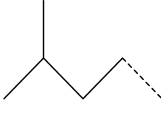
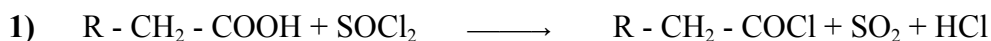


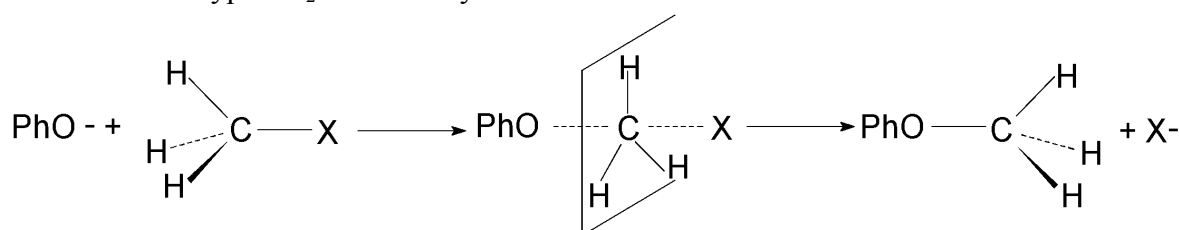
Dans tout le problème, l'enchaînement :  sera noté R - . Il s'ensuit, par exemple, que l'acide 5-méthylhexanoïque a comme formule R - CH₂ - COOH.



R] Le réactif le plus utilisé est le chlorure de thionyle. Mais on peut envisager d'autres agents chlorurant, tels PCl₅.

2) Le phénol est un acide faible dans l'eau : $pK_a(PhOH, PhO^-) = 9,9$. En milieu basique, on obtient l'ion phénolate PhO⁻ qui est un nucléophile puissant.

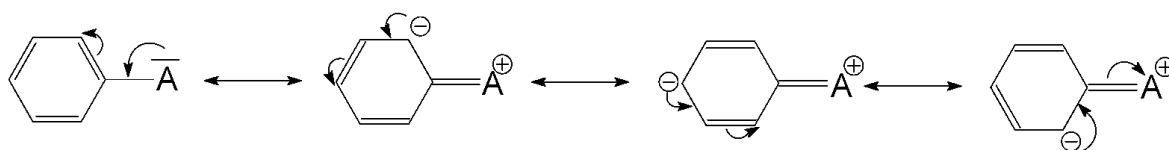
Si on fait agir cet ion sur un dérivé monohalogéné d'alcane, tel CH₃X, on obtient la synthèse de Williamson de type S_N2 du méthoxybenzène ou anisole :



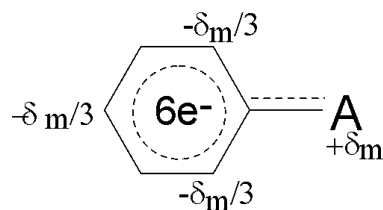
X est le plus souvent I. Cette réaction est utilisée pour protéger la fonction phénol, que l'on peut ensuite régénérer par action de HX.

3) Le radical - O Me (noté A dans les schémas ci-après) greffé sur le radical phényle Ph a un effet - I_{faible} +M. Il est donc globalement donneur, ce qui favorise les greffes ultérieures en ortho et para, comme le montre les schémas ci-après :

La mésomérie + M conduit aux formes résonnantes :



