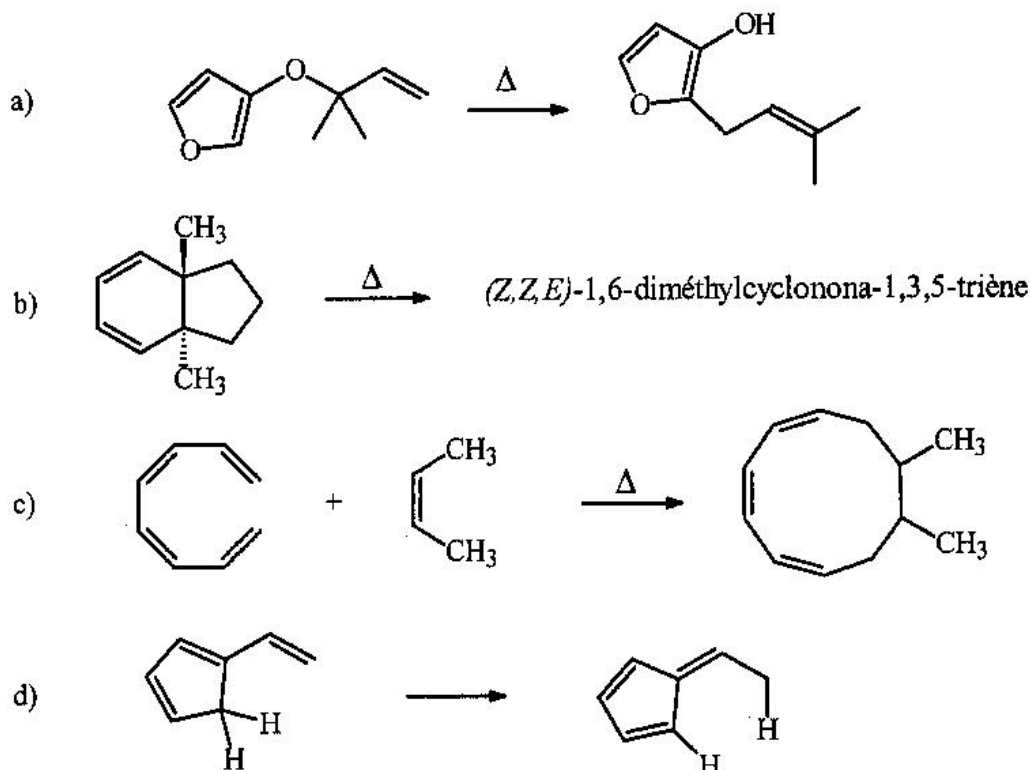


Exercice I

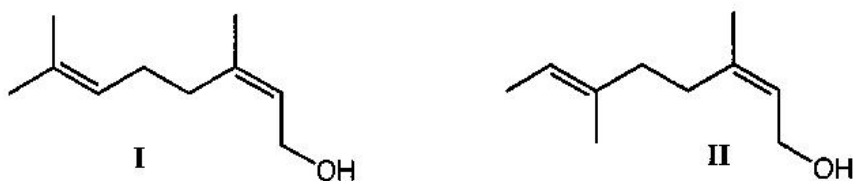
Classer chacune des réactions péricycliques suivantes en cycloaddition $[m+n]$, réaction électrocyclique ou sigmatropique $[i,j]$ (on supposera que les réactions sont concertées, et si on identifie plusieurs étapes les préciser en expliquant). Indiquer à chaque fois un mécanisme à l'aide de flèches courbes précises. Dessiner la structure du composé obtenu en b) et la justifier par les règles de Woodward-Hoffmann. Déterminer comment réaliser la réaction effectuée en d) : photochimiquement ou thermiquement ?



Exercice II

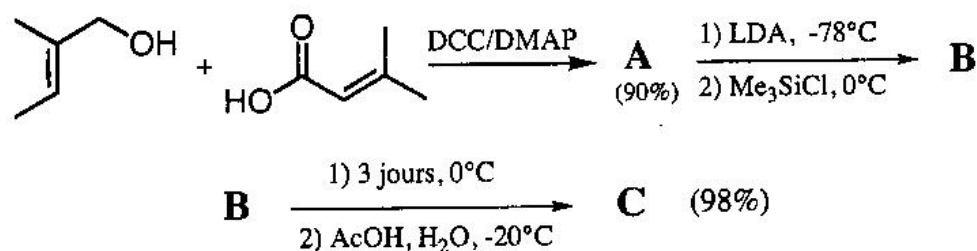
Le nérol I est un alcool monoterpénique acyclique naturel présent dans de nombreuses huiles essentielles. Originellement il a été isolé à partir d'huile de néroli, d'où son nom. Il est utilisé en parfumerie pour son doux parfum de rose.

On s'intéresse ici à la synthèse du composé II, isomère de constitution du nérol I.



a) Donner le nom du composé ciblé II en nomenclature officielle.

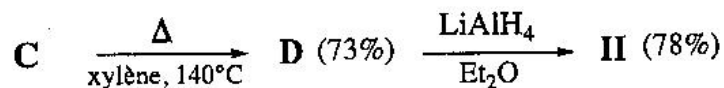
b) Le schéma des premières étapes de la synthèse est indiqué ci-dessous :



Donner les structures de A ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$) et du cétène-acétal B ($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$) qui n'est pas isolé (noter que le méthyle en position Z par rapport au carbonyle est sélectivement déprotoné). On laisse remonter la température à 0°C , et on agite le mélange réactionnel pendant 3 jours. Après hydrolyse du produit silylé résultant, on isole le produit C avec 98% de rendement. Décrire la réaction ayant conduit à de B à C et en déduire la structure plane de C ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$). Par quel type de réaction obtient-on C ?

c) Combien y-a-t-il de carbones asymétriques dans C ? L'analyse structurale de C montre qu'il n'y a qu'un seul diastéréoisomère. Peut-on déterminer si c'est le « like » ou le « unlike », en considérant la géométrie de l'état de transition généralement admis pour le type de réaction effectuée ?

d) C est ensuite chauffé à reflux dans du xylène (140°C) pendant 3 jours, pour donner par réarrangement thermique un mélange de 2 produits, dont un produit D ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$) nettement majoritaire (rendement 73% en produit isolé). Quelle est la réaction effectuée ?



Montrer que ce produit D a bien la bonne stéréochimie au niveau des doubles liaisons et de ce fait conduit bien par réduction avec LiAlH_4 à l'isomère du nérol II attendu.

DCC : Dicyclohexylcarbodiimide ; DMAP : 4-Diméthylaminopyridine ;
LDA : Lithium diisopropylamidure. AcOH : Acide éthanoïque.