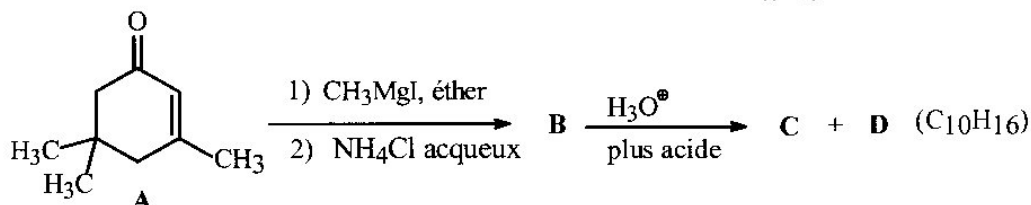


Exercice I

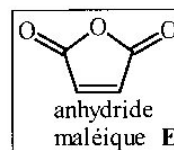
a) L'isophorone **A** est traitée par le réactif de Grignard CH_3MgI dans l'éther. Si l'hydrolyse est conduite avec une solution aqueuse de NH_4Cl (évitant un pH trop acide), on obtient l'alcool tertiaire **B**. Si l'hydrolyse est conduite en milieu plus acide, au lieu de l'alcool **B** on obtient un mélange de deux hydrocarbures **C** et **D** isomères, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.



Identifier les composés **B**, **C** et **D** en précisant quel est l'intermédiaire réactionnel commun mis en jeu dans la réaction conduisant aux deux hydrocarbures **C** et **D**.

Quelle propriété de symétrie présente cet intermédiaire ?

b) Les deux isomères **C** et **D** ne sont pas séparables par distillation mais on peut isoler **D** comme suit: le mélange **C** + **D** isolé précédemment est chauffé à 80°C pendant 2hrs, en présence d'anhydride maléique **E**.

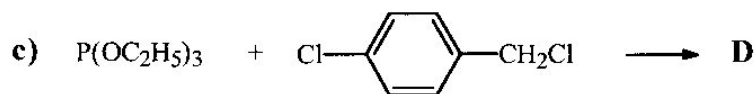
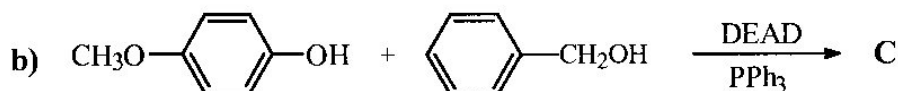
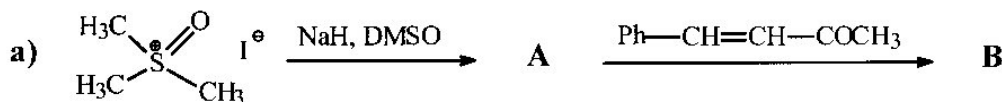


Seul **C** réagit avec **E** dans ces conditions pour donner un produit cristallin **F** dont on donnera la structure. Quel est le type de réaction conduisant de **C** à **F** ? Pourquoi **D** ne réagit pas avec **E** ? En séparant **F** du mélange réactionnel, on peut récupérer **D** qui n'a pas réagi.

c) Quel produit **G** aurait-on obtenu à la place de **B** si l'on avait ajouté un peu de cyanure cuivreux CuCN au réactif de Grignard lors de la réaction sur l'isophorone ? Dessiner **G**.

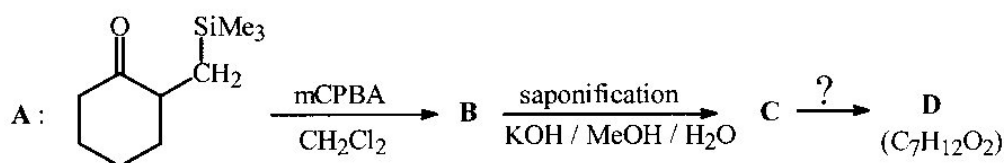
Exercice II

Compléter les réactions suivantes, en expliquant. On donnera le nom des réactions mises en jeu le cas échéant. (DEAD = azodicarboxylate de diéthyle : EtOOC-N=N-COOEt).



