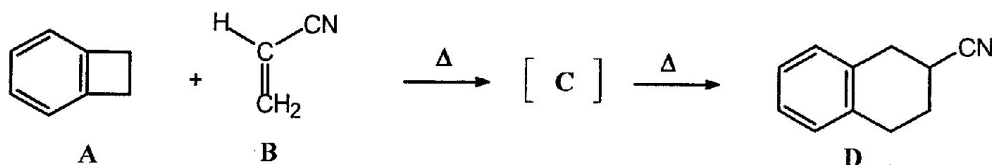


Epreuve de Chimie Organique 1 (prof Jean-François Nicoud)(1 heure)

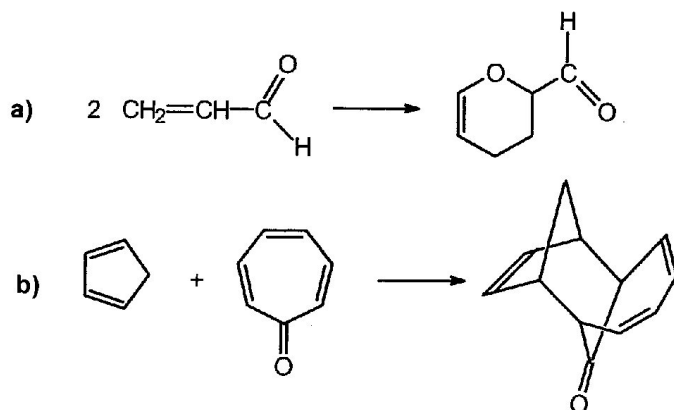
Exercice I

La pyrolyse (chauffage rapide à haute température) du mélange benzocyclobutane (**A**) - cyanoéthène (**B**), conduit en deux étapes au produit **D** par l'intermédiaire de **C**, non isolé. Trouver un mécanisme réactionnel décrivant ces deux étapes, chacune concertée. Pourquoi le produit intermédiaire **C** est-il très réactif ?



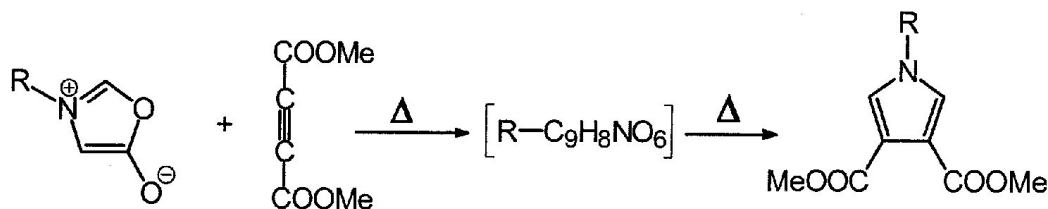
Exercice II

Décrire les réactions concertées ci-dessous sous la forme de cycloadditions [m+n]. En déduire si le processus est permis photochimiquement ou thermiquement.



Exercice III

Les münchnones, ou 1,3-oxazolium-5-olates, sont des systèmes mésoïoniques hétérocyclique. Elles sont généralement formées par la cyclisation suivie d'une déshydratation d'acides *N*-acylaminés. Les münchnones réagissent facilement avec des dipolarophiles électrodéficients tels que l'acétylènedicarboxylate de diméthyle. Le produit obtenu intermédiairement (formule brute : $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_6$) se réarrange immédiatement pour donner un dérivé pyrrolique.

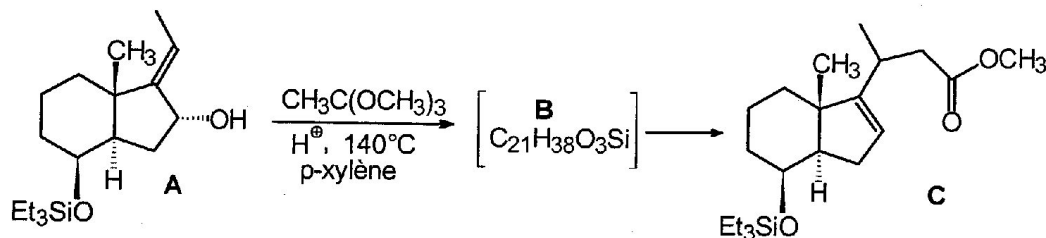


Ecrire une forme mésomère de la münchnone de départ faisant apparaître un dipôle-1,3 sur des carbones. Expliquer ensuite chaque étape de la réaction. Quels types de réactions sont mis en jeu ?

.../...

Exercice IV

Le composé A, chauffé à 140°C en présence de triméthylorthoacétate $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_3$ et d'une quantité catalytique d'acide 2,4,6-triméthylbenzoïque, permet de synthétiser l'ester C, précurseur de la vitamine D3.



- Déterminer la configuration absolue (*R* ou *S*) du carbone portant l' OH .
- Donner le mécanisme de formation de l'intermédiaire B.
- Expliquer la formation du composé C en précisant de quel type de réaction il s'agit.
- A l'aide d'un dessin de l'état de transition admis pour ce type de réaction, déduire la stéréochimie du nouveau centre stéréogénique.

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