

## 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.

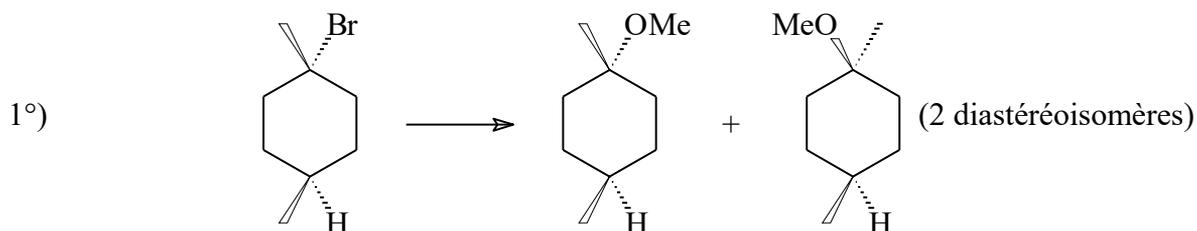
2°) 1-éthoxy-2-méthylbutane ; méthoxyéthène ; 2-chloro-1-méthoxypropane.

3°) (S)-3-méthylloxacyclopentane ; 3-éthylloxacyclobutane ;  
1,4-dioxacyclohexane ; 1,3-dioxacyclohexane.

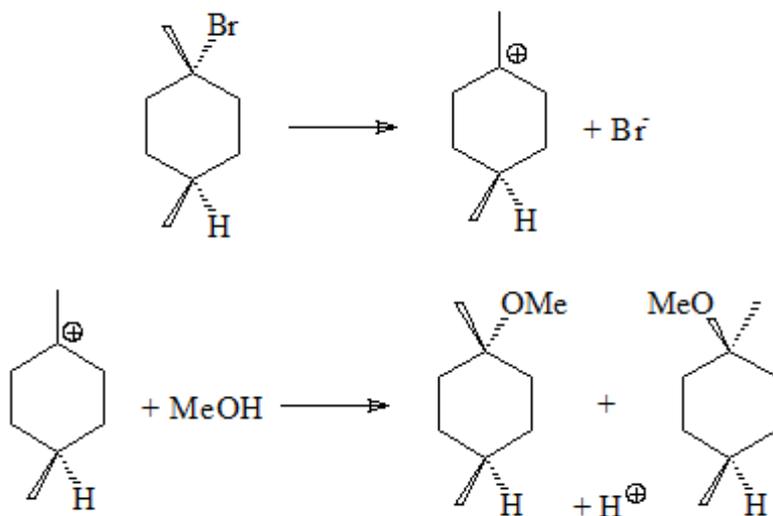
### activité S2PC.4.2 Déprotonation du butan-1-ol

- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + (\text{Na}^+ ; \text{NH}_2^-) = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^- + \text{Na}^+ + \text{NH}_3$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{Na}_{(s)} = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^- + \text{Na}^+ + 1/2 \text{H}_2(g)$

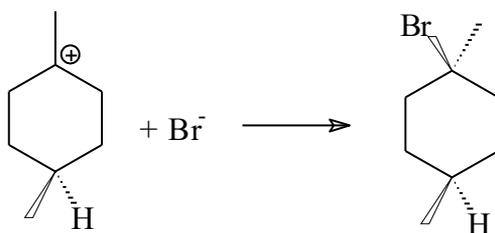
### activité S2PC.4.3 Mécanisme S<sub>N</sub>1



2°) Le dérivé bromé est III<sup>aire</sup>, on envisage un mécanisme S<sub>N</sub>1 avec passage par un IR carbocation plan suivi d'une addition équiprobable des deux côtés pour former le mélange stœchiométrique des 2 diastéréoisomères :

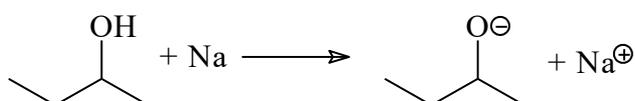


3°) Il s'agit du substrat diastéréoisomère formé par la réaction inverse de l'ECD :

