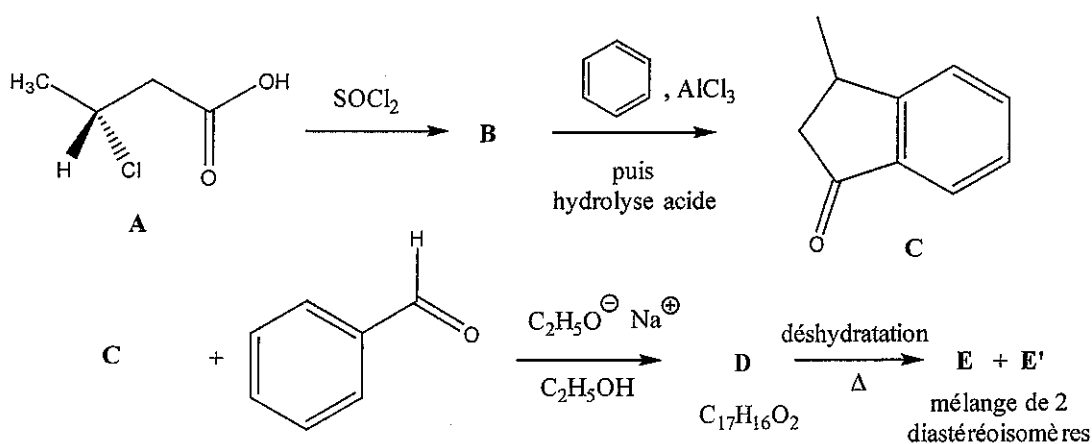


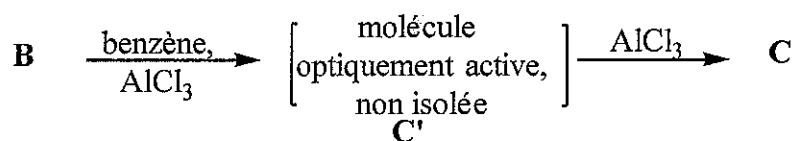
L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.
Les quatre problèmes sont indépendants.

Problème 1 :

Soit la séquence réactionnelle suivante conduisant à une α -énone :



- Nommer le composé **A** (préciser sa stéréochimie).
- Donner la formule du composé **B**.
- La formation de **C** à partir de **B** se décompose en deux étapes :

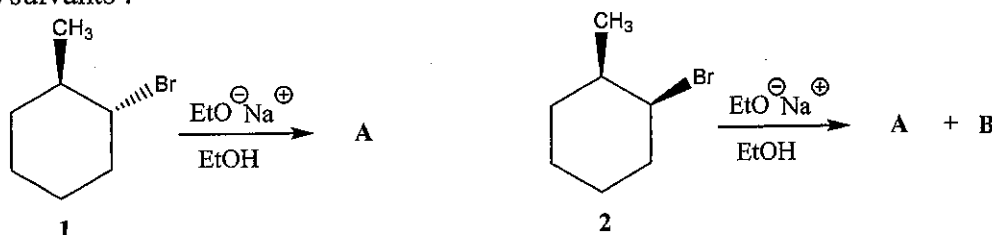


- Quelle est la nature de la réaction mise en jeu dans chaque étape (addition, élimination, substitution..) et le type (nucléophile, électrophile..).
 - La formule moléculaire de **C'** est $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$, donner sa structure.
 - Développer le mécanisme de la 2^{ème} étape qui conduit au composé bicyclique **C**.
 - **C** est obtenu sous forme racémique. Expliquer.
- C** traité par l'éthylate de sodium conduit à un anion intermédiaire stabilisé qui réagit avec le benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$).
 - Ecrire la formule de l'anion et justifier sa formation.
 - Donner la formule **D**.
- Donner la formule de **E** et **E'**. L'un d'eux est-il majoritaire ? Justifier.

Problème 2 :

I/

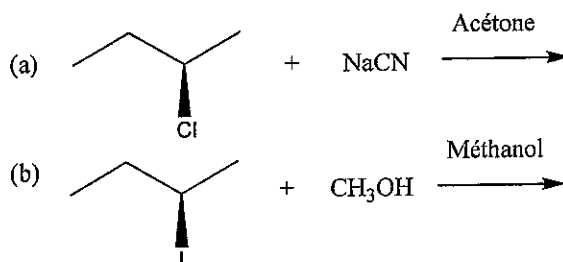
L'action de l'éthanoate de sodium sur deux diastéréoisomères bromés **1** et **2** conduit aux résultats suivants :



- A partir du dérivé **1** on obtient exclusivement **A** et à partir de **2** on obtient le produit **B** majoritaire en plus du produit **A** (**A** et **B** ont même formule moléculaire). En déduire la réaction mise en jeu.
- Développer le mécanisme et donner pour chaque transformation la structure du (des) produit(s) obtenu(s). Justifier pourquoi **B** est majoritaire. ~~Donner la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique dans **B**.~~

II/

Deux réactions de substitution d'halogénures secondaires chiraux sont réalisées dans les conditions suivantes :



