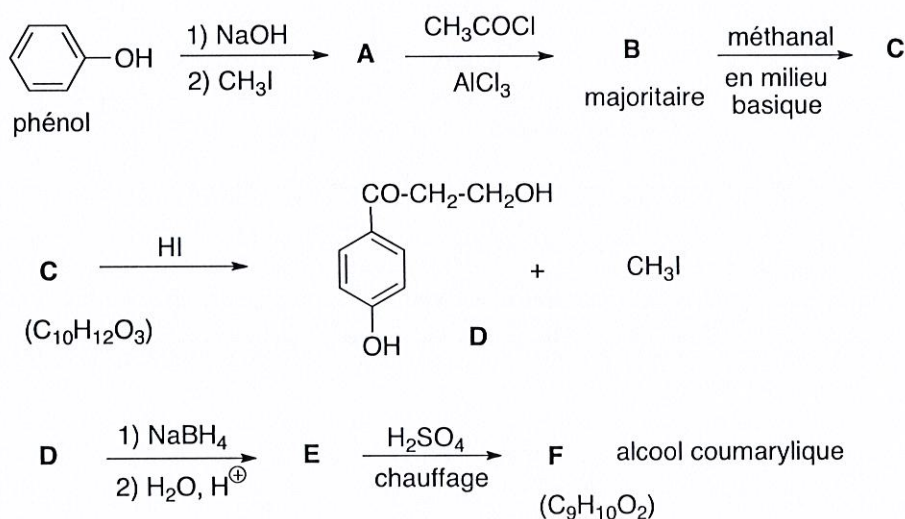


L'utilisation de calculatrice et de téléphone portable est strictement interdite.

**Problème 1 :**

Les parois des cellules du bois sont constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, polymère hydrophobe qui assure la résistance mécanique du bois.

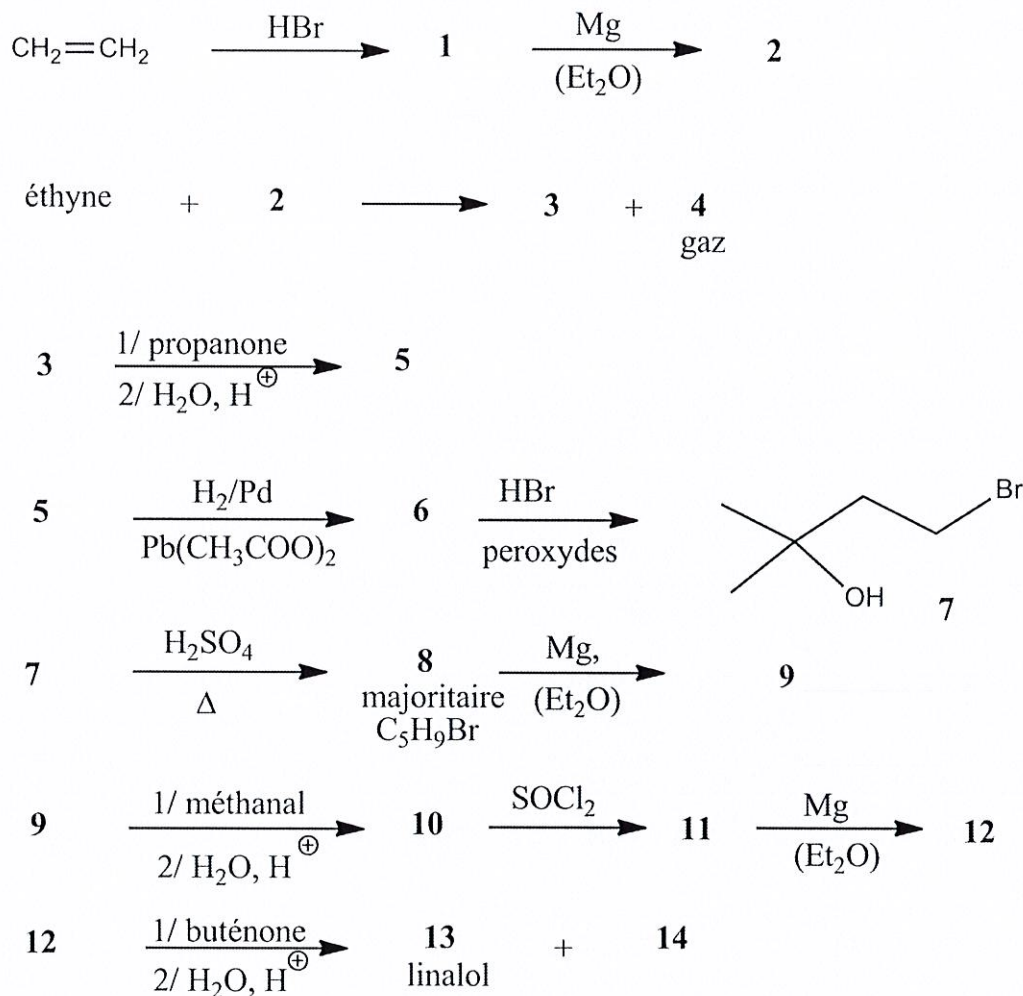
Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique. On se propose de réaliser la synthèse de cet alcool de la manière suivante :



