

*Exercice I :*

*Préparation de l'anéthole*

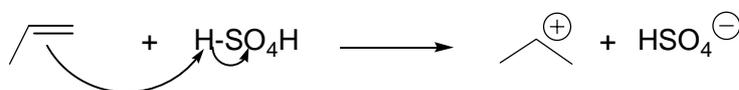
On peut préparer l'anéthole, constituant de l'essence d'anis (et du Pastis) de la façon suivante :

- Le benzène est condensé avec le propène en milieu acide. Il se forme un hydrocarbure **A**. Celui-ci est oxydé par l'air et le produit résultant est décomposé en **B** ( $C_6H_6O$ ) et **B'** ( $C_3H_6O$ ). **B** présente en spectroscopie infrarouge une bande large entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  alors que **B'** en présente une vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ . **B** présente en spectroscopie RMN  $^1H$  les signaux suivants :
  - \* singulet large vers 2,5 ppm qui disparaît par ajout d'eau lourde  $D_2O$ , intégrant pour 1H ;
  - \* massif au-delà de 7 ppm, intégrant pour 5H.**B'** présente qu'un seul signal en RMN  $^1H$ , sous forme de singulet intense vers 2,1 ppm.
- Le sel de sodium de **B** est opposé au bromure de méthyl  $CH_3Br$ .
- Le composé **C** formé est soumis à une réaction de Friedel-Crafts au moyen du chlorure de l'acide propanoïque en présence de  $AlCl_3$ . Deux isomères **D** et **D'** sont obtenus. Seul le plus abondant est conservé (**D**).
- **D** est ensuite réduit avec ménagement par l'hydrogène en présence de nickel. On obtient **E**.
- Ce dernier peut être déshydraté en anéthole ( $C_{10}H_{12}O$ ).

Ecrire la suite de réactions et développer les mécanisme mis en jeu sauf celui concernant l'oxydation de **A** en **B** et **B'**.

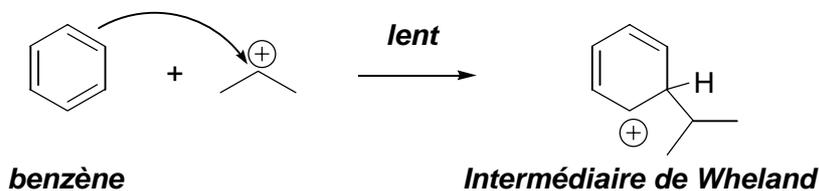
**Correction :**

La première étape est une réaction d'alkylation de Friedel et Crafts à partir de propène et d'un acide de Brønsted (l'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peu être utilisé car l'ion hydrogènesulfate n'est pas nucléophile, on observera pas d'addition électrophile sur le propène !) permettant de former un carbocation. Cet électrophile réagit avec le benzène selon une réaction de substitution électrophile aromatique :



**Formation d'un carbocation à partir du propène**

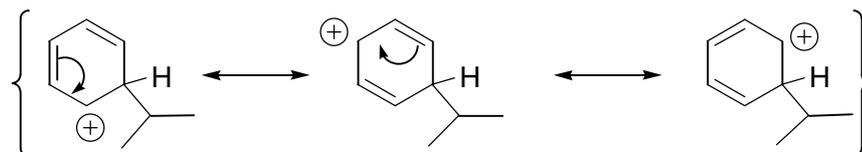
*Formation d'un carbocation secondaire à partir du propène en milieu acide*



**Rupture d'aromaticité**

benzène

Intermédiaire de Wheland



**Hybride de résonance de l'Intermédiaire de Wheland**

*Etape cinétiquement déterminante : Formation de l'intermédiaire de Wheland*

Sous l'effet de l'ion hydrogènesulfate,  $\text{HSO}_4^-$ , le benzène retrouve au cours d'une étape généralement rapide son caractère aromatique. Il y a donc élimination d'un proton acide. On