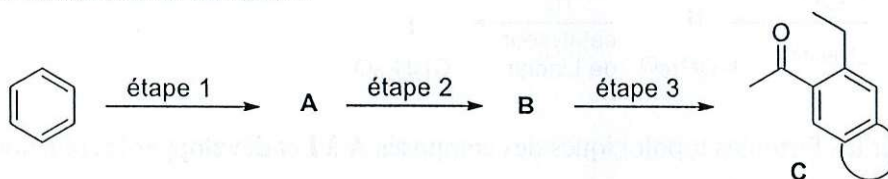


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.

**Problème 1 :**

Les muscs synthétiques sont utilisés comme fragrances dans divers produits de consommation (parfums, savons, détergents...).

Le versalide en est un exemple, c'est un composé bicyclique synthétisé à partir du benzène par la séquence réactionnelle suivante :



Etape 1 :

Elle est réalisée en présence d'un dérivé dichloré **I** et d' $\text{AlCl}_3$ .

- Le composé dichloré **I** est préparé par traitement du 2,5-diméthylhexa-2,4-diène  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  avec le chlorure d'hydrogène en excès. Donner la formule topologique de **I** sachant que c'est le produit majoritaire formé. Justifier la régiosélectivité de cette réaction en écrivant les intermédiaires réactionnels et en étudiant leur stabilité.
- I** est ensuite mis à réagir avec le benzène en présence de 2 équivalents d' $\text{AlCl}_3$  pour conduire à un composé bicyclique **A** comportant 2 cycles à 6 atomes de carbone. Préciser la nature de cette réaction, développer son mécanisme et donner la formule topologique de **A**.

Etape 2 :

**A** réagit avec le chloroéthane en présence de  $\text{AlCl}_3$  pour conduire au produit majoritaire **B**.

- Donner la formule topologique de **B**.
- Justifier la formation de deux produits en se basant sur la nature du groupe porté par le noyau aromatique.
- Justifier pourquoi **B** est l'isomère prépondérant.

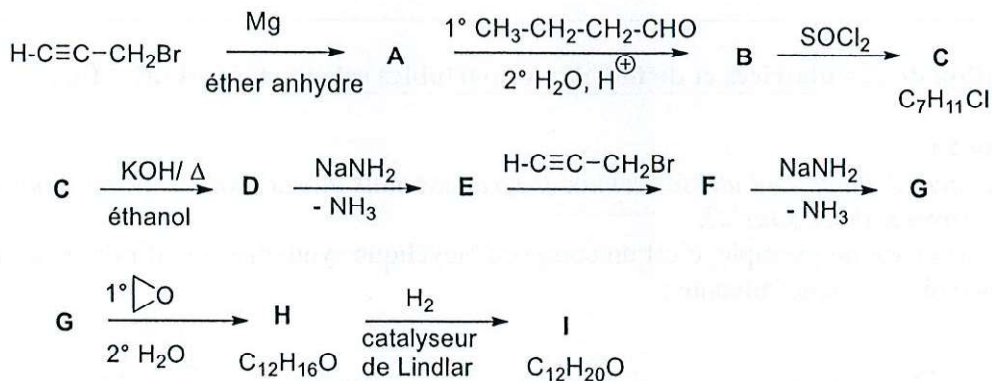
Etape 3 :

Réaction d'acylation de Friedel et Crafts.

- Préciser les réactifs (organique et minéral) permettant de préparer **C**.
- Expliquer la régiosélectivité en se basant sur les effets électroniques et stériques.
- Aurait-on obtenu le même composé si les étapes 1 et 2 avaient été inversées ? Justifier.