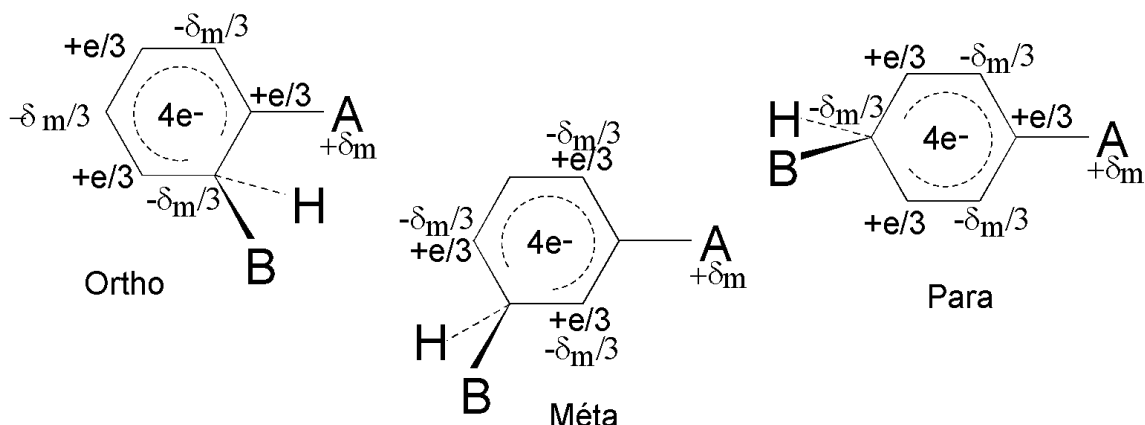
que l'on peut résumer par la structure :



La valeur absolue de la charge négative globale au niveau du cycle s'est accrue de δ_m . Il y a donc **activation**.

Les positions les plus favorables pour l'attaque de l'électrophile sont les **positions ortho et para**, pour lesquelles l'énergie de transition est moindre.

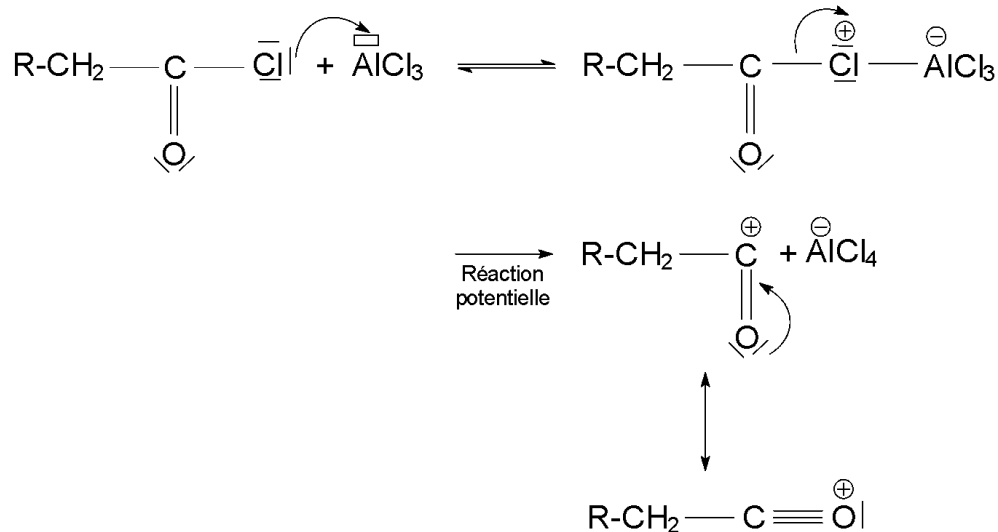
Les complexes de Wheland correspondants sont :



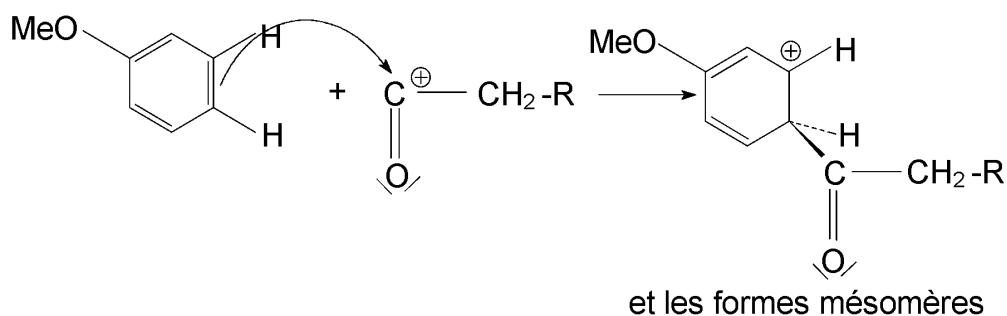
Dans les formes ortho et para, le complexe obtenu est stabilisé par l'alternance des charges : l'énergie du complexe est plus faible. Il n'en est pas de même pour la forme méta.

