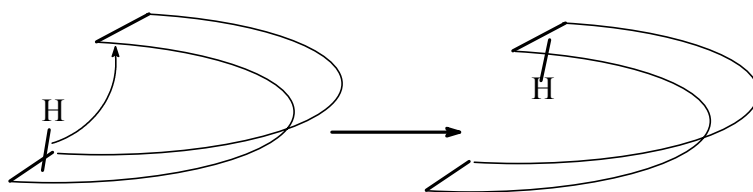
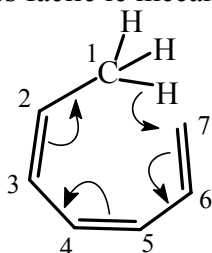


### Exercice I

\* Pour la 1ère étape c'est l'ouverture électrocyclique d'un cyclohexadiène ; comme la réaction est faite sous irradiation lumineuse, c'est une ouverture photochimique. C'est donc la symétrie de la LUMO d'un triène (analyse du système ouvert), qu'il faut considérer.

\* La LUMO d'un triène est  $\psi_4$ , qui est antisymétrique ; la réaction est donc conrotatoire.

\* Pour la deuxième étape on observe sans difficultés qu'il y a eu migration d'hydrogène. C'est une migration [1,7] (schéma simplifié ci-dessous); C'est une réaction sigmatropique à 8 électrons, donc d'après les règles de Woodward-Hoffmann qui doit s'effectuer de façon supra-antara. Cela est possible en réalité sans traverser le plan du système conjugué, car ce système conjugué à 3 liaisons  $\pi$  est flexible, et peut adopter une conformation hélicoïdale qui rend très facile le mécanisme supra-antara.



Migration d'H supra-antara

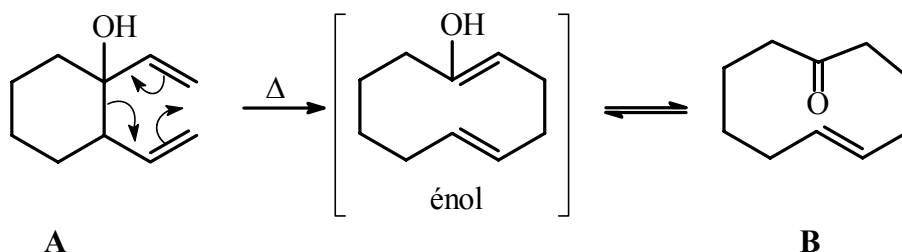
### Exercice II

a) C'est une fermeture électrocyclique de la partie diénique de la diénone A. Le diène est cyclisé en cyclobutène.

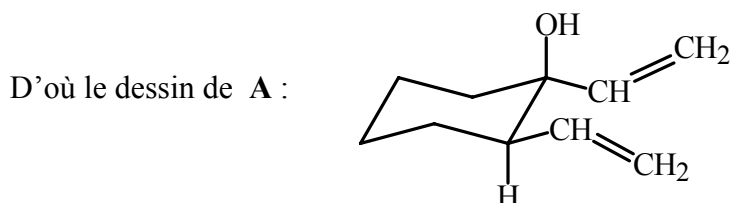
b) On constate une jonction de cycle cis dans le produit B ; Cela montre que l'H et le méthyle ont « tourné » de façon disrotatoire pour conduire au produit cis. Il faut donc une OM  $\pi$  symétrique pour le système diénique, ce qui n'est possible à 4 électrons qu'avec  $\psi_3$ , qui est la LUMO du diène. On est donc dans l'état excité et la réaction est photochimique.

### Exercice III

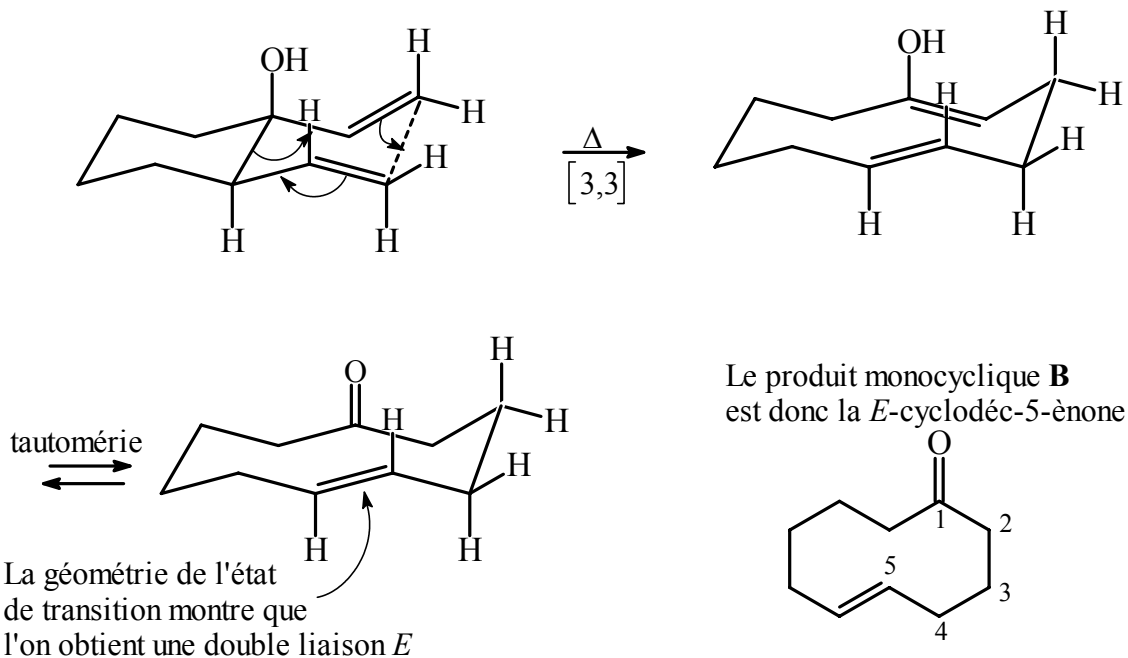
a) Dans A, deux liaisons  $\pi$  sont séparées par trois liaisons  $\sigma$  ; on peut envisager une réaction de Cope. Avec l'OH en plus, c'est une réaction oxy-Cope. C'est une transposition sigmatropique [3,3], permise thermiquement de façon *supra-supra*. Par l'intermédiaire d'un énol non isolé, on obtient l'énone monocyclique B.



b) La conformation la plus stable du *trans*-divinylcyclohexanol est celle avec les deux groupes vinyles en position équatoriale. L'OH, plus petit, est en position axiale.



c) Pour les réactions sigmatropiques [3,3], thermiques, permises *supra-supra*, on a démontré que cela se produisait avec un état de transition *chaise*.



### Exercice IV

L'ylure de phosphore stabilisé **A** réagit avec une fonction carbonyle selon la réaction de Wittig. Sur **B** c'est le carbonyle cétonique et non de l'acétamide qui est réactif. L'addition conduit à une bétaine phosphorée qui par syn-élimination (après passage probable par un oxaphosphétane non indiqué ici) conduit au produit **C**. On remarque que **C** contient deux doubles liaisons C=C séparées par trois liaisons  $\sigma$ . Les conditions sont réunies pour une réaction sigmatropique [3,3] réalisée thermiquement dans le toluène à reflux (Eb : 110°C). C'est un réarrangement de Cope.