### Problème 2 :

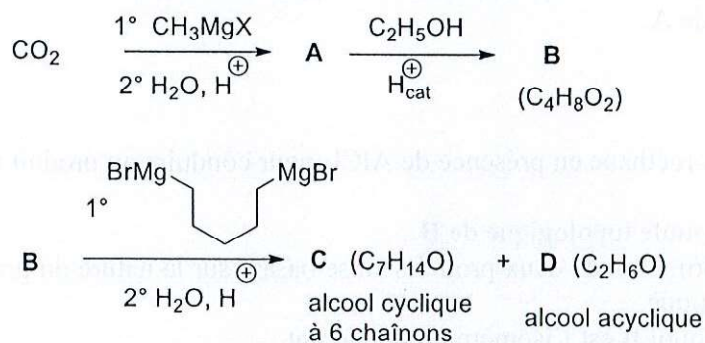
Les phéromones sont des substances chimiques naturelles qui agissent comme des messagers et qui sont essentielles pour la communication entre les insectes. La phéromone de termite **I** est synthétisée à partir du 3-bromoprop-1-yne selon la suite réactionnelle suivante :



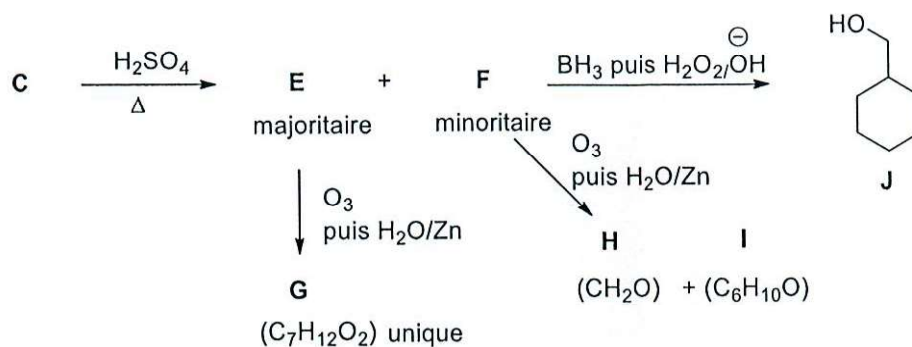
- Donner les formules topologiques des composés **A** à **I** et développer les réactions **A**->**B** et **G**->**H**.
- D** présente un système conjugué et est un mélange de deux diastéréoisomères. Préciser le stéréoisomère prépondérant, justifier.
- Dans les réactions **D**->**E** et **F**->**G**, quel est le rôle de  $\text{NaNH}_2$  ?
- Quel est le but d'utiliser le catalyseur de Lindlar lors de la dernière étape de cette transformation ? Quel est la stéréochimie de cette réaction ? **I** est un mélange de 2 diastéréoisomères, indiquer la configuration de chacun d'eux sans les représenter.

### Problème 3 :

On réalise la séquence réactionnelle suivante :







- Donner les formules des composés A à I.
- Justifier la régiosélectivité de la réaction **F**->**J**.

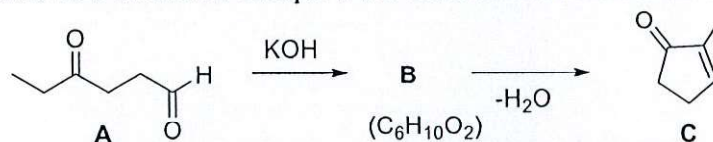
#### Problème 4 :

Le 2-bromobutane de configuration S est traité mole à mole par l'éthanolate de sodium (EtONa) en milieu aprotique. La vitesse de la réaction est d'ordre global 2. Dans le milieu réactionnel, il se forme un produit A de formule moléculaire  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  et on constate la formation d'une fraction volatile à laquelle l'analyse centésimale assigne la formule moléculaire  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

- Que pouvez-vous déduire comme mécanisme(s) par rapport à la loi de vitesse observée ?
- Développer le mécanisme de la réaction qui conduit à A. Représenter dans l'espace le composé A obtenu et indiquer sa configuration.
- Donner les formules des produits contenus dans la fraction volatile, expliquer leur formation en développant le mécanisme. Lequel des deux produits est prépondérant ? justifier. Le cas échéant préciser la configuration du (des) produit(s).
- Pourquoi l'expérience est-elle réalisée en milieu aprotique ?
- Expliquer pourquoi la vitesse de la réaction augmente avec la concentration en EtONa.

#### Problème 5 :

Le composé A donne lieu en milieu basique à une réaction intramoléculaire :



Au cours de cette transformation il se forme un composé B majoritaire (cycle à 5 atomes de carbone) qui se déshydrate pour conduire à la cétone  $\alpha, \beta$ -éthylénique C.

Donner la formule topologique de B et détailler le mécanisme de la réaction.