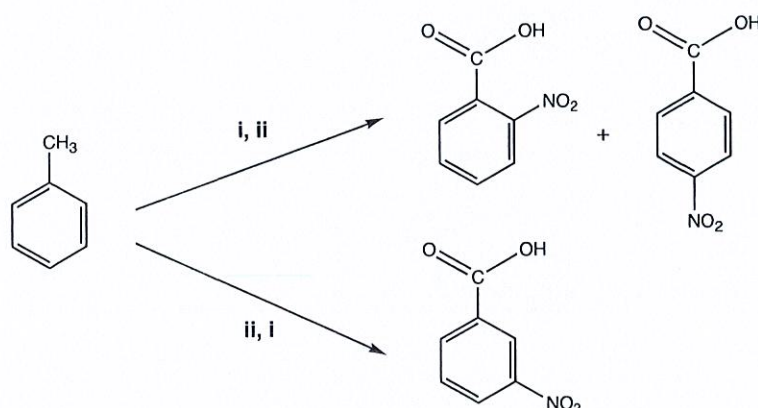


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.
Les cinq problèmes sont indépendants.

Problème 1 :

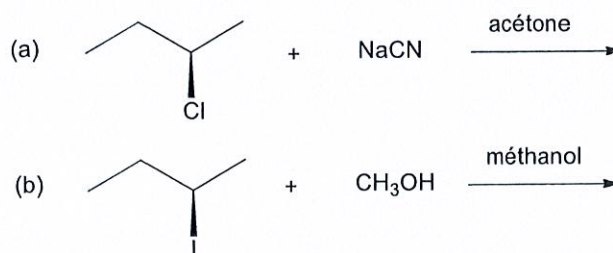
Au départ du toluène, il est possible de préparer en deux étapes les trois isomères de l'acide nitrobenzoïque, le résultat dépendant fortement de l'ordre dans lequel les deux étapes sont réalisées.



Indiquer les réactifs nécessaires pour effectuer les étapes i et ii. Expliquer l'importance de l'ordre dans lequel elles sont réalisées en considérant les effets électroniques (donneur ou accepteur, mésomère et/ou inductif) du substituant présent sur le dérivé aromatique.

Problème 2 :

Deux réactions de substitution de dérivés halogénés chiraux sont réalisées :

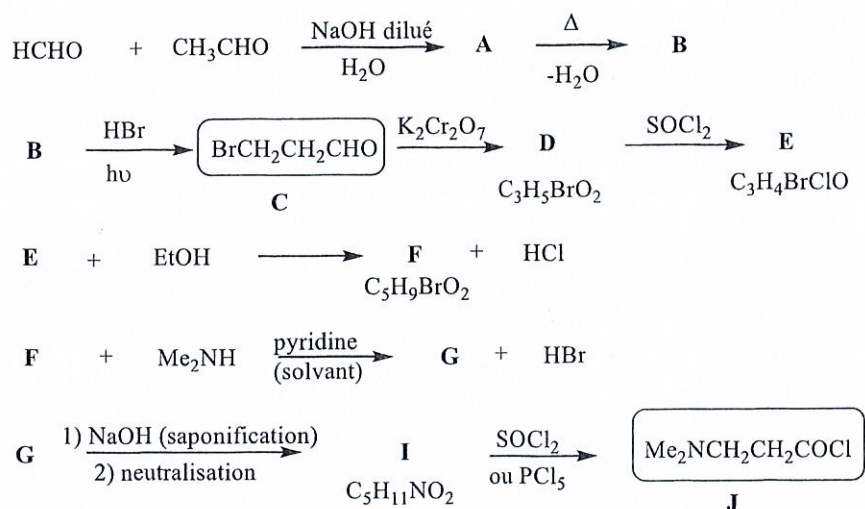


La réaction (a) conduit à un produit optiquement actif, alors qu'un racémique est obtenu dans le cas (b).

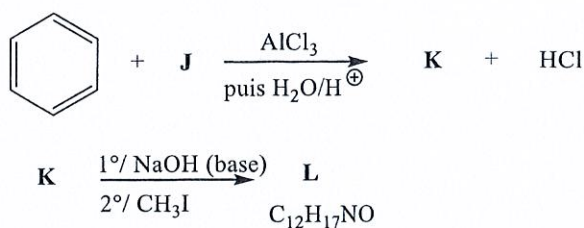
- 1) Préciser la configuration des deux dérivés halogénés chiraux de départ.
- 2) Compléter les réactions et expliquer la stéréochimie en détaillant le mécanisme de chacune de celles-ci.

Problème 3 :

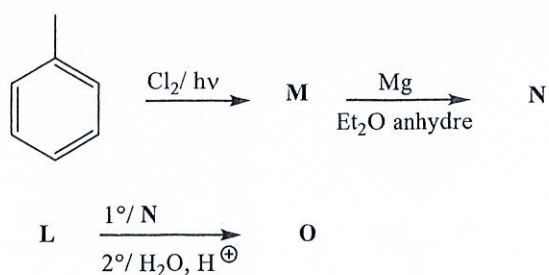
Le Propoxyphène est un médicament anti-douleur. La préparation de ce composé est décrite ci-après :



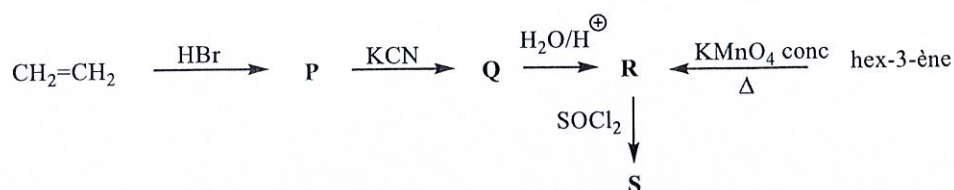
- 1) Donner les formules semi-développées des composés A, B, D, E, F, G et I en précisant le mécanisme d'obtention de A.



- 2) Donner les formules de K et L (L est une molécule chirale qui comporte un C*).
- 3) Donner la formule du composé intermédiaire obtenu par réaction de K avec l'ion hydroxyde. Par quel effet électronique est-il stabilisé ?



- 4) Donner les formules de M, N et O (O comporte une fonction alcool).
- 5) Préciser la nature de la réaction conduisant à M.



S et O réagissent ensemble pour donner le Propoxyphène T de formule moléculaire $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.

- 6) Donner les formules des composés P, Q, R, S et T.

Problème 4 :

Soit une amine primaire U de formule $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (nature de R à déterminer à la question b-). Traitée par un excès d'iodure de méthyle, elle conduit au sel d'ammonium quaternaire V.

- Donner la formule de V.
- On transforme V en hydroxyde d'ammonium quaternaire que l'on pyrolyse. La réaction d'élimination d'Hofmann qui se produit donne naissance à un alcène W et à de la triméthylamine. Sachant que l'ozonolyse de W en présence de poudre de zinc permet d'obtenir du propanal et du méthanal, identifier complètement l'amine U.

Problème 5 :

Proposer un mécanisme permettant d'expliquer les transformations suivantes :