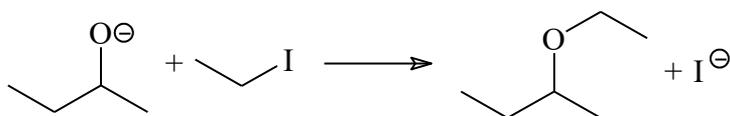


#### activité S2PC.4.4 Synthèse d'éther-oxydes

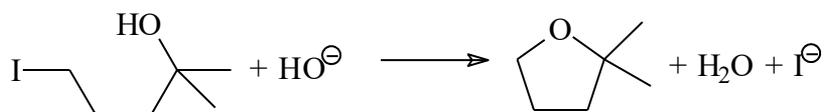
1°) butan-2-ol + sodium  $\rightarrow$  ion butan-2-olate



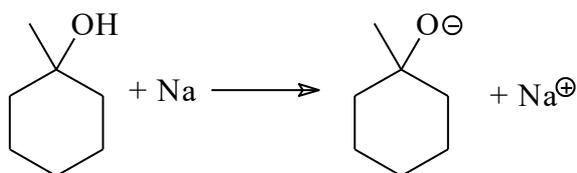
ion butan-2-olate + iodoéthane  $\rightarrow$  2-éthoxybutane



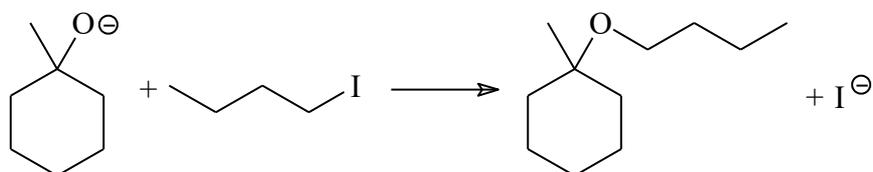
2°) 5-iodo-2-méthylpentan-2-ol + HO<sup>-</sup> = 2,2-diméthylloxacyclopentane



3°) 1-méthylcyclohexanol + sodium  $\rightarrow$  ion 1-méthylcyclohexanolate



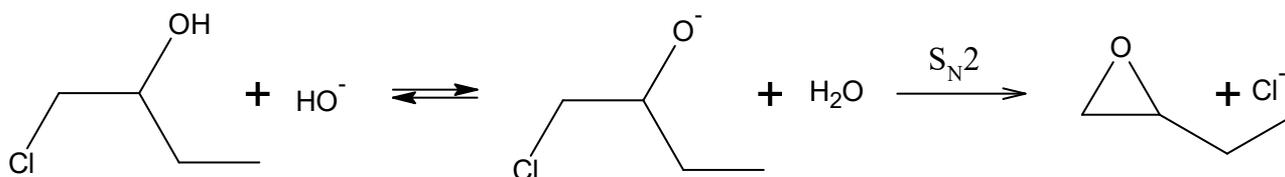
ion 1-méthylcyclohexanolate + 1-iodobutane  $\rightarrow$  1-butoxy-1-méthylcyclohexane



### activité S2PC.4.5 Synthèse de Williamson

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

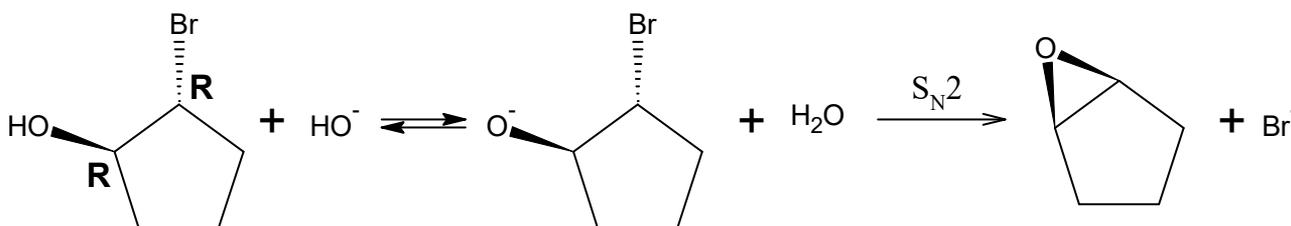
a°) Le mécanisme est de type  $S_N2$  :



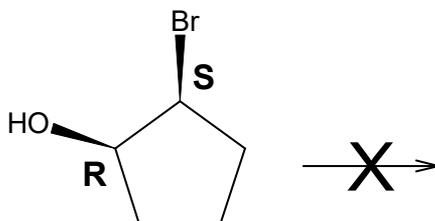
b°) Le produit formé est un époxyde (éthylloxacyclopropane) ; le carbone asymétrique ne change pas de configuration, car ce n'est pas celui qui subit l'inversion de Walden ( $C_1$ ).

