

## Alcènes

- Les enthalpies standard d'hydrogénation des butène sont respectivement :

but-1-ène	(2Z)-but-2-ène	(2E)-but-2-ène	
-126,8	- 119,7	- 115,5	kJ.mol <sup>-1</sup>

Que peut-on en déduire sur la stabilité relative de ces alcènes ?
- Quels sont tous les alcènes de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> ?  
L'oxydation de Lémieux-Johnson conduit à la butanone et au méthanal. Ecrire les formules des produits. Donner la formule développée de l'alcène et son nom.
- Le 1-chloro-2,3-diméthylpent-2-ène obtenu par une synthèse non stéréospécifique est traité par un mélange à 50 % eau-acétone (propanone). Il conduit à un mélange de stéréoisomères correspondant à deux alcools de structure différente. Ce mélange traité ensuite par le dihydrogène sur Nickel de Raney, fournit deux produits distincts, chacun d'eux sous la forme de quatre stéréoisomères. On demande :
  - le mécanisme de la formation des alcools
  - les produits finaux, en précisant éventuellement la configuration des isomères à l'aide d'une représentation de Newman. Etablir la correspondance entre les stéréoisomères de départ et ceux d'arrivée.
- Hydroboration / oxydation ou halogénéation
  - On met en présence du 1-méthylcyclopentène et du borane (BH<sub>3</sub>) en solvant éther anhydre. On obtient un produit **A** majoritaire.  
Donner l'équation bilan de l'hydroboration, et justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de cette addition.
  - L'action d'une solution aqueuse basique de peroxyde d'hydrogène sur **A** fournit un composé **B**. L'identifier.  
Obtiendrait-on le même produit par hydratation du 1-méthylcyclopentène catalysée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ?
  - L'action du dibrome sur **A** fournit un composé **C**. L'identifier.
- Dihydroxylation ANTI ou SYN  
**A** (l'hex-3-yne) donne par hydrogénation catalytique l'hex-3-ène **B**.
  - Identifier **B** et **C** (**C** est l'isomère géométrique de **B**). Préciser les conditions d'obtention de **B**.
  - Par époxydation **B** donne **D** et **C** donne **E**. Comment réalise-t-on l'époxydation ? Identifier les produits formés.
  - L'ouverture de l'époxyde **D**, par hydrolyse basique, conduit à un diol α **F**, tandis que **E** donne **G**. **F** et **G** sont très différents : **G** cristallise (température de fusion 90°C), tandis que **F** reste liquide.
    - Identifier **F** et **G**.
    - Pourquoi, contrairement à son hydratation, la dihydroxylation d'un alcène doit être considérée comme une oxydation ?Les alcènes, vis-à-vis de KMnO<sub>4</sub> dilué et froid, en milieu alcalin (pH = 12), se comportent en réducteurs ; ils se transforment en diol α, et le permanganate en dioxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>. Dans ces conditions **B** donne **G**, cependant que **C** donne **F**.
  - Équilibrer la réaction d'oxydation de **C** par le permanganate en milieu basique.

- e) Que peut-on dire sur la stéréochimie de l'oxydation ?
- f) La réduction précédente du permanganate constitue le « test de Baeyer », permettant d'inférer la présence d'un éthylénique par la disparition de la couleur violette. Pour  $10,0 \text{ cm}^3$  de solution aqueuse de permanganate, on ajoute une goutte ( $V_C = 1/20 \text{ cm}^3$ ) d'alcène **C** de masse volumique  $\rho_C = 0,68 \text{ g.cm}^{-3}$  et on agite. Quelle doit être la concentration initiale en ion permanganate pour que le test soit net ?

6. Soit un composé de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (noté **A**).

a) Quel est son nombre d'insaturations ? Citer quelques fonctions possibles.

b) Sachant que :

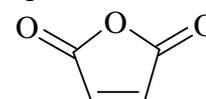
- une mole de **A** absorbe deux moles de  $\text{H}_2$  par hydrogénation catalytique sur platine,
- une mole de **A** conduit par hydratation à deux mono-alcools différents  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ ,
- une mole de **A** conduit par oxydation de Lémieux-Johnson à une mole de propanone et une mole de  $\text{CH}_3\text{-CH(CHO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CHO}$  ;

donner les deux formules semi-développées possibles de **A**, en expliquant les diverses étapes du raisonnement.

c) **A** ne peut réagir avec l'anhydride maléique (formule ci-contre).

Donner alors la formule semi-développée de **A**.

Subsiste-t-il une ambiguïté dans la connaissance de **A** ?



7. Un composé de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , n'absorbe qu'une mole d'hydrogène par hydrogénation catalytique. Le spectre de RMN, très simple, correspond à un composé de haute symétrie : il présente deux atomes d'hydrogène vinyliques à  $\delta = 4,82 \text{ ppm}$ , quatre protons à  $\delta \approx 2,22 \text{ ppm}$  et quatre protons à  $\delta \approx 1,65 \text{ ppm}$ . Quelle est sa structure ?

8. ♦L'addition de  $\text{HBr}$  sur un alcène conduit à un dérivé bromé contenant 65,01% de brome ( $\text{Br} : 80 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Identifier l'alcène.

9. ♦Le 1-chloro-3-méthylpent-2-ène obtenu par une synthèse non stéréospécifique est traité par  $\text{HCl}$  en solvant polaire. Quels produits obtient-on ? Ecrire le mécanisme.

---

♦ Hors programme en toute rigueur

♦ Hors programme en toute rigueur