La gêne stérique la plus faible correspond à la position **para**. Le mécanisme est celui de la réaction d'acylation de Friedel et Crafts :

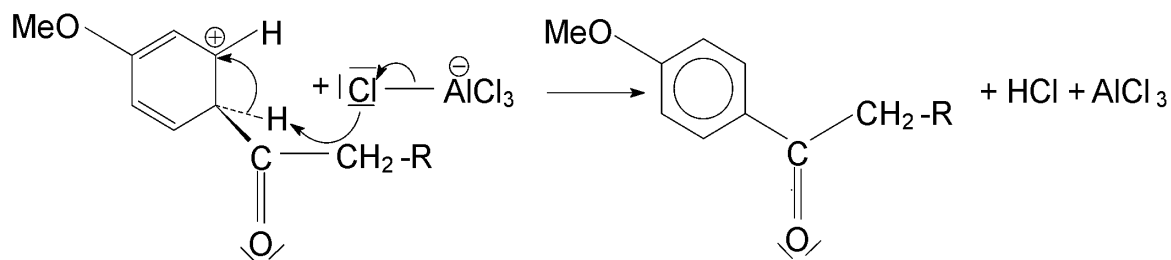
i) **Création de l'électrophile** : Elle utilise un catalyseur acide de Lewis :



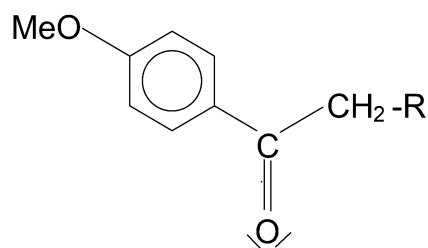
ii) **Formation du complexe σ** :



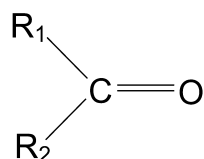
iii) **Déprotonation** : Elle permet le retour à l'aromaticité.



Le produit A est donc :



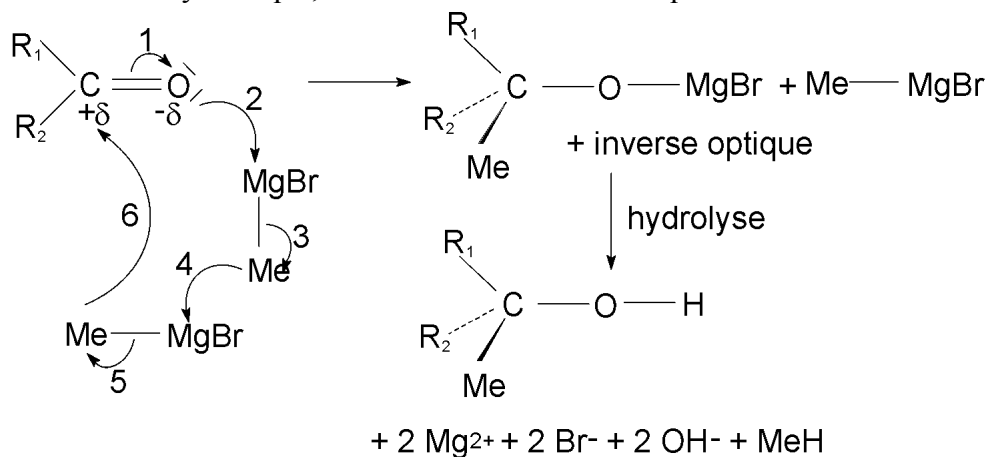
4) Notons A sous la forme :



La réaction s'effectue en deux étapes :

* La première étape est réalisée dans de l'éther anhydre. Elle est catalysée par l'organomagnésien lui-même. C'est un mécanisme concerté à six centres.

