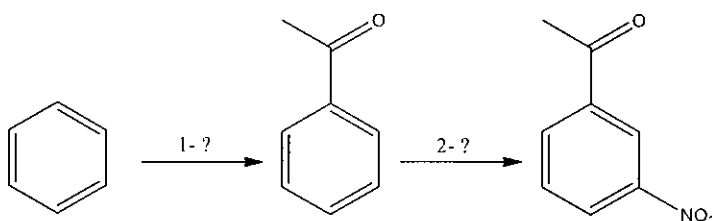


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.

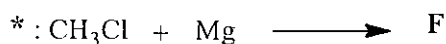
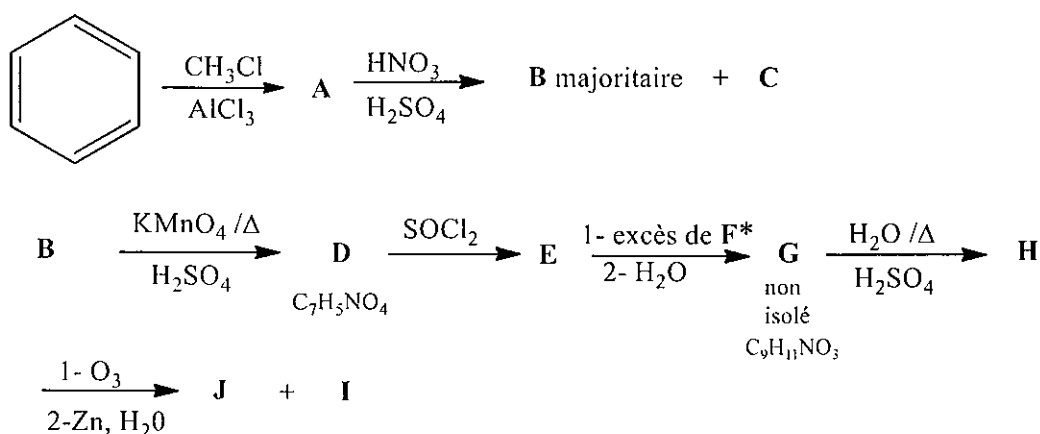
Problème 1 :

A- La 3- nitroacétophénone peut-être préparée en deux étapes à partir du benzène :



- 1) Donner le ou les réactif(s) nécessaire(s) pour réaliser chacune des étapes.
- 2) Développer le mécanisme de la deuxième étape (2-) et expliquer la régiosélectivité observée en vous basant sur la stabilité des intermédiaires réactionnels.
- 3) Obtiendrait-on la 4-nitroacétophénone en inversant l'ordre des étapes indiqué dans le schéma précédent ? Justifier votre réponse.

B- Au départ du benzène, on prépare la 4-nitroacétophénone **J** selon le schéma réactionnel suivant :



- 4) Donner les structures des composés **A** à **J**.
- 5) Justifier la régiosélectivité observée lors de la transformation **A**->**B** en appliquant les règles de Hollemann.

Problème 2 :

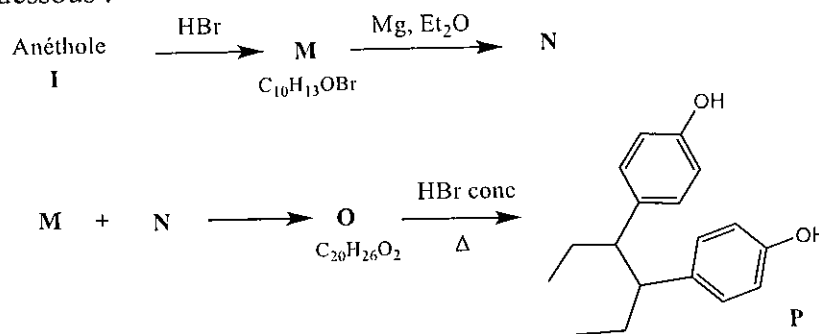
A- L'anéthole ($C_{10}H_{12}O$) est un produit naturel qui donne en solution le goût d'anis, c'est un arôme.

Il est synthétisé selon la séquence réactionnelle suivante :

- Par action de la soude en solution aqueuse sur le phénol, on obtient un composé **A**. Ce composé réagit sur le bromométhane pour donner **B** (anisole).
- L'acide propanoïque réagit avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) pour former un composé **C** avec dégagement de deux gaz (**D**, **E**).
- La réaction de **B** et **C** en présence de trichlorure d'aluminium suivie d'une hydrolyse conduit à deux isomères de constitution **F** et **G** (majoritaire).
- On sépare **F** et **G** et on fait réagir **G** en présence de $NaBH_4$ ou $LiAlH_4$: on obtient **H** qui, par déshydratation en milieu acide, conduit à l'anéthole **I**.

