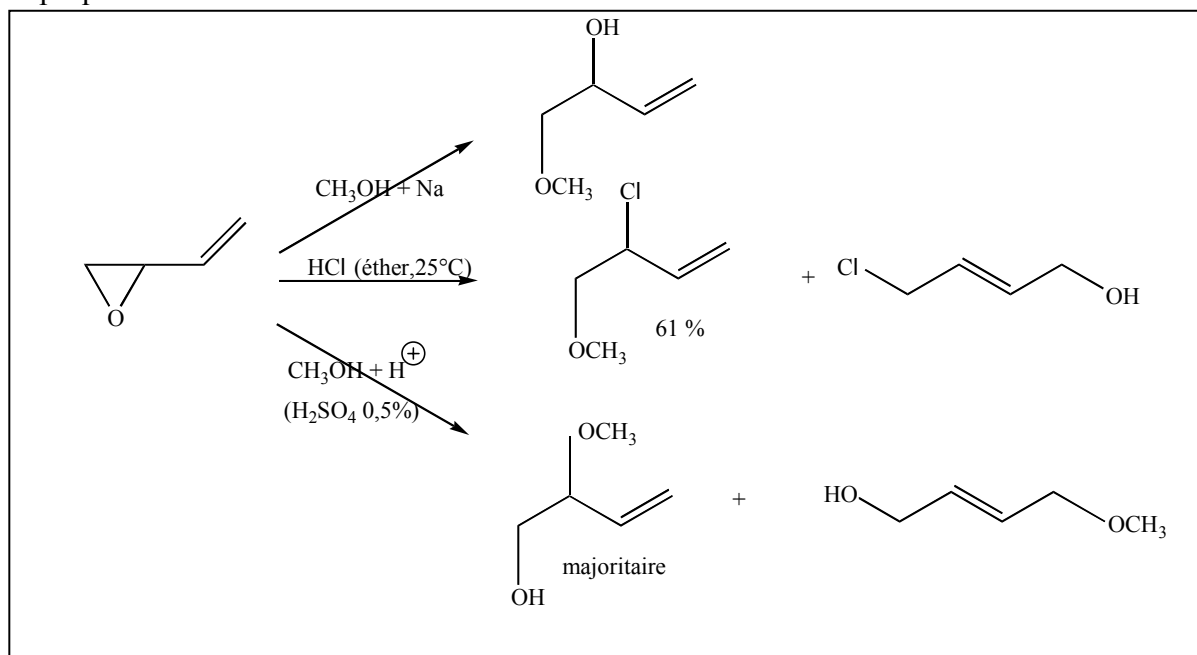
Qu'obtient-on lors de l'attaque de l'époxyde ci-contre :

- 1- par CH_3O^- dans CH_3OH ?
- 2- par $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ en quantité catalytique ?

On donnera la nomenclature selon les règles C.I.P des C^* .

Exercice 11

Expliquer les réactions suivantes :



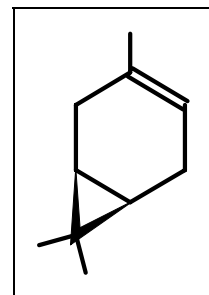
Exercice 12

L'action de l'acide métachloroperbenzoïque dans CH_2Cl_2 sur le carène-3 ci-contre (ou 3,7,7-triméthyl-[4,1,0]-bicyclohept-3-ène) conduit à un composé unique **A**.

Le carène-3 traité par l'acide hypobromeux forme **B**.

B par action du tertiobutylate de potassium fournit le composé **C**.

Quelles relations structurales existe-t-il entre **A** et **C** ?



Exercice 13

- 1- L'action de l'acide perbenzoïque sur le (E)-but-2-ène conduit à un mélange racémique **A**. Ce mélange, traité par la potasse alcoolique suivi d'hydrolyse, donne un composé **B** indédoublable optiquement. Identifier **A** et **B** et interpréter les stéréochimies observées.
- 2- L'époxyde, **C**, de nomenclature absolue *S*, du propène, traité par le mélange méthanol/méthanolate suivi d'hydrolyse, conduit, par une attaque régiospécifique, à un seul α -méthoxy-alcool **D**, de configuration *S*. Identifier **D** et interpréter sa formation et sa stéréochimie.
- 3- L'époxyde du 2-méthylpropène, **E**, conduit en milieu $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ à un composé unique **F**, et en milieu $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH}$ à un composé unique **G**. les composés **F** et **G** sont isomères de constitution. Identifier **F** et **G** et interpréter leur formation.

Exercice 14

L'action de l'épichlorhydrine **A₁** avec l'organomagnésien **A₂** donne un adduit **B** qui se cyclise spontanément en époxyde **C**.

L'époxyde **C** réagit avec l'hydrure LiAlH₄ pour donner, après hydrolyse, le 6-méthyl-hept-5-èn-2-ol, **D** ou sulcatol, optiquement actif et possédant une activité biologique intéressante.