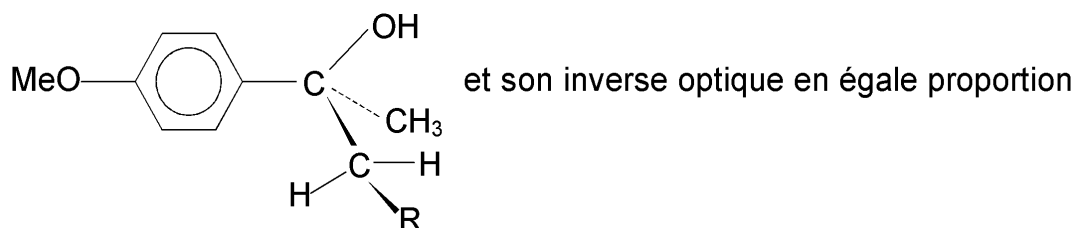
L'attaque se fait à 50 % de chaque côté de la molécule : Il n'y a pas de stéréospécificité. Donc, si le carbone est asymétrique, on obtient donc un racémique.



* La deuxième étape est une hydrolyse acide. L'hydrolyse est réalisée avec une solution de NH_4Cl en milieu suffisamment acide pour que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne précipite pas, mais pas trop, pour ne pas avoir la déshydratation de l'alcool obtenu.

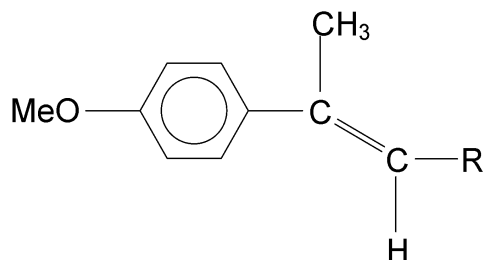
R] Ce mécanisme n'est pas demandé.

Le composé B obtenu est :

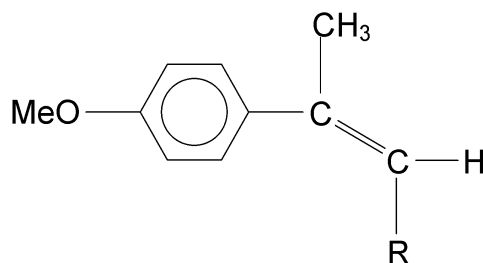


5) On obtient une déshydratation intramoléculaire mettant en jeu le radical OH et un H en α . Le H peut être pris sur les radicaux CH_3 - ou $\text{R} - \text{CH}_2$ - . Mais la règle de Saytsev donne une très grande prédominance à la deuxième solution. On obtient deux isomères possibles :

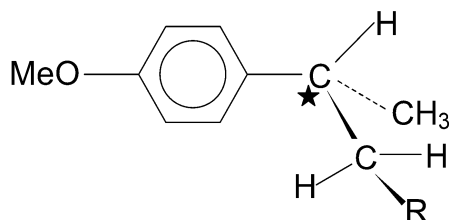
* E ou entgegen, le plus stable :



* Z ou zusammen, moins stable que le premier cité :



6) L'hydrogénation de l'alcène se fait par cis-addition. Mais elle est équiprobable au-dessus ou en-dessous de la molécule. **C est donc un mélange racémique de :**



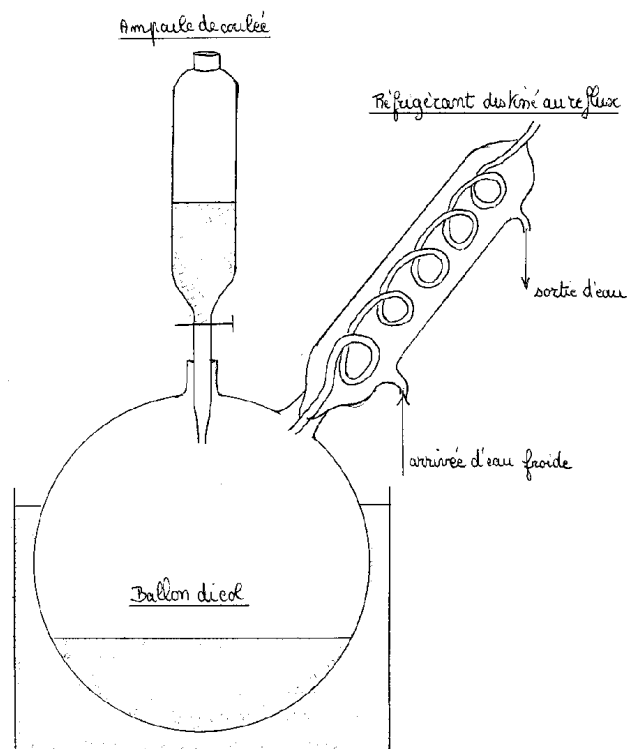
qui est le composé R, et de son inverse optique.

