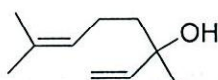


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.

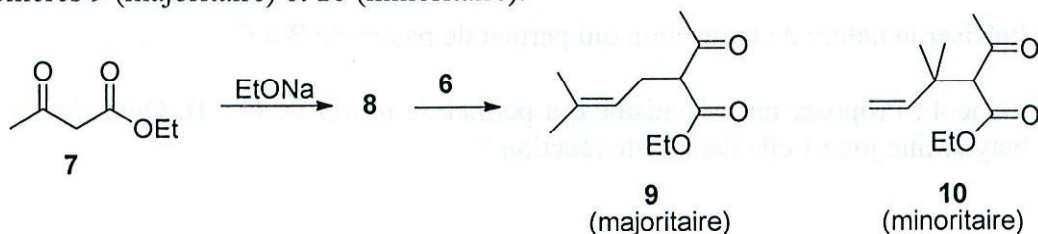
**Problème 1 :**

Le linalol, dont la structure est représentée ci-dessous, est un alcool terpénique qui exerce une influence prépondérante sur l'arôme de vin.



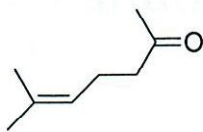
Une synthèse du linalol peut-être envisagée selon la suite de réactions ci-dessous :

- 1) L'acétylène (éthyne) **1** est déprotoné en présence d'un équivalent d'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ ) et l'anion formé réagit avec la propanone **2**. L'intermédiaire formé **3** est ensuite hydrolysé pour donner un produit **4** de formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ . Donner les formules demi-développées des composés **1** à **4**.
- 2) Le composé **4** est soumis à une hydrogénation catalytique en présence de palladium désactivé  $[\text{Pd}/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$  (catalyseur de Lindlar) pour donner le produit **5**.
  - a) Donner la formule de **5** en précisant le cas échéant sa stéréochimie.
  - b) Dans le cas où l'hydrogénation du composé **4** est réalisée en présence du palladium sur charbon, quelle est la formule du produit **5'** obtenu ?
- 3) Le composé **5** est traité par  $\text{HBr}$  pour donner **6** de formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ . La cinétique de cette réaction ne dépend pas de la concentration en  $\text{HBr}$  et se révèle d'ordre 1 par rapport au composé **5**.
  - a) Ecrire la réaction bilan et donner la formule semi-développée du produit **6**.
  - b) Ecrire l'équation de la vitesse de réaction et proposer un mécanisme.
- 4) L'acétoacétate d'éthyle **7** est traité par l'éthanolate de sodium ( $\text{EtONa}$ ) pour donner un anion **8**, qui réagit avec le composé **6** obtenu précédemment, pour donner les deux isomères **9** (majoritaire) et **10** (minoritaire).



- a) Donner la formule de l'anion **8**.
- b) Expliquer la formation des deux isomères (**9** et **10**) en développant le mécanisme. Comment justifiez-vous les proportions obtenues ?

- 5) Le produit majoritaire **9** est hydrolysé en milieu acide pour donner un produit dont le chauffage prolongé entraîne un dégagement gazeux et la formation du produit **11** dont la formule est donnée ci-dessous :



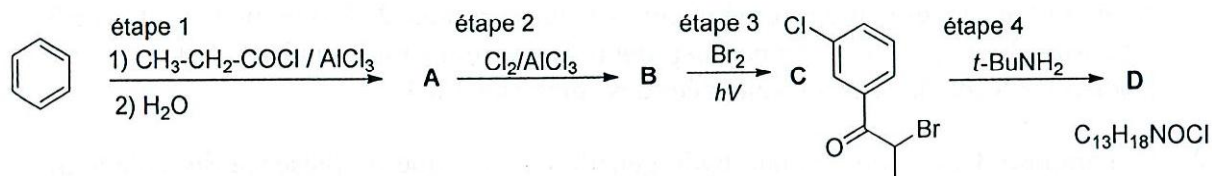
**11**

Le composé **11** est soumis à l'action du bromure de vinyl magnésium pour donner après hydrolyse le linalol.

- Donner la formule semi-développée de l'organomagnésien.
- Ecrire le mécanisme de la réaction.

