

Correction activité S2PC.4 : Activation nucléophile des alcools et des phénols

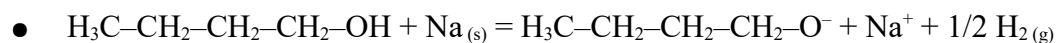
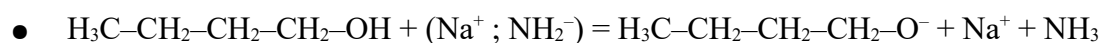
activité S2PC.4.1 Nomenclature

1°) 2,4-diméthylcyclohexanol ; 3-méthylpentan-2-ol ; diphénylméthanol.

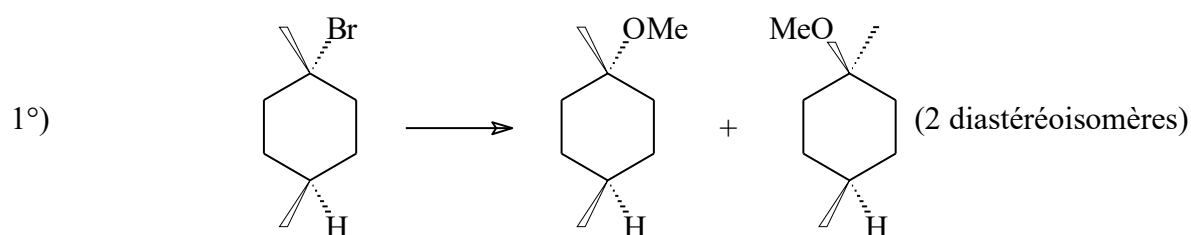
2°) 1-éthoxy-2-méthylbutane ; méthoxyéthène ; 2-chloro-1-méthoxypropane.

3°) (S)-3-méthyloxacyclopentane ; 3-éthyloxacyclobutane ;
1,4-dioxacyclohexane ; 1,3-dioxacyclohexane.

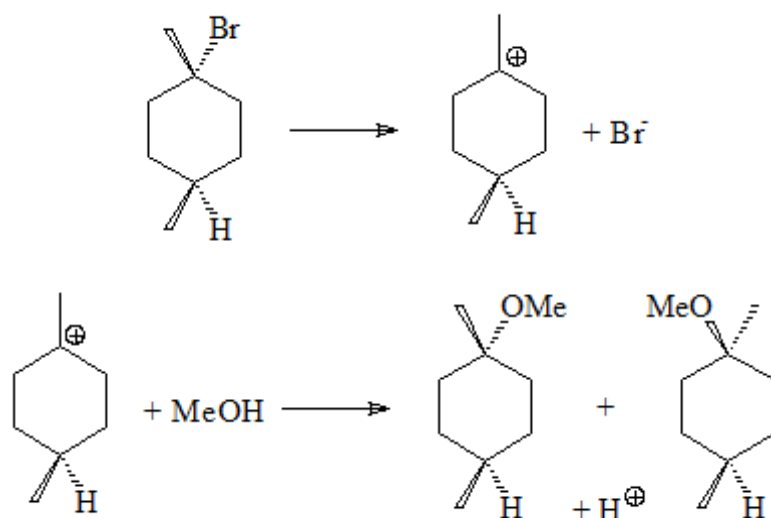
activité S2PC.4.2 Déprotonation du butan-1-ol



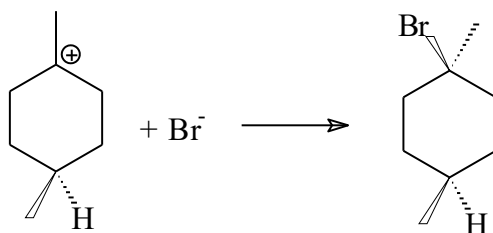
activité S2PC.4.3 Mécanisme S_N1



2°) Le dérivé bromé est III^{aire}, on envisage un mécanisme S_N1 avec passage par un IR carbocation plan suivi d'une addition équiprobable des deux côtés pour former le mélange stœchiométrique des 2 diastéréoisomères :

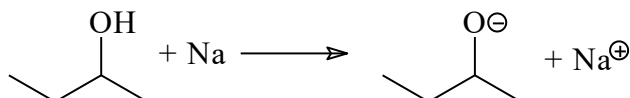


3°) Il s'agit du substrat diastéréoisomère formé par la réaction inverse de l'ECD :