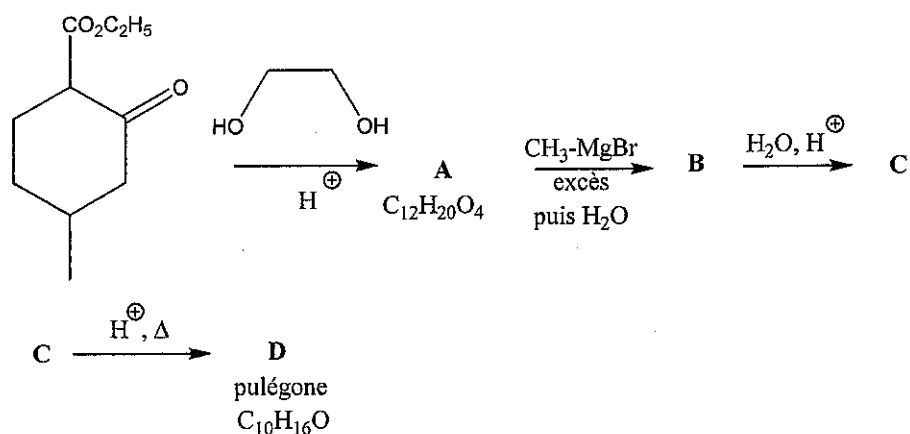
La réaction (a) conduit à un produit optiquement actif alors qu'un racémique est obtenu dans le cas (b).

- Préciser la réaction mise en jeu dans chaque transformation. Justifier les conditions opératoires utilisées (nature du solvant, force du nucléophile).
- Donner les formules des composés obtenus.
- Expliquer la stéréochimie en détaillant le mécanisme.

Problème 3 :

Les huiles essentielles sont des produits volatils odorants provenant des plantes. Ces produits sont extraits à la vapeur d'eau à partir de la plante elle-même. Une huile essentielle est un mélange complexe, contenant souvent un produit majoritaire.

On peut synthétiser la pulégone, liquide à odeur entre la menthe et le camphre selon la suite de réactions suivante :



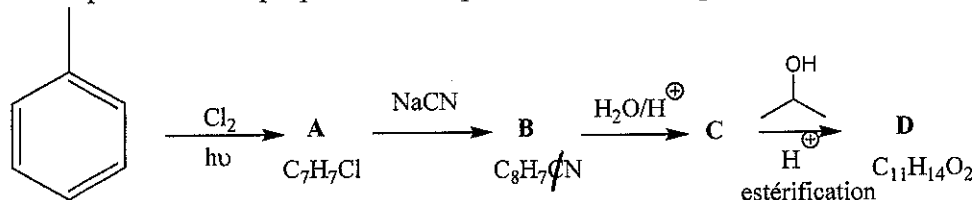
- Donner la formule des composés **A**, **B**, **C** et **D**.
- Quelle est l'utilité de la 1^{ère} étape avec le diol ? Pourquoi est-elle indispensable dans cette synthèse ?
- La transformation **C**->**D** est vraisemblablement une E1, justifier.

Problème 4 :

Un certain nombre de molécules servant d'agents de contraste en radiographie contiennent un ou plusieurs atomes d'iode. En effet, l'atome d'iode a la particularité d'interagir avec les RX mous.

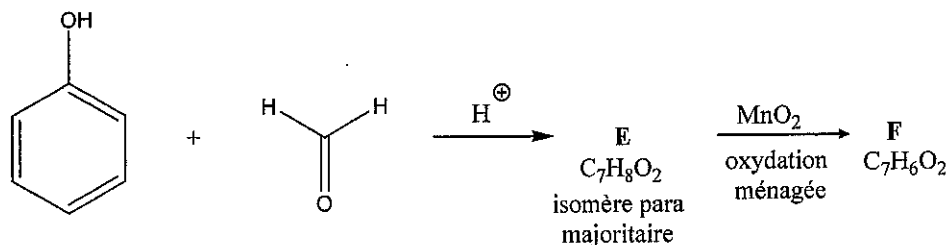
Un de ces agents, l'acide iodoalphonique est préparé en trois étapes distinctes.

La première étape consiste à préparer le composé **D** selon la séquence réactionnelle :



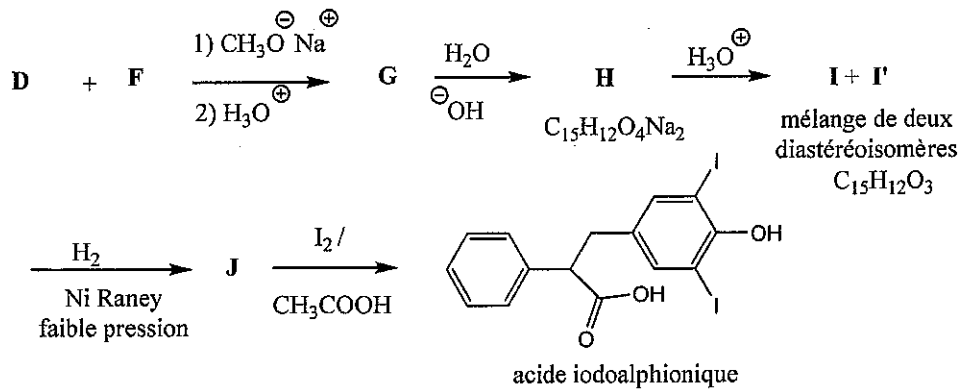
- Donner la formule des composés **A** à **D**.
- Donner la nature et le type des deux premières réactions.

La seconde étape consiste à préparer un composé **F** à partir du phénol :



- Dans la première réaction, le méthanal est protoné et l'espèce ionique réagit avec le phénol. Donner la formule du produit **E** obtenu et justifier la régiosélectivité observée (d'après les règles de Holleman).

La séquence réactionnelle de la dernière étape est réalisée au départ de **D** et **F** :



d) Donner les formules de **G**, **H**, **I**, **I'** et **J**.

Remarque : une déshydratation a lieu lors de $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{I} + \mathbf{I}'$

e) Lors de la dernière étape, il y a une double substitution électrophile (I_2 est polarisable) sur le cycle aromatique le plus riche en électrons. Justifier pourquoi c'est le plus riche.