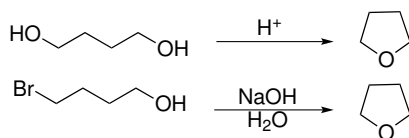


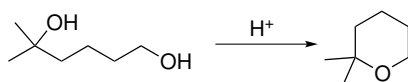
TD : Chimie organique - Alcools

EXERCICE 1

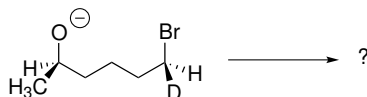
1. Le THF peut être préparé selon les deux méthodes suivantes :



- (a) Proposer des mécanismes expliquant ces réactions.
 (b) Comment favoriser expérimentalement ces réactions intramoléculaires par rapport aux réactions intermoléculaires?
2. Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :

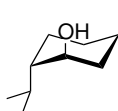


3. Du 5-chloro-3,3-diméthylpentan-1-ol est versé dans une suspension d'hydrure de sodium NaH dans le toluène (solvant aprotique). Il se forme un composé A ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) et un dégagement gazeux est observé. Le spectre IR de A ne présente aucune bande au-dessus de 3200 cm^{-1} , ni entre 1600 et 1700 cm^{-1} .
- (a) Donner la formule topologique de A et proposer un mécanisme pour cette réaction.
 (b) Quelle réaction parasite pourrait-il se produire? Pourquoi devient-elle majoritaire avec le 5-chloro-3,3,5-triméthylhexan-1-ol?
4. Indiquer le type de mécanisme et la loi de vitesse de la réaction suivante. Représenter, en justifiant, le (ou les) stéréoisomère(s) obtenu(s) et nommer les configurations.

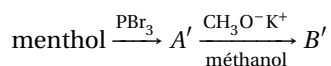


EXERCICE 2

Le schéma topologique ci-dessous représente la structure moléculaire du menthol (ou 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol), principal constituant de l'essence de menthe poivrée :

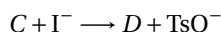


1. Par action du potassium sur le menthol, on obtient un produit ionique A. Celui-ci est mis à régir avec l'iodométhane en solution dans le DMSO (diméthylsulfoxyde) et conduit à un composé B.
- (a) Écrire les formules planes de A et de B. Préciser la stéréochimie de B.
 (b) On envisage de préparer B, ou tout au moins un des ses stéréoisomères B', par la séquence réactionnelle suivante :



Le procédé donnera-t-il le résultat espéré?

2. L'acide tosylique (ou APTS, noté Ts-OH) est un acide fort dont le chlorure (Ts-Cl) permet d'estérifier le menthol par une réaction totale, rapide et qui s'accompagne d'une rétention de configuration; on obtient le composé C qui réagit facilement en milieu polaire aprotique avec l'ion acétate CH_3COO^- ou l'ion iodure par des réactions dont les lois de vitesse sont du second ordre.



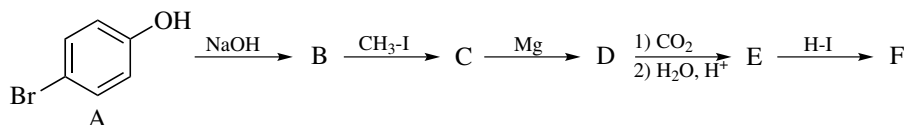
- (a) Indiquer la nature du mécanisme réactionnel; en déduire les structures spatiales de D et E.
 (b) Comment obtenir le composé E', diastéréoisomère de E et différant de celui-ci par la configuration du carbone fonctionnel?

EXERCICE 3

1. Montrer que la déshydratation d'un mélange équimolaire de méthanol et de propan-2-ol ne peut constituer une préparation intéressante de l'éther-oxyde mixte de méthyle et d'isopropyle (2-méthoxypropane). Quels sont les autres produits formés par cette réaction? Dans quelles conditions cette déshydratation peut-elle être réalisée?
2. Pour que l'éther mixte soit le seul éther produit, il convient de faire réagir un dérivé de l'un des alcools sur un dérivé B de l'alcool antagoniste. Quelle est la nature de A et B, sachant que l'obtention de A met en jeu les propriétés acides de l'alcool et que B peut s'obtenir par une réaction faisant intervenir les propriétés basiques de l'alcool? Comment préparer A et B? Préciser succinctement le mécanisme de la réaction A+B conduisant à l'éther. Peut-on observer une réaction concurrente? Selon quel mécanisme?
3. Pour préparer l'étheroxyde mixte précédent, deux solutions sont possibles. Laquelle donnera le meilleur rendement? Pourquoi?

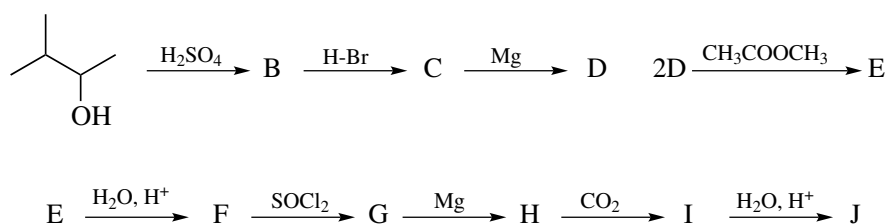
EXERCICE 4

Compléter :



EXERCICE 5

Compléter :



EXERCICE 6

On se propose de former du 3,3-diméthylbut-1-ène en chauffant avec de l'acide sulfurique du 3,3-diméthylbutan-2-ol. Expliquer. On obtient en fait un alcène de formule brute C_6H_{12} qui ne présente en RMN du proton qu'un seul signal. Quel est le produit obtenu? Expliquer.

EXERCICE 7

On traite du 1,2,3,4-tétrahydroxybutane par de l'acide sulfurique. On obtient un composé en infrarouge qui ne présente pas de bande autour de 3400 cm^{-1} . L'analyse élémentaire de ce composé conduit à : %C = 70,6; %H = 5,9; %O = 23,5. Quel est ce composé? Quel est le mécanisme de sa formation?