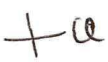
Exercice 3 : *Synthèse d'un étheroxyde dissymétrique*

1a) NON : MeOH + $\xrightarrow[H^+]{\Delta}$ MTBE + ← produit secondaire

(Remarque : n'est pas obtenu car on part d'un alcool tertiaire)

b)  + MeO^- → + MeOH + Cl^- (pas de Williamson sur les dérivés halogénés tertiaires)

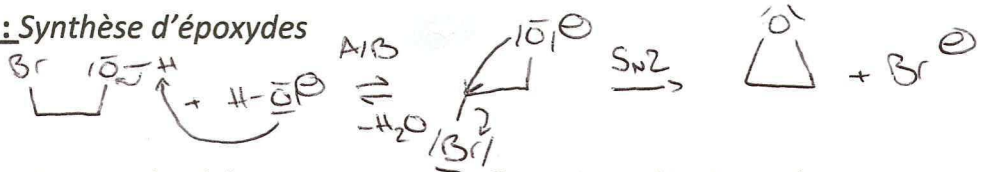
+ MeCl → MTBE + Cl^- (pas d'élimination parasite possible car pas de H en β)

C'est une meilleure méthode

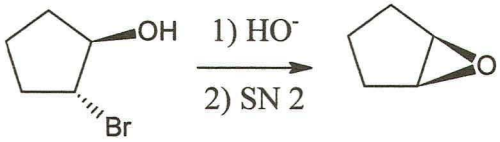
2) carbocation tertiaire

(hors programme)

Exercice 4 : *Synthèse d'époxydes*

1) 

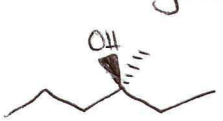
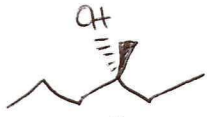
2) X est achiral (optiquement inactif) car la molécule possède un plan de symétrie. Sa configuration est (R, S), c'est le composé méso.



3) Dans le stéréoisomère (1R, 2S), le groupe hydroxyle et le brome sont du même côté du plan, il ne peut pas y avoir d'attaque dorsale, donc pas de S_N2 possible.

Exercice 5 : *Réactivité d'un alcool tertiaire*

1a) 3-méthylhexan-3-ol

b)  ou  (énantiomères)

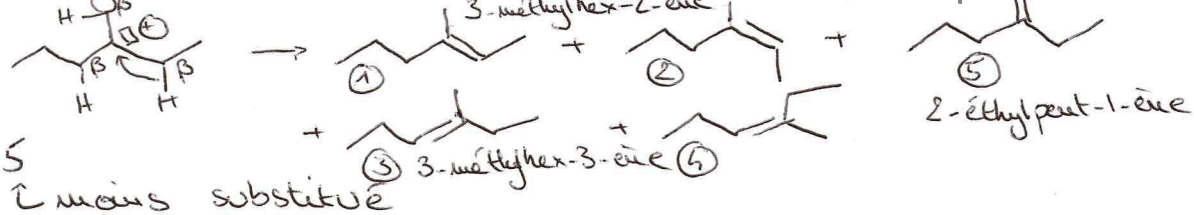
2a) mécanisme S_N1 et pas S_N2

b) c)

3-bromo-3-méthylhexane

B est chiral mais on obtient un mélange racémique

3a) E1 déshydratation intramoléculaire : début du mécanisme : voir question 2b

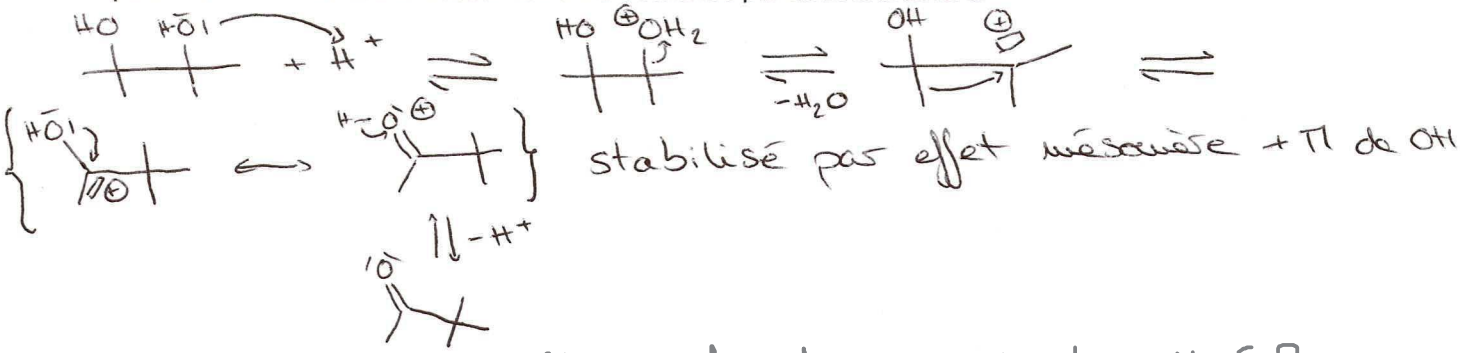
puis : 