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) :



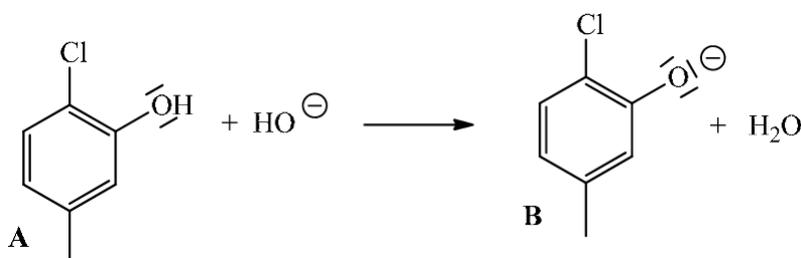
b°) Le mécanisme étant  $S_N2$  l'atome d'oxygène nucléophile doit être à l'opposé du groupe partant Cl ce qui n'est pas le cas dans le dérivé CIS qui ne peut donc pas réagir :



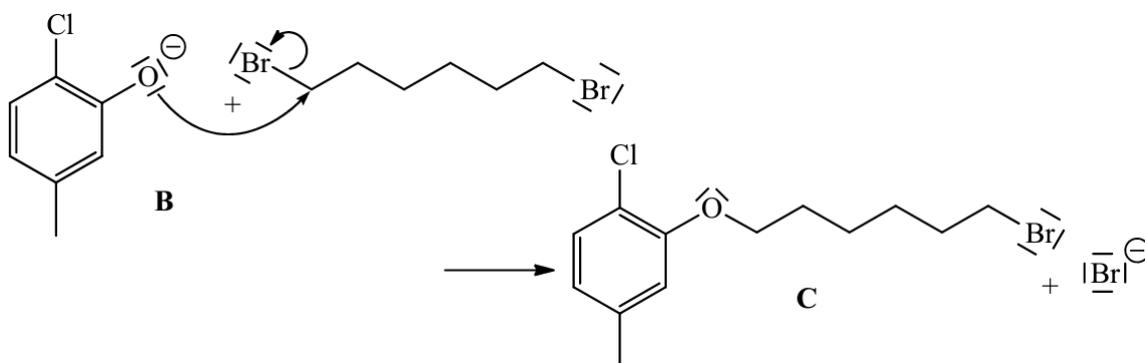
### activité S2PC.4.6 Synthèse d'un médicament : l'arildone

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 :

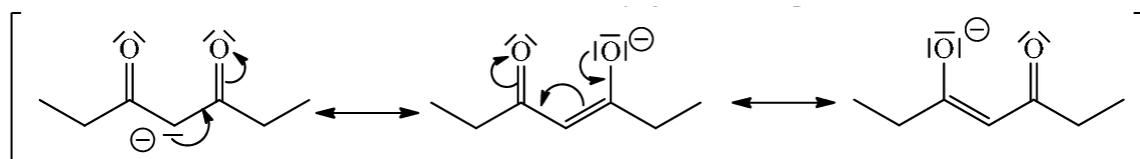


2°) L'ion phénolate **B** réagit avec le dérivé dibromé selon un mécanisme  $S_N2$  :

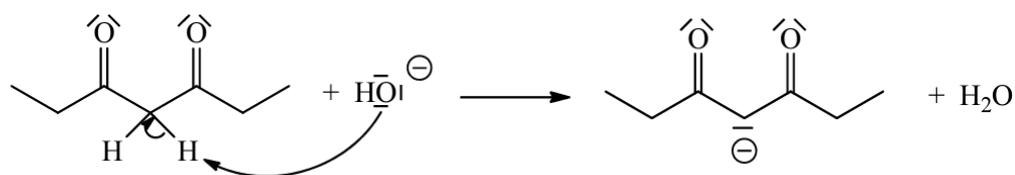


Il s'agit d'une synthèse de Williamson d'un éther-oxyde où un seul atome de brome est remplacé.

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  $S_N2$  :