Exercice III

Déterminer quel acide éthylénique **D** ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$) on obtient à partir de la cyclohexanone silylée **A**, à la suite des réactions suivantes ?



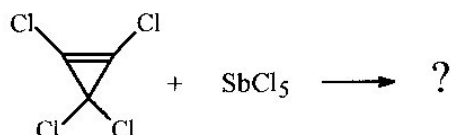
Dans une première étape, on traite **A** par l'acide méta-chloroperbenzoïque (mCPBA) dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 pour obtenir **B**, puis **B** est saponifié en donnant **C**, qui est transformé en **D** dans des conditions à préciser. Donner les noms des réactions ainsi qu'un mécanisme pour les transformations $\text{A} \rightarrow \text{B}$ et $\text{C} \rightarrow \text{D}$.

.../...

Exercice IV

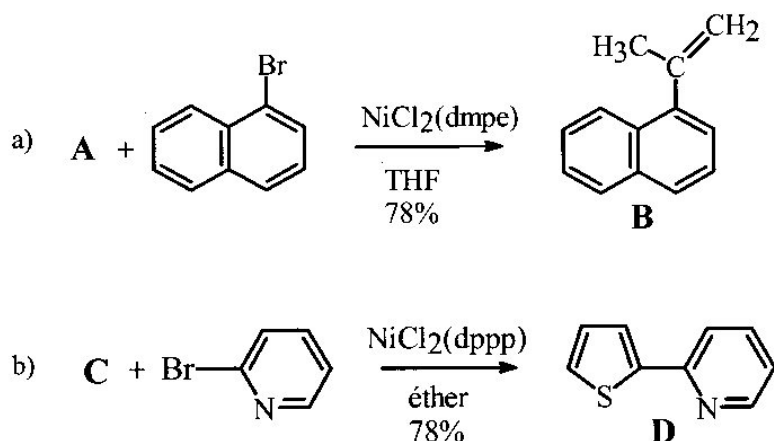
a) Le cyclooctatétraène (C_8H_8) n'est pas une molécule plane, il présente des simples et doubles liaisons carbone-carbone localisées de longueur respective 1,46 et 1,33 Å. Dessiner le squelette carboné de la molécule en perspective. En revanche en réduisant la molécule C_8H_8 avec du sodium on a pu préparer le dianion $C_8H_8^{2-}$ en injectant deux électrons. Ce dianion est de structure plane malgré des angles de liaisons C–C–C voisins de 135° et présente des liaisons C–C d'égale longueur. Donner une explication plausible à ces observations.

b) Le pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$ est un acide de Lewis fort capable de fixer un anion chlorure pour donner l'anion $SbCl_6^-$ très stable. En suivant un raisonnement analogue à celui de la question a), déterminer, en expliquant, la formule et la structure du composé obtenu par mélange du tétrachlorocyclopropène avec un équivalent de $SbCl_5$.



Exercice V

Les composés **B** et **D** ont été obtenus par le même type de couplage carbone-carbone catalytique à l'aide de complexes de nickel $NiCl_2(dmpe)$ et $NiCl_2(dppp)$.



- Quelle est la réaction mise en oeuvre ?
- Quels sont les réactifs **A** et **C** utilisés ?
- Que signifient "dmpe" et "dppp" ? donner les formules correspondantes.
- Quel sont les degrés d'oxydation du nickel et les nombres d'électrons autour du nickel dans les complexes utilisés comme catalyseur ($Ni : [Ar] 3d^8 4s^2$).

NB : Les questions sont indépendantes. Il est recommandé de lire l'énoncé entièrement avant de commencer. Justifier chaque réponse et soigner la présentation.