7) Le cycle peut avoir deux formes : la plus stable : chaise, et la moins stable : bateau. En outre, par rapport à ces cycles, les substituants OH et R' , avec R' donné par :

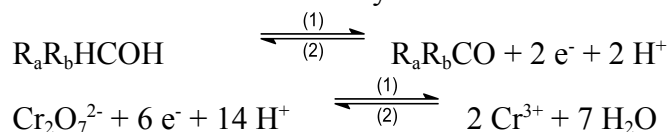


peuvent être en position équatoriale ou en position axiale. On obtient **8 stéréoisomères**.

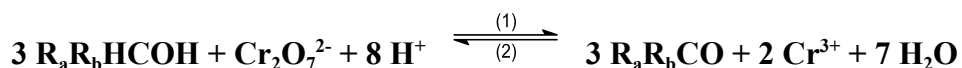
8) 1)



8) 2) D est un alcool que l'on peut noter R_aR_bHCOH . L'action du dichromate de potassium en milieu acide sur l'alcool est une réaction d'oxydation en cétone. Les demi-équations rédox sont :

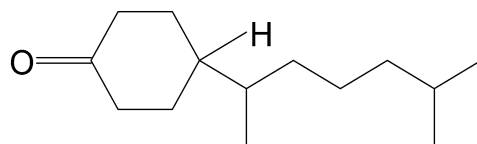


La réaction bilan est donc :

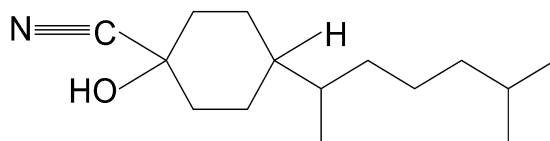


Le dichromate de potassium est orange. L'ion Cr^{3+} est vert. Les autres produits sont supposés incolores. Tant qu'on n'a pas d'excès de dichromate, donc, jusqu'à la stoechiométrie, la solution est donc de **couleur verte**.

La formule semi-développée de E est donc :



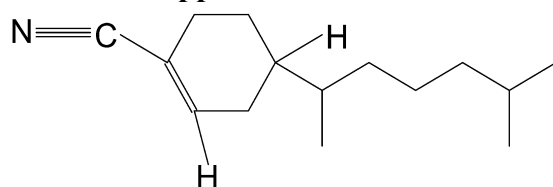
9) 1) La formule semi-développée de F est donc :



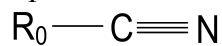
9) 2) En fait, ce n'est pas l'ion cyanure qui réagit sur la cétone, mais l'acide cyanhydrique. Seulement, cet acide est un **gaz toxique**. Aussi le produit-on *in situ* au fur et à mesure des besoins,

en acidifiant lentement la solution, pour produire juste ce qu'il faut d'acide cyanhydrique et ne pas observer de dégagement.