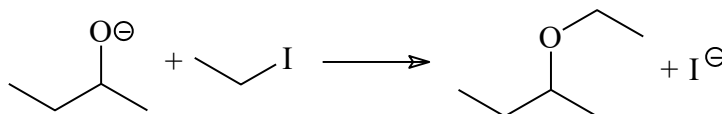


activité S2PC.4.4 Synthèse d'éther-oxydes

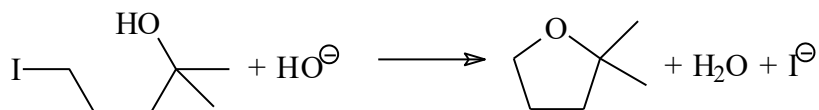
1°) butan-2-ol + sodium → ion butan-2-olate



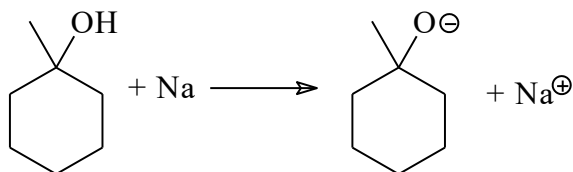
ion butan-2-olate + iodoéthane → 2-éthoxybutane



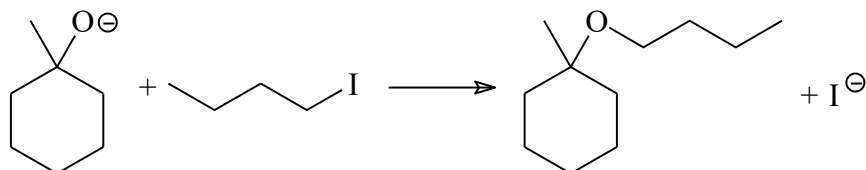
2°) 5-iodo-2-méthylpentan-2-ol + HO⁻ = 2,2-diméthylloxacyclopentane



3°) 1-méthylcyclohexanol + sodium → ion 1-méthylcyclohexanolate



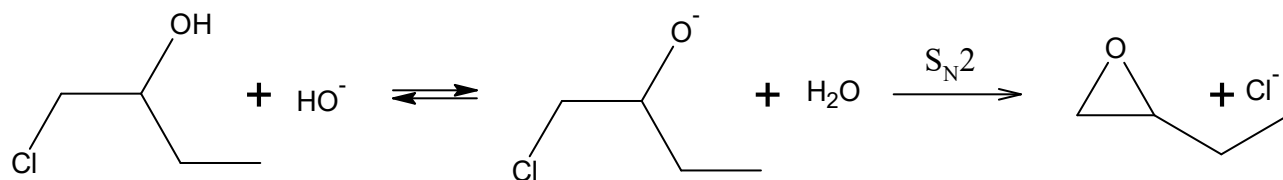
ion 1-méthylcyclohexanolate + 1-iodobutane → 1-butoxy-1-méthylcyclohexane



activité S2PC.4.5 Synthèse de Williamson

1°) La réaction la plus favorisée est une S_N intramoléculaire.

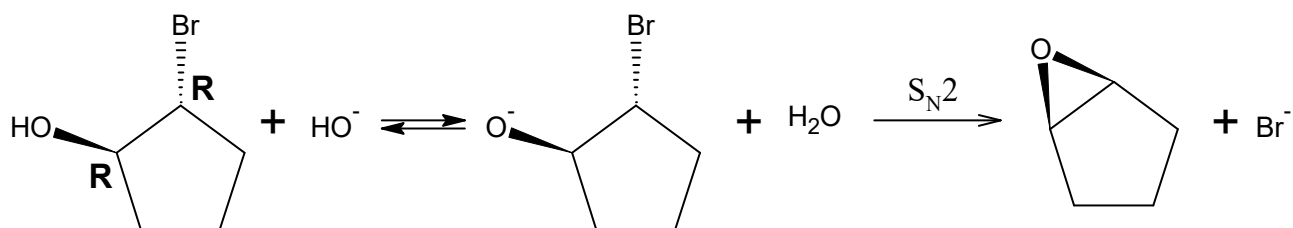
a°) Le mécanisme est de type S_N2 :



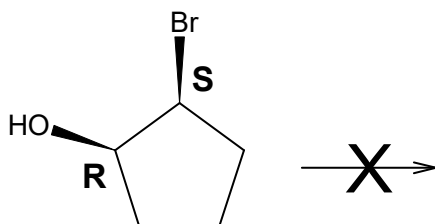
b°) Le produit formé est un époxyde (éthylloxacyclopropane) ; le carbone asymétrique ne change pas de configuration, car ce n'est pas celui qui subit l'inversion de Walden (C_1).

