

## Examen UE51 Mécanismes réactionnels en chimie organique

7 janvier 2020

Durée 2h. Aucun document autorisé.

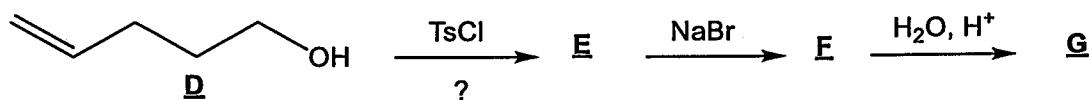
La note tiendra compte du soin et de la rédaction.

## Problème 1. Les dérivés halogénés

 1.1) On se propose d'identifier le composé A correspondant à une des deux structures ci-dessous.

 a) L'action d'une solution diluée de soude à 20°C sur A conduit essentiellement à un composé B selon une cinétique du deuxième ordre. Expliquer la réaction et en déduire les structures de A et B.

 b) L'action de tBuOK (base encombrée peu nucléophile) sur A conduit au composé C. Donner la structure de C en précisant le mécanisme de la réaction.

 1.2) Soit la réaction suivante sur l'alcool D :


a) Donner la structure de TsCl. Pourquoi est-il utilisé ici ?

 b) La réaction de formation de E se fait en présence d'un autre réactif. Lequel et pourquoi ?

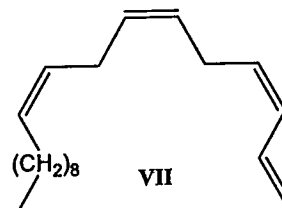
 c) Donner les structures des composés E et F. Est-il possible d'utiliser directement l'acide bromhydrique sur le composé de départ pour obtenir directement F ?

 d) Donner la structure du composé G. Justifier la régiosélectivité observée.

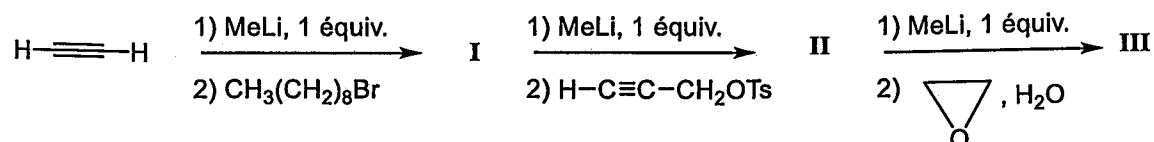
 e) G se cyclise en H en milieu basique. Ecrire le mécanisme de cette réaction et donner la structure de H (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O).

## Problème 2. Synthèse d'une phéromone

On se propose de synthétiser la phéromone **VII** selon la suite de réactions ci-après :

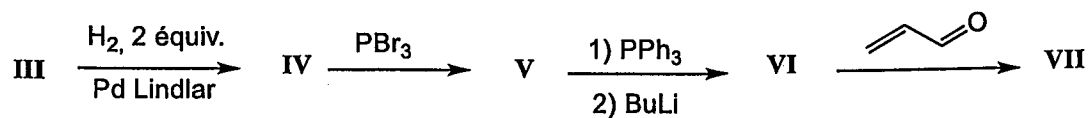


2.1) Les 3 premières étapes conduisent au composé **III** :



- Donner les structures des composés **I-III**.
- Décrire le mécanisme d'une des 3 étapes.

2.2)