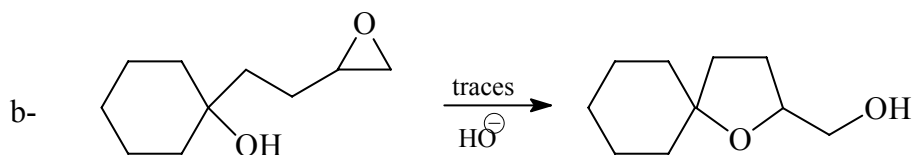
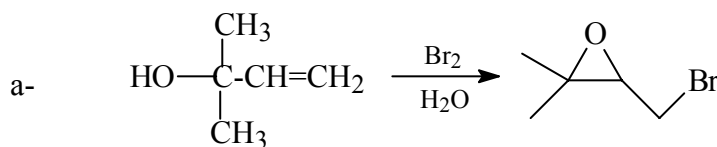
Expliquer les réactions.

Préciser la configuration du centre chiral des composés **A₁**, **B**, **C** et **D**.



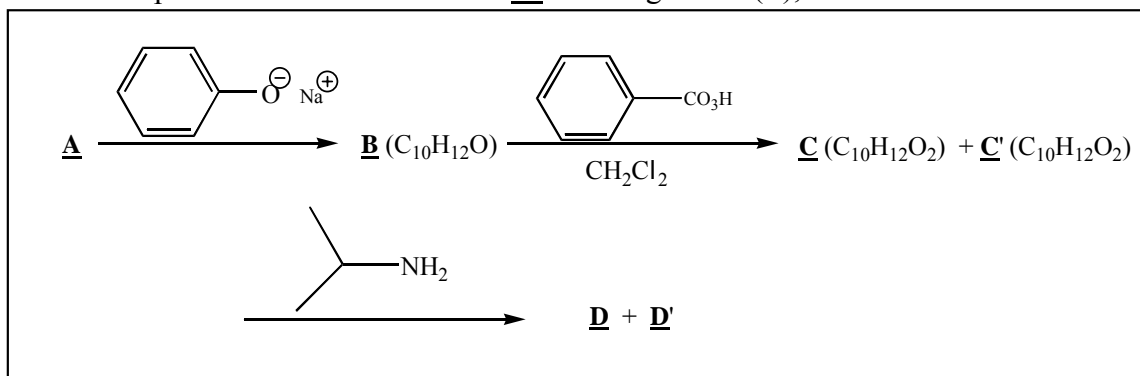
Exercice 15

Expliquer par un mécanisme les deux réactions suivantes :



Exercice 16

On effectue à partir du 1-chlorobut-2-ène **A** de configuration (*E*), les réactions suivantes :



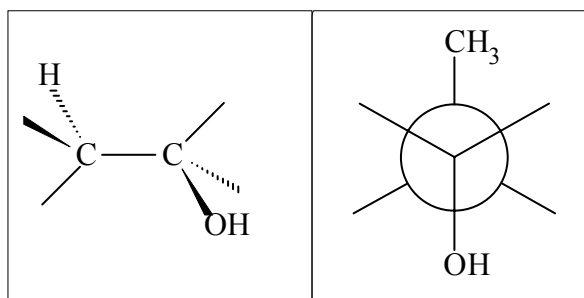
1- Proposer une méthode pour préparer **A** à partir du but-2-èn-1-ol.

2- Donner les formules développées de **B**, **C**, **C'**, **D** et **D'**.

3- Donner la configuration absolue des carbones asymétriques des composés ci-dessus.

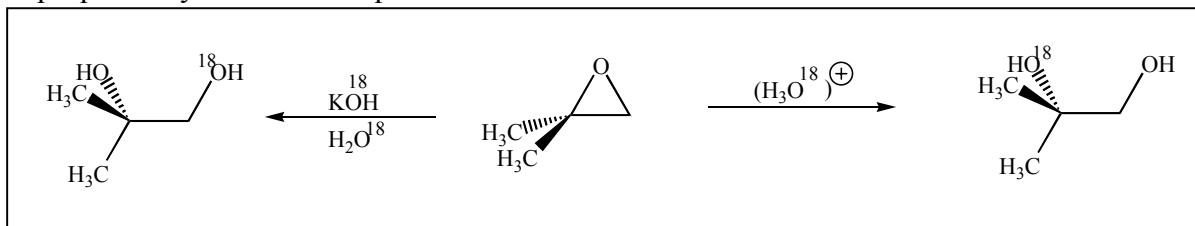
Exercice 17

- 1- L'addition de BrOH sur l'un des diastéréoisomères du 3-méthylpent-2-ène conduit à l'obtention des deux énantiomères du couple R^*S^* d'une bromhydrine. Représenter en convention de Cram selon la représentation ci-dessous ces deux énantiomères et, en le justifiant, préciser quel était le diastéréoisomère de départ (Z ou E).
- 2- On considère l'énantiomère $2R,3S$ de la bromhydrine. Son traitement en milieu basique conduit à un époxyde. Donner le mécanisme de cette réaction et représenter l'époxyde en convention de Cram.
- 3- Cet époxyde est soumis à l'action de l'éthanol en milieu acide. Donner le mécanisme de cette réaction et représenter le produit obtenu en complétant la représentation de Newman ci-dessous.