- 1) La transformation du phénol en **A**, dont vous donnerez la formule, fait intervenir deux réactions successives. Donner aussi la formule du produit **A'** obtenu par réaction du phénol avec la soude.
- 2) En présence de chlorure d'aluminium, **A** réagit avec le chlorure d'éthanoyle pour donner deux composés isomères **B** et **B'**. Justifier la régiosélectivité observée en appliquant les règles d'Holleman. Donner la formule des deux isomères, pourquoi le produit substitué en para est-il majoritaire ?
- 3) Proposer une méthode de préparation du chlorure d'éthanoyle en une étape à partir d'acide éthanoïque.
- 4) Ecrire le mécanisme de la réaction au cours de laquelle le composé **C** est formé et donner sa formule.
- 5) Ecrire les formules topologiques de **E** ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ ) et **F**.
- 6) Expliquer la régiosélectivité de la réaction conduisant de **E** à **F** en développant le mécanisme le plus probable pour cette transformation.

## Problème 2 :

La synthèse du linalol **13**, composé terpénique présent dans l'essence de lavande, est obtenue selon la séquence réactionnelle suivante :



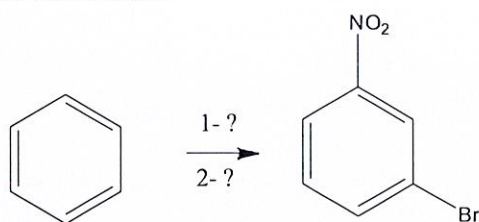
La réaction  $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$  est une hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar [ $\text{Pd}/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ].

Donner les formules des composés **1** à **14**. Tenir compte et/ou préciser dans votre développement les points suivants :

- 1) Développer le mécanisme de la réaction  $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{5}$ .
- 2) Justifier la régiosélectivité observée lors de la transformation  $\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{8}$  ;
- 3) L'action de **12** sur la buténone conduit après hydrolyse acide à un mélange de linalol **13** et d'un isomère de constitution **14**.
  - a) Quels sont les sites électrophiles de la buténone ? Justifier.
  - b) Préciser le rôle du composé **12** dans cette réaction : base, nucléophile ?
  - c) Donner le mécanisme de formation de **13** (linalol obtenu majoritairement, contenant une fonction alcool) et **14** (composé contenant une fonction cétone). (On rappelle qu'un énol n'est pas stable, il s'isomérisé en un composé carbonylé).
  - d) Le linalol est obtenu sous forme racémique. Représenter le stéréoisomère de configuration R.

### Problème 3 :

On considère la transformation suivante :



La préparation du 3-bromo-nitrobenzène se fait en deux étapes dans un ordre déterminé.

- 1) Indiquer la nature du (des) réactif(s) nécessaire(s) pour réaliser les étapes 1- et 2-.
- 2) Justifier le choix de cet ordre et la régiosélectivité de la deuxième étape en développant le mécanisme.

### Problème 4 :

On considère la substitution de dérivés bromés **G** et **I** par le cyanure de sodium NaCN.

- 1) A partir du (2S) 1-bromo-2-méthylbutane **G** cette réaction conduit au produit **H**, et la loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport au nucléophile et d'ordre 1 par rapport au composé **G** (ordre total 2).
  - a) Quel mécanisme déduisez-vous à partir de la loi de vitesse observée ?
  - b) Développer le mécanisme de la réaction. Donner la formule spatiale de **H**.
- 2) A partir du (1R)-1-bromo-1-phényléthane **I** cette réaction conduit au produit **J** racémique et la loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport au composé **I** (ordre total 1).
  - a) Quel mécanisme est mis en jeu à partir du composé **I** ?
  - b) Développer le mécanisme de la réaction. Donner les formules spatiales du mélange racémique **J**.

### Problème 5 :

Expliquer pourquoi le produit obtenu lors de la réaction suivante n'est pas l'alcène le plus substitué sachant que le mécanisme est de type E<sub>2</sub> ?

