

Exercice 5 :

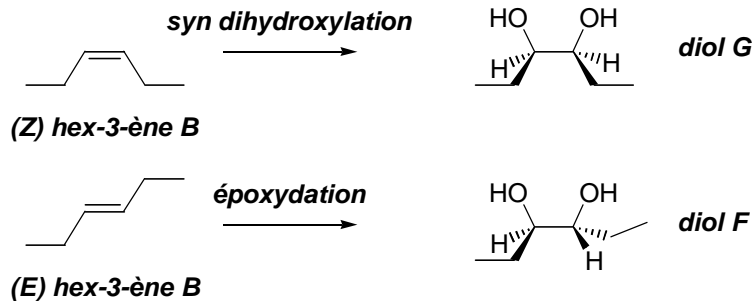
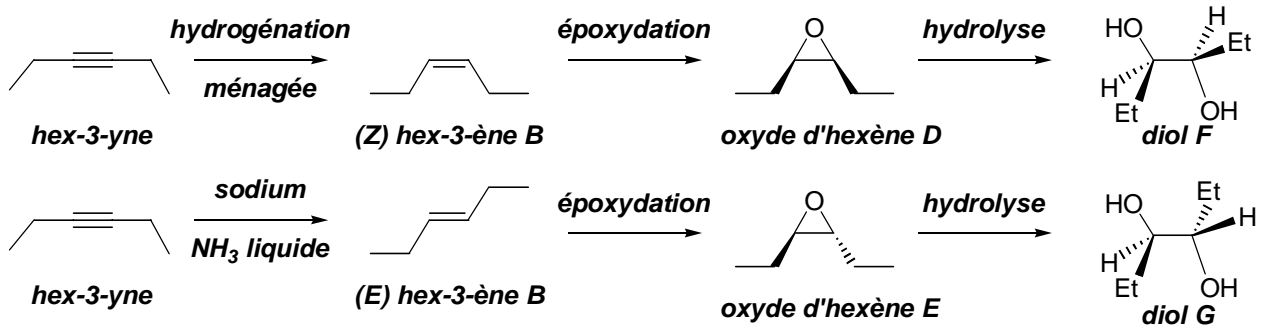
Synthèse multiétape

L'hydrogénation catalytique, sur palladium désactivé, de l'hex-3-yne, noté **A**, donne l'alcène **B** ; traité par du sodium dans l'ammoniac liquide, **A** donne l'alcène **C**. Par époxydation, **B** donne **D**, alors que **C** donne **E**. L'hydrolyse de **D** conduit au diol **F**, celle de **E** fournit le diol **G**. Traité par une solution basique de permanganate de potassium peu concentré, **B** donne **G**, cependant que **C** donne **F**.

- 1- Ecrire en les justifiant les formules développées de **B**, **C**, **D** et **E**.
- 2- Rappeler le mécanisme des réactions **D** -> **F** et **E** -> **G**. En déduire la stéréochimie de **F** et **G** ; les représenter en précisant la configuration des atomes de carbone asymétriques.
- 3- En utilisant les nombres d'oxydation, vérifier que la dihydroxylation d'un alcène peut être considérée comme une réaction d'oxydation, contrairement à l'hydratation.
- 4- Justifier l'action d'une solution basique de permanganate de potassium peu concentré. Ecrire l'équation-bilan correspondante, sachant qu'il se forme du dioxyde de manganèse, MnO_2 .
- 5- L'addition d'acide hypochloreux $HOCl$ sur un alcène donne une chlorhydrine ; l'addition est stéréospécifique anti :
 - a- Préciser un mécanisme justifiant la stéréospécificité de cette réaction.
 - b- L'action d'acide hypochloreux sur **B** donne **H** et celle sur **C** donne **J**. Ecrire la formule développée de **H** et **J**.
 - c- L'hydrolyse d'une chlorhydrine donne un diol. En supposant que cette réaction suit un mécanisme SN_2 , préciser le diol **K** obtenu à partir de **H**, et **L** résultant de l'hydrolyse de **J**.

Correction :

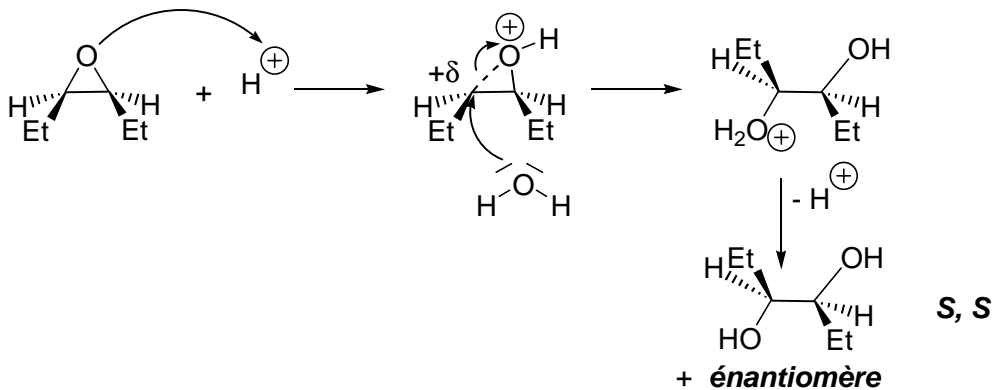
1- Les structures des différents composés formés sont :



Formation des différents composés

2- L'hydrolyse en milieu basique d'un époxyde conduit à un diol selon le mécanisme. Le diol résulte de l'ouverture en milieu acide ou en milieu basique de l'époxyde.

En milieu acide, il y a assistance électrophile du proton puis attaque nucléophile en anti de l'eau généralement sur le carbone le plus substitué car on est à la limite du passage par un carbocation dont la charge positive serait portée par le carbone le plus substitué :



Ouverture régiosélective de D en milieu acide : attaque sur le carbone le plus substitué