2°) Le réactif est cyclique, il y a une différence de réactivité entre les isomères trans et cis :

a°) À partir du réactif TRANS ($1R,2R$) on obtient l'époxyde ($1R,2S$) :



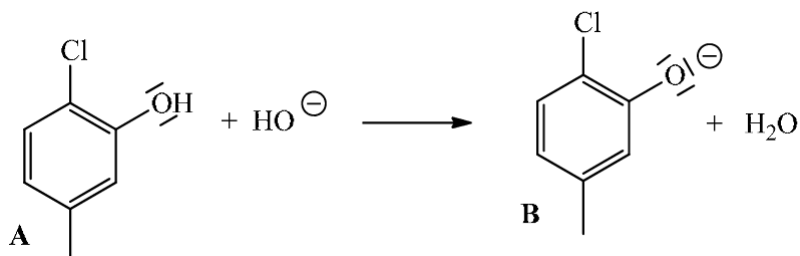
b°) Le mécanisme étant S_N2 l'atome d'oxygène nucléophile doit être à l'opposé du groupe partant Cl ce qui n'est pas le cas dans le dérivé CIS qui ne peut donc pas réagir :



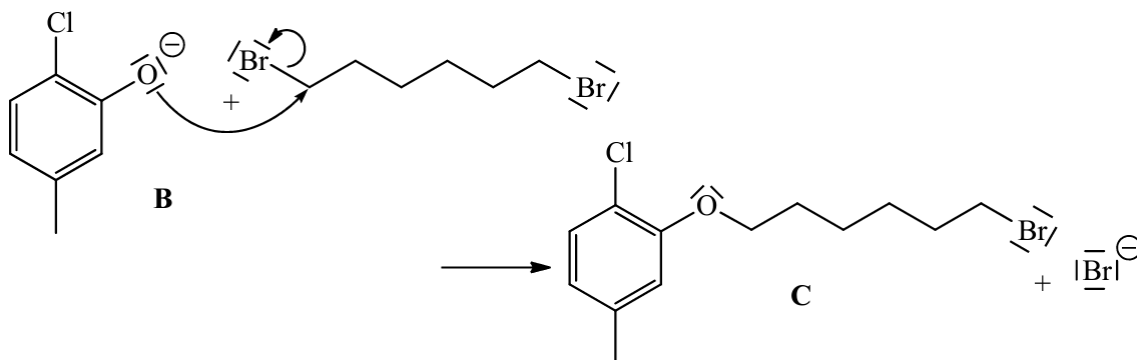
activité S2PC.4.6 Synthèse d'un médicament : l'arildone

1°) Le phénol A est déprotoné par une solution aqueuse de soude, car le pK_a de cet acide est de l'ordre de $10 < pK_a(H_2O/HO^-) = 14$.

L'équilibre acido-basique avec les ions hydroxydes est très déplacée ($K^\circ > 10^3$) en faveur de la base stabilisée par mésomérie :

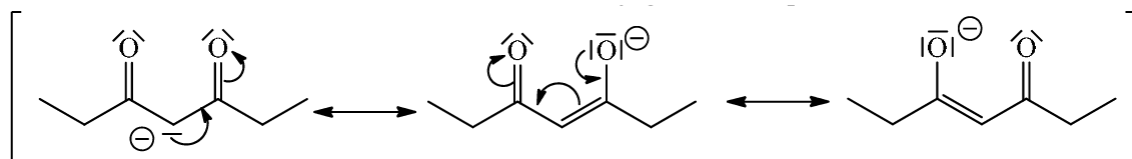


2°) L'ion phénolate **B** réagit avec le dérivé dibromé selon un mécanisme S_N2 :

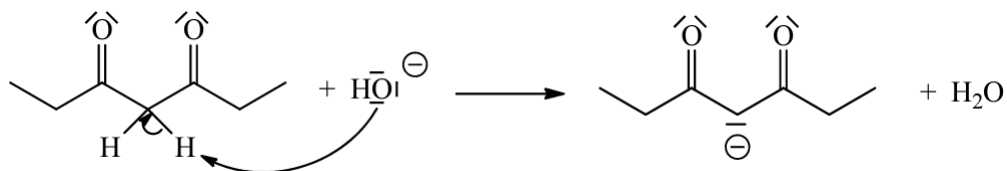


Il s'agit d'une synthèse de Williamson d'un éther-oxyde où un seul atome de brome est remplacé.

3°) On peut écrire 3 formes mésomères de la base conjuguée de l'hepta-3,5-dione :



On a là aussi une base stabilisée par mésomérie, ce qui permet d'envisager sa déprotonation par l'ion hydroxyde même si une base plus forte serait utilisable :



4°) La base conjuguée de l'hepta-3,5-dione réagit comme un nucléophile sur **C** par un mécanisme S_N2 :

