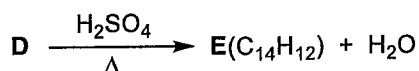
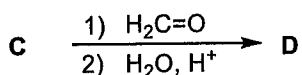
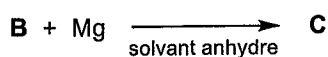
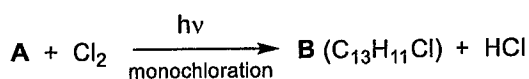
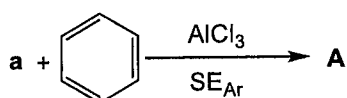
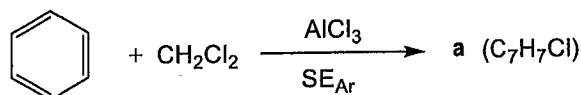


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.

Problème 1 :

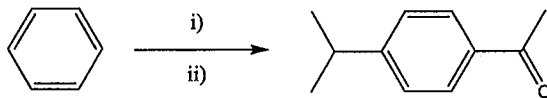
On considère la suite réactionnelle suivante :



- Donner les formules topologiques des six composés **a**, **A**, **B**, **C**, **D** et **E** en détaillant les mécanismes des deux transformations **A** → **B** et **C** → **D**. Préciser le type et la nature de chacune de ces deux transformations.
- Quel est le type de la réaction **D** → **E** ? Le produit **E** présente-t-il plusieurs stéréoisomères ? Le produit **E** présente-t-il un système conjugué ? Justifier vos réponses.

Problème 2 :

La cétone aromatique ci-dessous, composé naturel isolé des racines de certains iris, peut-être synthétisée en deux étapes au départ du benzène.



1)

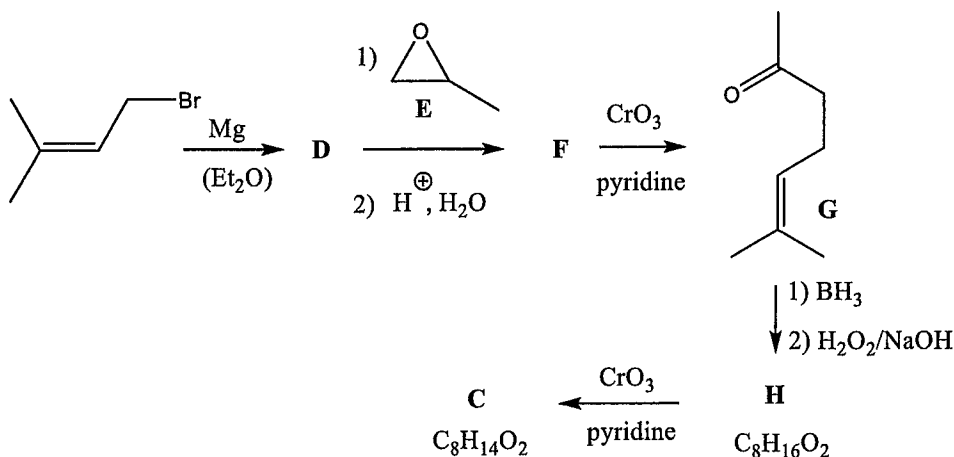
- Indiquer les réactifs utilisés lors des deux étapes i) et ii).
- Un des réactifs est commun aux deux étapes. Dans quelle étape est-il introduit en quantité catalytique ? Dans quelle étape est-il introduit en quantité stœchiométrique ? Justifier.
- Donner la formule topologique du produit obtenu lors de l'étape i).
- Lors de l'étape ii) un composé isomère de la cétone aromatique para aurait pu se former, donner sa formule topologique. Justifier pourquoi on obtient très majoritairement la cétone para.
- Justifier l'importance de l'ordre dans lequel ces deux étapes doivent être réalisées en appliquant les règles de Holleman basées sur les effets électroniques.

2) Un expérimentateur étourdi inverse l'ordre des deux étapes, obtiendra-t-il le même résultat ? Justifier en considérant les effets électroniques et donner la formule topologique du (des) produit(s) obtenu(s).

Problème 3 :

L'essence de marjolaine contient une substance agréable d'odeur citronnée, molécule cyclique de formule moléculaire $C_{10}H_{16}$ nommée **A** dont on cherche à déterminer la structure. A la suite d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en présence de zinc, **A** conduit exclusivement à deux produits d'oxydation : le glyoxal **B** [$H-CO-CO-H$] et **C** de formule moléculaire $C_8H_{14}O_2$.

Le composé **C** peut être synthétisé indépendamment par la suite des réactions suivantes :

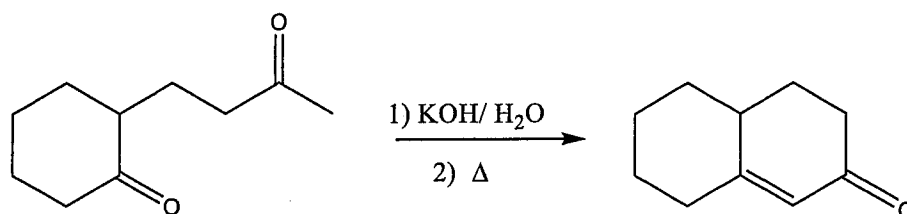


- Donner la formule topologique de **D** ainsi que le mécanisme de la réaction **D**->**F**. Nommer **F** en nomenclature systématique. L'époxyde **E** peut être préparé par traitement d'un alcène avec du MCPBA, donner la formule topologique et le nom en nomenclature systématique de cet alcène.

- 2) Donner les formules topologiques de **H** et **C**. Expliquer la régiosélectivité de la réaction **G**->**H**.
- 3) Dédurre la formule topologique du composé **A**.

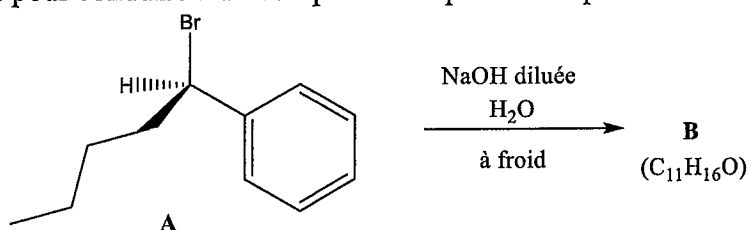
Problème 4 :

Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la réaction suivante :



Problème 5 :

Le dérivé bromé **A** représenté ci-dessous est traité par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium à froid pour conduire à un composé **B** ne présentant pas d'activité optique.



- 1) Quelle est la configuration du dérivé halogéné **A** de départ ?
- 2) Donner la formule topologique et le nom du composé formé **B**.
- 3) Indiquer le nom de la réaction, décrire le mécanisme et expliquer la perte d'activité optique.