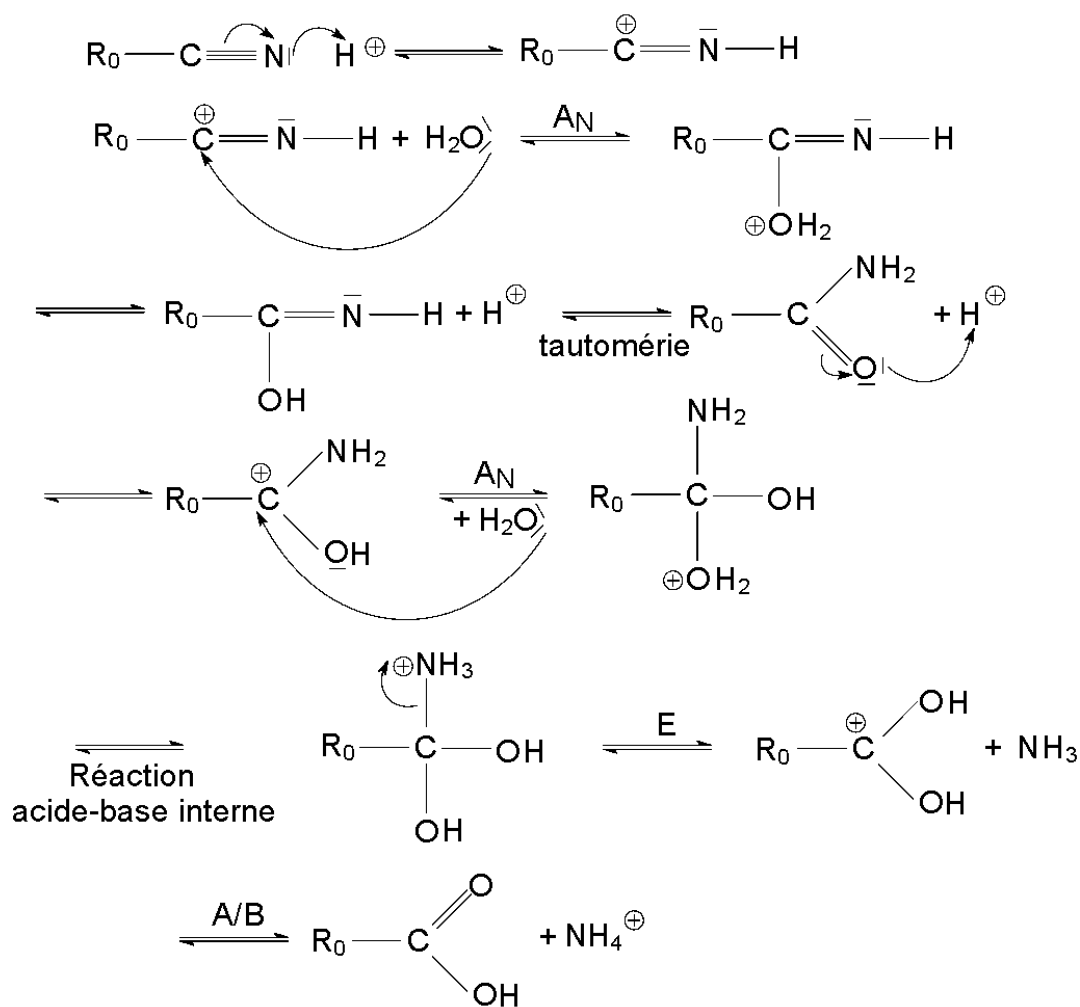
10) 1) La formule semi-développée de G est donc :



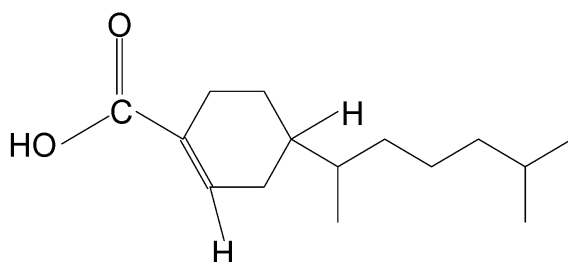
10) 2) En adoptant pour G la notation simplifiée :



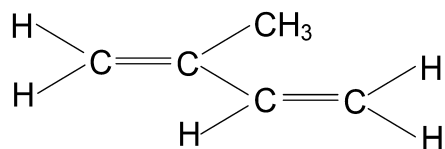
l'hydrolyse acide de G peut se dérouler comme suit :



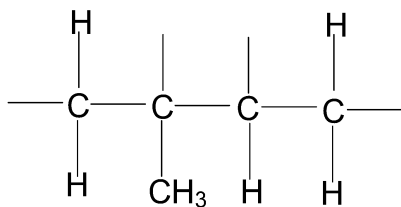
La formule semi-développée de H est donc :



11) L'isoprène a pour formule :



ce qui donne en enchaînement :



On reconnaît aisément à droite de la molécule l'enchaînement de deux molécules d'isoprène :
 - CH₂ - CHCH₃ - CH₂ - **CH**₂ - CH₂ - CHCH₃ - CH₂ - H

Mais je ne vois pas la troisième ????