1,3 > 2,4 > 5 (le moins substitué)

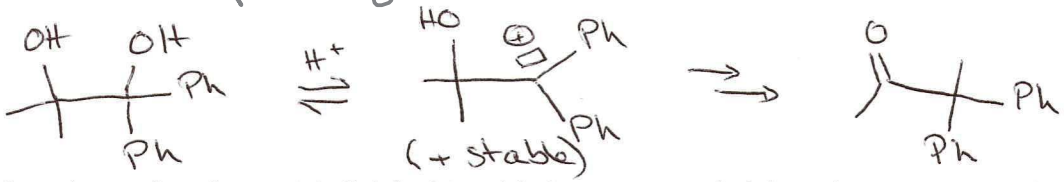
E Z

Exercice 6 : *Transposition pinacolique (*)*

1) La modification du squelette carboné fait suspecter une transposition. La protonation de l'alcool et le départ d'une molécule d'eau se traduit par la formation d'un carbocation tertiaire. On a alors migration d'un CH_3- pour former le carbocation secondaire mais stabilisé par effet mésomère.



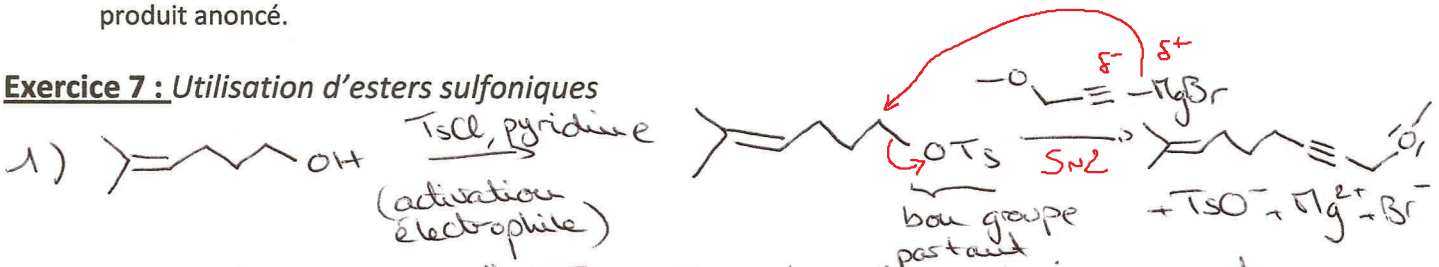
2) Le diol n'est plus symétrique : lequel des -OH est activé ?



Dans le cas du substrat 1,1-diphényl-2-méthylpropane-1,2-diol, le carbocation qui se forme est celui qui est stabilisé par effet mésomère des phényles. La même transposition que la question précédente conduit au produit anoncé.

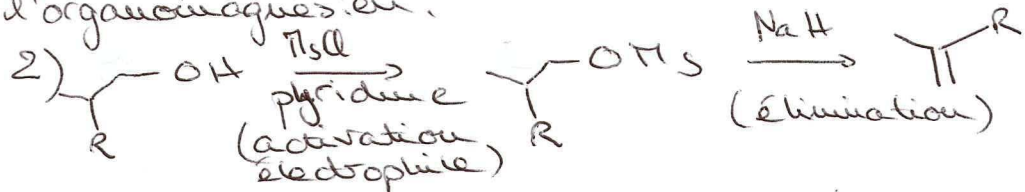
Exercice 7 : *Utilisation d'esters sulfoniques*

1)



on ne peut pas activer par protonation à cause de l'organomagnésien.

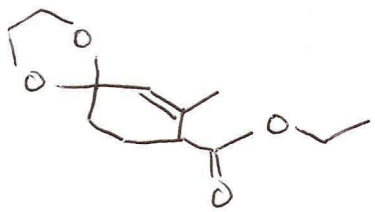
2)



on ne peut pas activer par protonation car l'acétal est détruit en milieu acide.

Exercice 8 : *Activation électrophile d'une cétone*

1) B :



acétalisation (mécanisme à connaître)

il faut éliminer l'eau au fur et à mesure grâce à un Dean-Stark.

2) isomères de position

En RMN on voit un proton vinylique absent dans C :

3) C plus stables car les doubles liaisons sont conjuguées. En IR cela se traduit par un nombre d'onde plus bas $\nu_{(C=C)_B} > \nu_{(C=C)_C}$