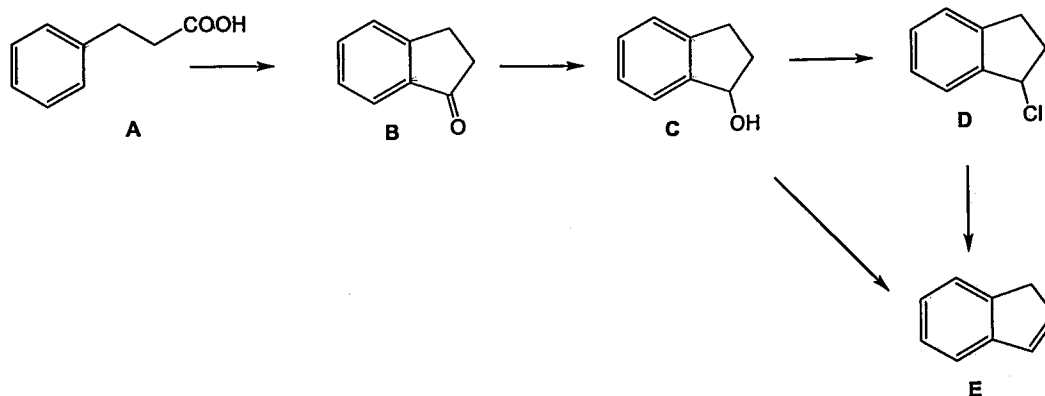


- Donner les structures des composés **IV-VII**.
- Décrire le mécanisme de formation de **VII** à partir de **IV**.
- Donner le nom de la réaction qui intervient lors de la dernière étape.

### Problème 3. Produits dérivés de l'acide hydrocinnamique A

Toutes les questions de l'exercice sont indépendantes.

Pour préparer l'indène **E** à partir de l'acide **A**, on met en œuvre la séquence réactionnelle suivante :



3.1) Comment peut-on passer de l'acide **A** à la cétone **B** ? Décrire le type de réaction et les réactifs mis en jeu.

3.2) Dans le composé **B**, il y a plusieurs sites réactifs. Quels sont ces sites ? Décrire les types de réactions que l'on pourrait observer.

3.3) La cétone **B** réagit avec les réactifs suivants :

- $\text{CH}_3\text{MgBr}$  puis  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{EtNH}_2 / \text{H}^+$  cat.
- $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} / \text{APTS}$

Donner les produits obtenus dans chaque cas (sans décrire les mécanismes).

3.4) La cétone **B** réagit avec le formaldéhyde en présence d'une base telle que la soude. Donner la structure du produit obtenu et décrire le mécanisme de la réaction. Comment s'appelle cette réaction ?

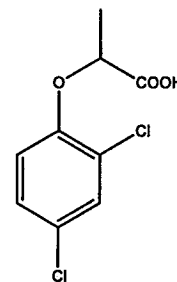
3.5) Proposer dans chaque cas un réactif approprié pour effectuer les transformations **B**  $\rightarrow$  **C** et **C**  $\rightarrow$  **D**.

3.6) Les composés **C** et **D** peuvent conduire à l'indène **E**. Décrire dans chaque cas la réaction observée, les réactifs et conditions utilisés.

#### Problème 4. Les aromatiques

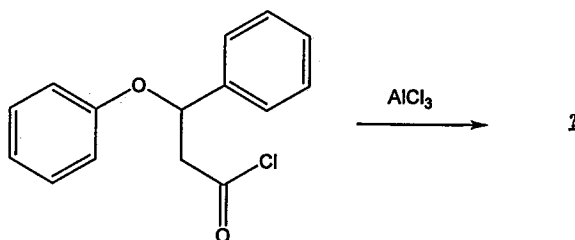
Toutes les questions de l'exercice sont indépendantes.

4.1) Le 2,4-DP, herbicide dont la formule est représentée ci-contre, peut être préparé à partir du phénol.



- Proposer une méthode de préparation du phénol à partir du benzène.
- Ecrire l'équation bilan de synthèse du 2,4-dichlorophénol à partir du phénol.
- La chloration est plus rapide sur le phénol que sur le benzène. Justifier.
- On fait ensuite réagir le 2,4-dichlorophénolate de sodium avec le 2-chloropropanoate de sodium de configuration (S), en solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 90°C pour obtenir après traitement le 2,4-DP. Ecrire l'équation bilan de la réaction, donner la configuration du 2,4-DP et proposer un mécanisme mettant en évidence la stéréospécificité de la réaction.

4.2) Quel produit sera formé majoritairement dans la réaction ci-dessous ? Justifier.



4.3) Décrire un mécanisme possible pour une substitution nucléophile aromatique.