

EXERCICES DE REVISION : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Capacités exigibles :

- Substitutions électrophiles : alkylation, acylation et nitration
- Règles de Holleman

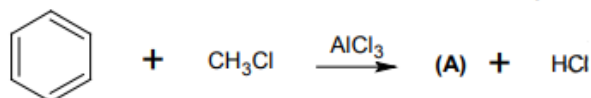
Exercice 1 (D'après BTS BioAc 2014)

La Procarbazine est le principe actif d'un médicament qui détruit ou empêche la prolifération des cellules cancéreuses. Ce composé, dérivé de la méthylhydrazine, comporte un noyau benzénique et une fonction amide.

Dans cet exercice, on étudie quelques étapes de la synthèse de ce composé afin d'en déterminer la formule semi-développée.

Étape n°1 :

Au cours de cette étape, il se forme un composé (A). La réaction mise en jeu a pour équation :



1.1 Donner la formule semi-développée de la molécule (A) et la nommer.

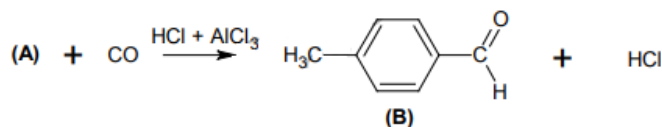
1.2 Préciser le rôle joué par le trichlorure d'aluminium AlCl_3 au cours de cette réaction.

1.3 Préciser le type (élimination, substitution, addition) et la nature (électrophile, nucléophile ou radicalaire) de cette réaction.

1.4 Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

Étape n°2 :

Le composé (A) obtenu lors de l'étape n°1 réagit avec le monoxyde de carbone pour donner un mélange de deux composés isomères appelés (B) et (B'). L'isomère (B) est obtenu majoritairement selon l'équation :



Le monoxyde de carbone en présence de chlorure d'hydrogène et de trichlorure d'aluminium réagit comme le chlorure de méthanoyle.

2.1 Donner la formule semi-développée du chlorure de méthanoyle.

2.2 Justifier l'existence des deux composés isomères (B) et (B').

2.3 Donner la formule semi-développée de la molécule (B').

Exercice 2 (Acylation)

La synthèse chimique de l'éphédrine est réalisée depuis 1923. La première étape consiste à faire réagir du benzène sur le chlorure de propanoyle ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$) en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl_3).

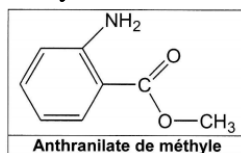
1. Quel est le rôle de AlCl_3 ?
2. De quel type de réaction s'agit-il ?
3. Écrire l'équation de la réaction.

Exercice 3 (Synthèse de l'antranilate de méthyle D'après BTS Bioac 2018)

Présent dans les substances odorantes de plusieurs variétés de fleurs, l'antranilate de méthyle est une molécule classique de la palette du parfumeur. En effet cette molécule participe au parfum du genêt, de la fleur d'oranger, du gardénia, de la fleur de champaca, et dans une moindre mesure du jasmin grandiflorum et de l'ylang-ylang.

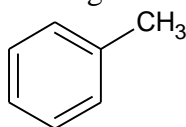
Les oiseaux détesteraient l'odeur de l'antranilate de méthyle. Des industriels ont mis à profit cette caractéristique pour proposer des produits répulsifs à base de cette molécule, utilisables par les agriculteurs, les gestionnaires d'aéroport ou dans le cadre de toute autre activité nécessitant de faire fuir les oiseaux.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de l'antranilate de méthyle à partir du benzène :



1. Première étape :

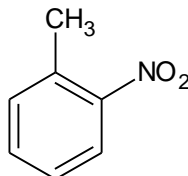
L'action du chlorométhane $\text{CH}_3\text{-Cl}$ sur le benzène conduit à la formation d'un composé A, de formule semi-développée $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, représenté à la figure n°1 ci-dessous :



- 1.1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de la formation du composé A.
- 1.2. Nommer le composé A en utilisant les règles de la nomenclature officielle.
- 1.3. Donner le nom et la formule d'un catalyseur fréquemment utilisé pour cette réaction.

2. Deuxième étape

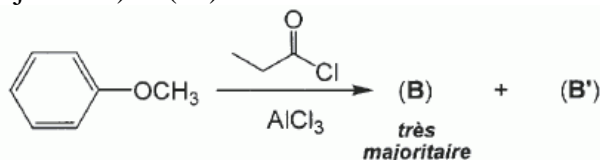
La nitration du composé A permet d'obtenir minoritairement le composé B' représenté ci-dessous



- 2.1. Donner le(s) réactif(s) nécessaire(s) à la réaction de nitration du composé A.
- 2.2. Au cours de cette réaction, il se forme également un composé majoritaire. Donner sa formule semi-développée.

Exercice 4 (D'après BTS BIOAC 2011 L'anisole)

Le méthoxybenzène (ou anisole) est placé en présence du réactif de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ et de chlorure d'aluminium AlCl_3 , selon le schéma réactionnel donné ci-dessous. On observe la formation de deux composés isomères (B) (très majoritaire) et (B').



1. Nommer le réactif $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ en utilisant les règles de nomenclature officielle.
2. Donner les formules semi-développées du produit majoritaire B et du produit minoritaire B' obtenus lors de cette réaction.
3. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.
4. Écrire l'équation de la réaction conduisant du méthoxybenzène (anisole) au produit majoritaire B.
5. Indiquer le rôle du chlorure d'aluminium AlCl_3 dans cette réaction.
6. Donner le nom de cette réaction.