- 1) Donner les formules des composés : **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** et **I**.
- 2) La transformation de **H** en **I** se fait probablement selon un mécanisme de type E1. Justifier.

B- L'anéthole peut servir de base à la synthèse d'une hormone **P** (hexestrol) suivant le schéma réactionnel ci-dessous :



- 1) Justifier la régiosélectivité (sur la base de la stabilité des intermédiaires réactionnels) lors de la première réaction correspondant à la formation de **M**.
- 2) Donner les formules topologiques ou semi-développées des composés de **M**, **N**, **O**.

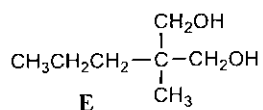
Problème 3 :

Le 2(R)-bromobutane réagit avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH 4 mol.L⁻¹), à 80°C, pour donner 9% d'un alcool **a** optiquement actif et 91% d'un mélange de trois alcènes **b**, **b'**, et **c** (c étant nettement minoritaire).

- 1) Donner les formules spatiales de **a**, **b**, **b'** et **c**. Ecrire le mécanisme réactionnel ayant conduit à chacun de ces composés et indiquer sa nature (E1, E2, SN1, SN2). Préciser la configuration absolue du carbone asymétrique dans **a**. Indiquer la relation de stéréochimie entre **b** et **b'**.
- 2) Le composé **a** se racémise lentement lorsqu'il est conservé dans une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4/H_2O). Expliquer ce phénomène.

Problème 4 :

Le méprobamate est un tranquillisant. L'un des précurseurs est le composé **E** de formule :

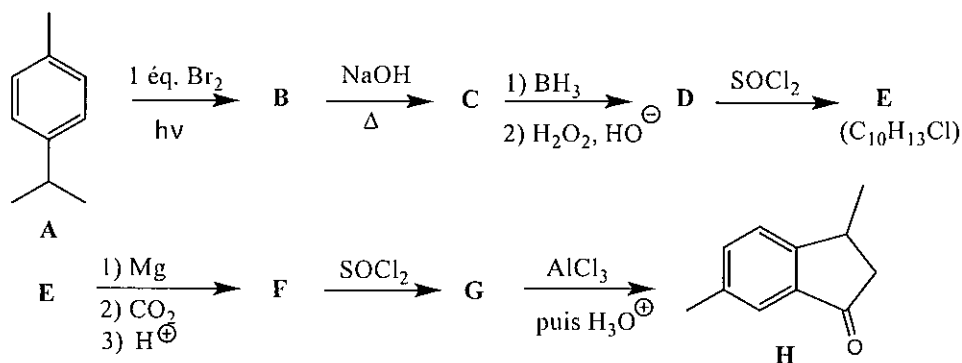


Sa synthèse est obtenue à partir du propanal, selon les étapes suivantes :

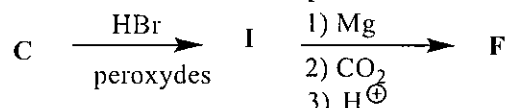
- 1) Le propanal, placé en milieu basique dilué (NaOH) conduit à **A**. **A** par chauffage perd facilement une molécule d'eau conduisant au composé **B** (C₆H₁₀O).
 - a) Donner la formule des composés **A** et **B** et préciser le mécanisme d'obtention de **A**.
 - b) Pourquoi la déshydratation de **A** ne donne-t-elle qu'un seul produit ?
- 2) **B**, traité par H₂ en présence de Nickel de Raney (25°C, 1 bar) conduit à **C** (C₆H₁₂O). Donner la formule semi-développée de **C**.
- 3) La réaction du méthanal avec **C** en milieu basique dilué conduit à un hydroxy-aldéhyde **D**. Puis, l'action de NaBH₄ sur **D**, suivie d'une hydrolyse conduit à **E**. Donner la formule de **D**.

Problème 5 :

La diméthylindanone **H** est un précurseur synthétique du muthisianthol, produit naturel extrait des racines du Muthisia homocantha. La préparation de ce composé est réalisée à partir d'un dérivé du cumène **A**.



- 1) Donner la formule topologique de **B**. Ecrire les 3 intermédiaires réactionnels attendus lors de la réaction **A** → **B** et justifier la formation d'un produit majoritaire **B** en raisonnant sur la stabilité de ces intermédiaires. Quelle la nature de cette réaction ?
- 2) Donner les formules topologiques ou semi-développées des composés **C**, **D**, **E**, **F** et **G**.
- 3) Le composé **F** aurait pu être obtenu selon la séquence suivante :



Donner la formule de **I** et justifier la régiosélectivité de cette réaction (sur la base de la stabilité des intermédiaires réactionnels).

- 4) Préciser la nature de la réaction **G** → **H** et développer son mécanisme.