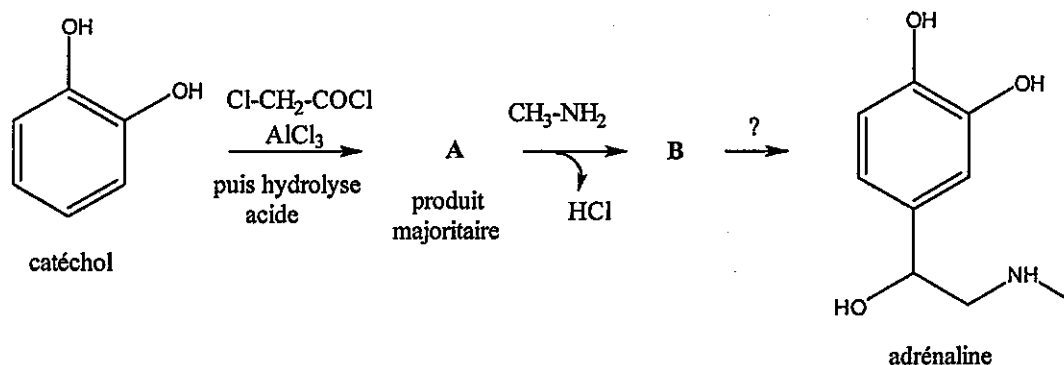


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.
Les 5 problèmes sont indépendants.

Problème 1 :

L'adrénaline (isomère R) joue un rôle fondamental comme médiateur de l'excitation du système nerveux central.

On peut synthétiser l'adrénaline racémique selon la séquence réactionnelle suivante :



- Donner la formule des composés A et B.
- Indiquer la nature de la réaction mise en jeu (addition, élimination, substitution) et le type (nucléophile, électrophile, radicalaire) lors de la formation de A et de B.
- Justifier la régiosélectivité observée lors de la réaction catéchol \rightarrow A, sur la base des effets électroniques du groupe hydroxyle. Y-a-t-il un autre effet à prendre en compte ? si oui le préciser.
- Préciser le réactif utilisé lors de la formation de l'adrénaline à partir de B. Quelle est la nature de cette réaction ? Justifier pourquoi on obtient l'adrénaline racémique.

Problème 2 :

On réalise la synthèse d'un éther-oxyde C de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, à partir du 4-méthylphénol (*p*Me- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$) A et du 1-bromopropane B en présence d'hydroxyde de sodium.

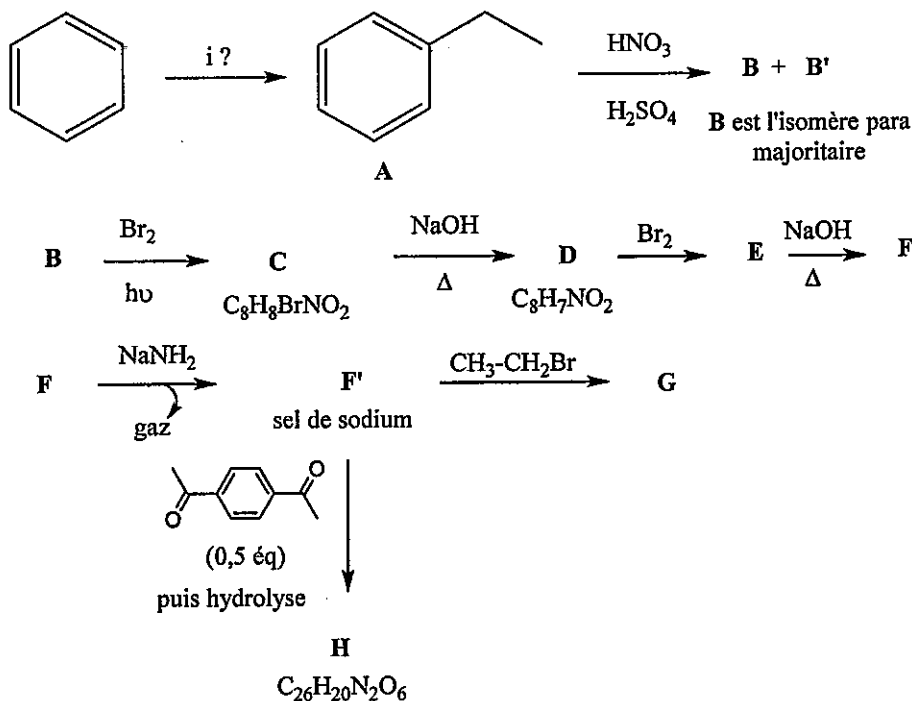
- Développer le mécanisme de cette transformation et le nommer. Quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium : base ? nucléophile ?