### Problème 2 :

Le Zyban (**D**) est une molécule azotée utilisée dans le sevrage tabagique. Sa synthèse peut-être envisagée selon la suite de réactions ci-dessous :

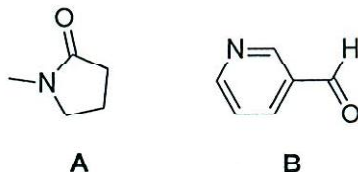


- Donner la formule des composés **A**, **B** et **D**.
- Etape 1 :
  - Quel est la nature de la réaction mise en jeu ?
  - Quel est le rôle d' $\text{AlCl}_3$  ?
- Etape 2 : Justifier l'orientation de la réaction de chloration en raisonnant sur la stabilité des intermédiaires de Wheland.
- Obtiendrait-on **B** si on inversait l'ordre des étapes 1 et 2 ?
  - Justifier votre réponse en appliquant les règles de Holleman.
  - Si votre réponse est non, donner la(les) formule(s) du(des) produit(s) obtenu(s).
- Préciser la nature de la réaction qui permet de passer de **B** à **C**.
- Etape 4 : Proposer un mécanisme qui permet de passer de **C** à **D**. Quel rôle la tertio-butylamine joue-t-elle dans cette réaction ?

### Problème 3 :

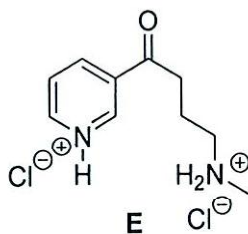
La nicotine est un alcaloïde présent dans les feuilles de tabac. Elle peut-être extraite de ces feuilles, elle est alors obtenue énantiomériquement pure sous la forme (-)-S-nicotine.

La synthèse de la nicotine peut-être réalisée à partir de la N-méthylpyrrolidone **A** et de la 3-formylpyridine **B** :

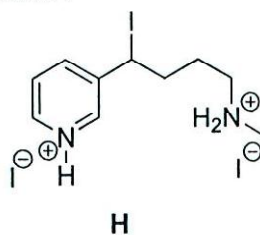


- 1) Le composé **A** présente un caractère acide, il réagit avec l'éthanolate de sodium (EtONa) pour donner un anion **A'** stable.  
Donner la formule topologique de **A'** et justifier sa stabilité.
- 2) **A'** et **B** réagissent mole à mole pour conduire après hydrolyse au produit **C**.  
Décrire la suite réactionnelle et donner la formule topologique de **C**.
- 3) Le composé **C** réagit ensuite avec  $\text{KMnO}_4$ , on obtient le produit **D** de formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ .  
*La réaction est aisément suivie en spectroscopie infra-rouge : on voit disparaître une bande large vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  et on observe deux bandes caractéristiques intenses vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ .*  
Donner la formule topologique de **D**.

On réalise l'hydrolyse de **D** en présence de HCl concentré et on obtient un composé qui subit une décarboxylation ( $-\text{CO}_2$ ) pour conduire au produit **E** de formule :



- 4) On met le composé **E** en milieu basique ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et on obtient **F** de formule moléculaire  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Ce dernier est ensuite traité par  $\text{NaBH}_4$  et après hydrolyse il se forme un produit **G**.  
Donner les formules topologiques de **F** et **G**.
- 5) Le chauffage du composé **G** pendant plusieurs heures en présence d'acide iodhydrique (HI) conduit au produit **H** de formule :

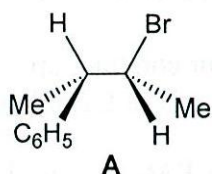


Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier ce choix.

- 6) Le chauffage de **H** en présence de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) conduit finalement à la nicotine de formule moléculaire  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$  par une réaction intramoléculaire de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ .
- Quel est le rôle du carbonate de sodium ?
  - Ecrire le mécanisme qui permet de passer de **H** à la nicotine.
  - Lors de cette synthèse, la nicotine est-elle obtenue énantiomériquement pure ? Justifier.

#### Problème 4:

Le composé **A** est traité par une solution de base forte pour donner **B** qui ne contient que des atomes de carbone et d'hydrogène et présente une insaturation supplémentaire.



- Donner le nom de **A** et la configuration des centres d'asymétrie dans **A**.
- Sachant qu'un seul stéréoisomère **B** est obtenu, indiquer le mécanisme de la réaction. Donner la structure de **B** et justifier sa formation par le mécanisme de réaction. Donner le nom de **B** et sa stéréochimie.