

Exercice ORGA3-4 : Réactivité du butan-2-ol

On chauffe une solution acidifiée par l'acide sulfurique de (R)-butan-2-ol, on obtient un mélange de trois alcènes avec des rendements de 59, 18 et 2 %.

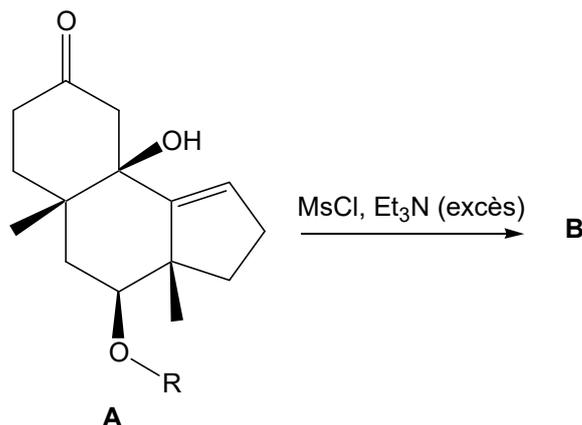
1. Représenter le réactif ainsi que les trois produits.
2. Expliquer les proportions des différents alcènes obtenus.
3. Écrire un mécanisme de formation de l'alcène majoritaire.
4. Sans tenir compte de la stéréochimie, quel autre produit (ne contenant pas de double liaison) est aussi obtenu.
5. Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'acide chlorhydrique à la place de l'acide sulfurique ?

Le (R)-butan-2-ol est maintenant traité par une solution d'acide chlorhydrique : on observe la formation de deux stéréoisomères de configuration de formule C_4H_9Cl .

6. Représenter les deux stéréoisomères obtenus en représentation de Cram.
7. Quel mécanisme SN_1/SN_2 rend compte des résultats expérimentaux ? Écrire le mécanisme de la réaction.
8. Le milieu final est-il optiquement actif ? Justifier.

Exercice ORGA3-5 : Étape de la synthèse du rippertenol

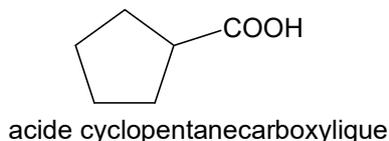
Le rippertenol est une molécule utilisée par les termites pour se défendre de leurs prédateurs. La transformation suivante intervient dans la synthèse totale du rippertenol proposée par le groupe de Snyder.



1. Dans un premier temps, la fonction alcool du composé **A** réagit avec le chlorure de méthanesulfonyle ($MsCl$) pour donner un ester méthanesulfonique. Écrire l'équation de la réaction et expliquer l'intérêt de cette réaction.
2. Quels sont les trois rôles de la triéthylamine (Et_3N) dans cette réaction ?
3. Donner la formule de **B**.
4. Quelle est la particularité de **B** qui explique la relative facilitée de la réaction $A \rightarrow B$.

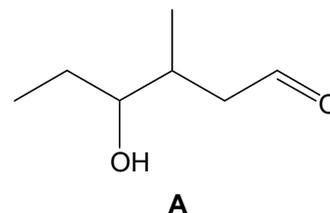
Exercice ORGA3-6 : Stratégie de synthèse à partir du cyclopentanol

Proposer une synthèse en plusieurs étapes de l'acide cyclopentanecarboxylique à partir du cyclopentanol.



Exercice ORGA3-7 : Réaction intramoléculaire

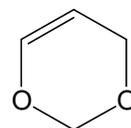
Traité en milieu acide, le composé **A** conduit à une structure cyclique **B**.



1. Proposer une formule topologique de **B**.
2. Donner son mécanisme de formation.
3. Nommer le groupe fonctionnel formé.

Exercice ORGA3-8 : Synthèse du 1,3-dioxène

La synthèse du 1,3-dioxène débute par une réaction entre le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) et le méthanal en milieu acide. Deux acétals notés **A**₁ et **A**₂ sont obtenus. Par action du chlorure de tosyle (ou chlorure de paratoluènesulfonyle), **A**₁ et **A**₂ sont transformés en tosylates séparables par recristallisation dans l'éther éthylique.



Par action du tertibutanolate de potassium (base conjuguée du 2-méthylpropan-2-ol) dans le DMSO, l'un des tosylates subit une réaction d'élimination pour conduire au 1,3-dioxène.

1. Donner les structures des deux acétals **A**₁ et **A**₂.
2. Expliquer comment la recristallisation permet de séparer les deux tosylates.
3. Donner la structure du tosylate conduisant au 1,3-dioxène après élimination. Écrire l'équation de la réaction.

Exercice ORGA3-9 : Stratégie de synthèse

1. Rappeler deux conditions expérimentales permettant de passer d'un alcool à un alcène.
2. Proposer, en le justifiant, des conditions pour réaliser la réaction ci-dessous.