Deux sous-produits D et E de formules moléculaires $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et C_3H_6 sont formés par des réactions parasites entre le composé B et les ions hydroxyde.

- Donner les formules des composés D et E. Ecrire les équations de ces réactions et proposer pour chacune d'elles un mécanisme réactionnel.

Problème 3 :

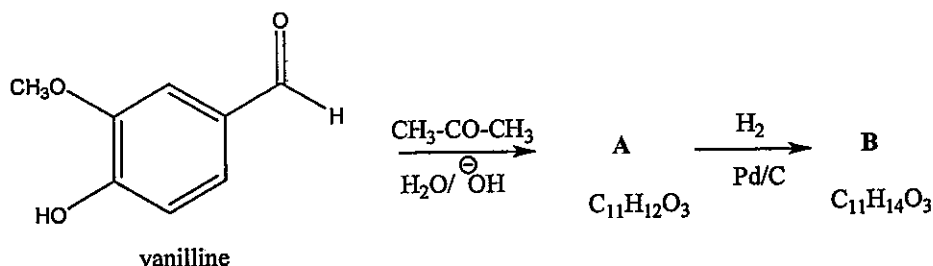
Le 4-nitrophénylacétylène (4-nitrophényléthyne) **F** est synthétisé à partir du benzène selon la suite réactionnelle suivante :



- Donner le (les) réactif(s) nécessaire(s) (i) permettant de former l'éthylbenzène **A** à partir du benzène.
- Donner la formule topologique des deux isomères **B** et **B'**. Obtiendrait-on les mêmes isomères en inversant l'ordre des 2 premières étapes de cette synthèse ? Justifier votre réponse.
- Donner la formule de **C**. Ecrire les 2 intermédiaires réactionnels attendus lors de la réaction **B** \rightarrow **C** et justifier la formation d'un produit majoritaire **C** en raisonnant sur la stabilité des intermédiaires réactionnels (ne pas développer le mécanisme). Quelle est la nature de cette réaction ?
- Donner la formule topologique de **D** et indiquer quel est le mécanisme le plus probable pour la réaction **C** \rightarrow **D**.
- Donner la formule des composés **E**, **F**, **F'**, **G** et du gaz libéré lors de la réaction **F** \rightarrow **F'**.
- Développer le mécanisme de la transformation **F'** \rightarrow **H** qui est réalisée avec 2 moles de **F'** pour 1 mole de dicétone.
- Combien de stéréoisomères présente **H**, indiquer la(les) configuration(s) de chacun d'eux.

Problème 4 :

La zingérone est le composé chimique responsable du goût pimenté dans la moutarde. Elle peut être synthétisée à partir de la vanilline, qui est le constituant essentiel de l'arôme de vanille, en deux étapes :



- En milieu basique, l'acétone forme une espèce ionique qui réagit avec la vanilline pour conduire après hydrolyse à un composé, non isolé, qui se déshydrate spontanément pour donner A. Développer cette étape en précisant la formule de A et celle de l'espèce intermédiaire non isolée.
- A traité par H_2 en présence de Pd/C (température ambiante, faible pression) conduit à B. Donner la formule de B.

Problème 5 :

Proposer un mécanisme permettant d'expliquer les transformations suivantes :