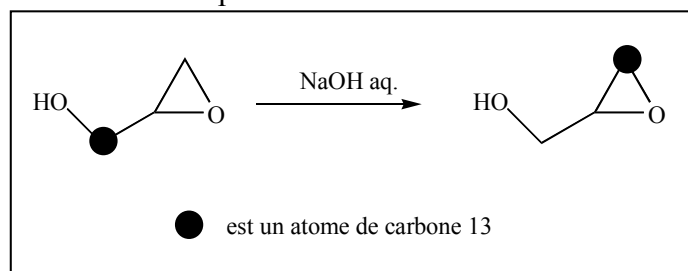
Exercice 18

Expliquer la synthèse d'isotopomères suivante :



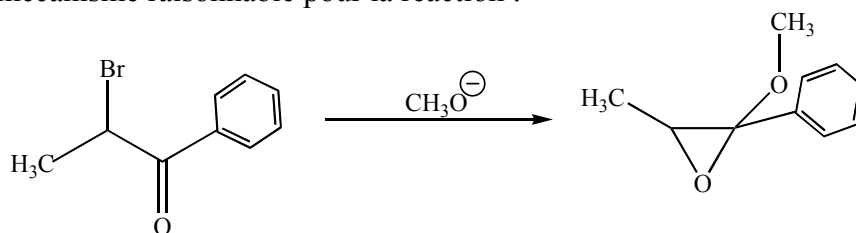
Exercice 19

Proposer un mécanisme raisonnable pour la réaction :



Exercice 20

Proposer un mécanisme raisonnable pour la réaction :



Exercice 21

Identifier les deux époxydes de formule moléculaire C_4H_8O d'après leurs spectres R.M.N du proton :

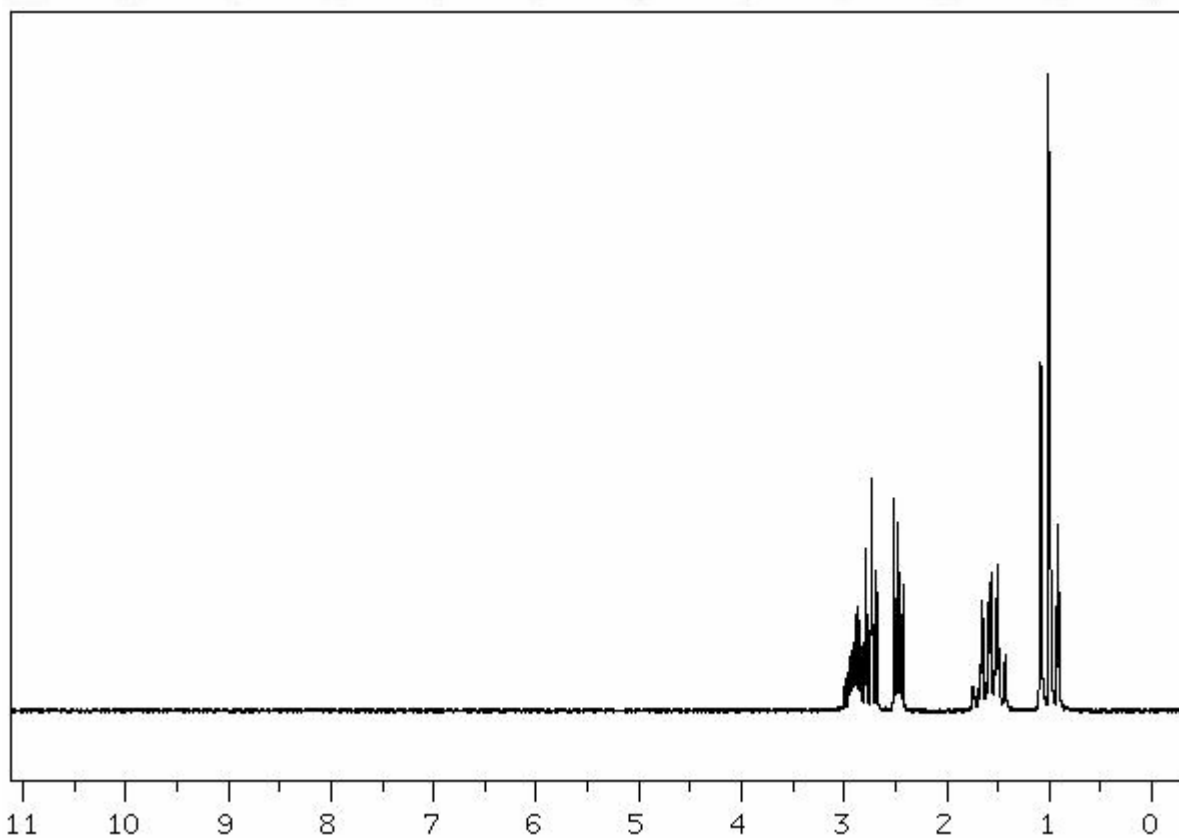
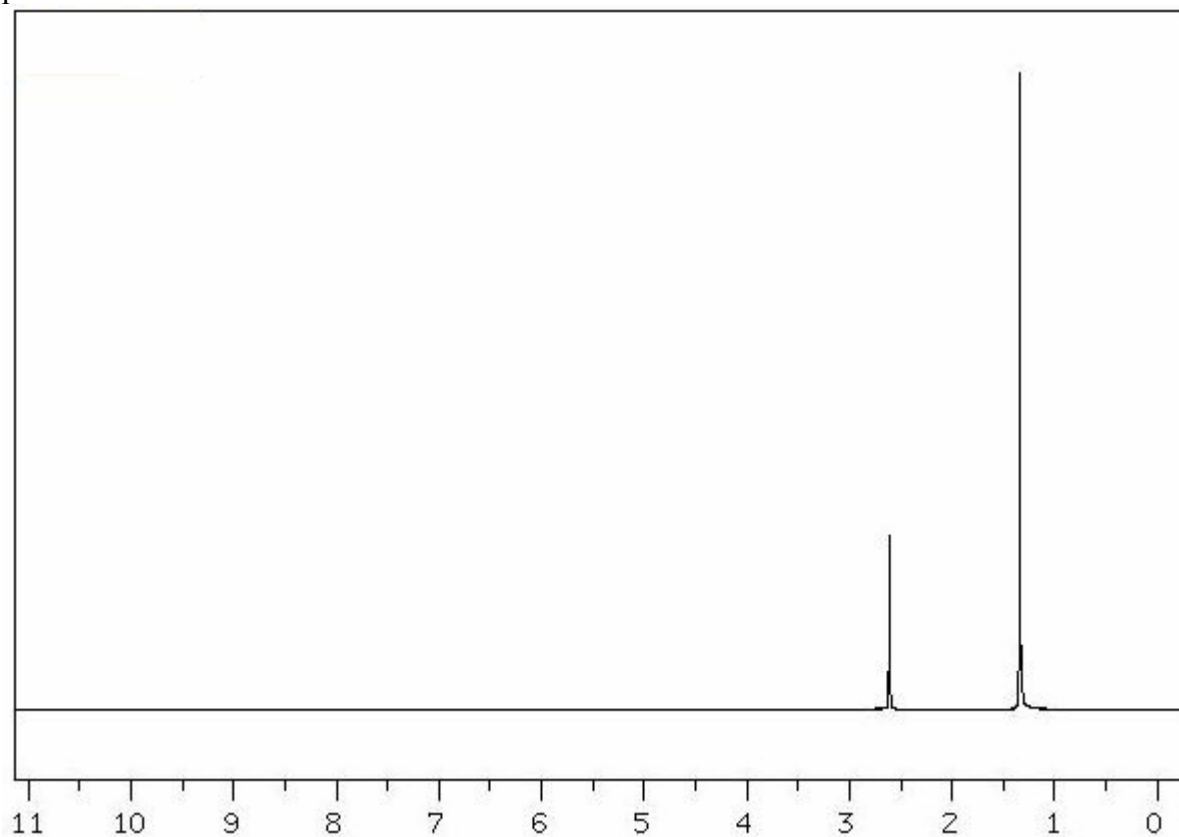


Table des exercices

- 1 et 2 : synthèses d'époxydes ;
- 3 : ouvertures d'un époxyde ;
- 4 : le 2-bromocyclopentanol ;
- 5 : ouvertures d'un époxyde ;
- 6 : organomagnésien et époxyde ;
- 7 : synthèses à partir de l'oxirane ;
- 8 : l'essence de marjolaine ;
- 9, 10 et 11 : ouvertures d'un époxyde ;
- 12 : structures de deux époxydes ;
- 13 : ouvertures d' époxydes ;
- 14 : le sulcatol ;
- 15 : formation et ouvertures d' époxydes ;
- 16 : synthèse avec intervention d'un époxyde ;
- 17 : bromhydrine et époxyde ;
- 18 et 19 : isotopomères ;
- 20 : formation d'un époxyde ;
- 21 : époxydes et R.M.N.
-