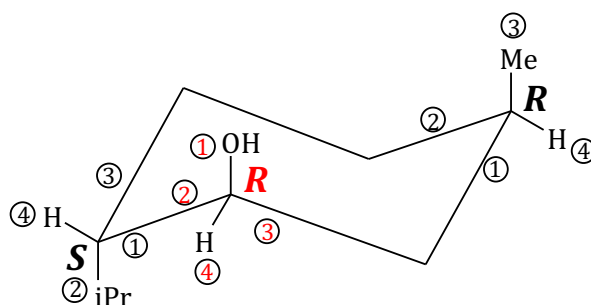


# Corrigé exercice 32

## RÉACTIONS DU (-)-MENTHOL

### 1) Stéréochimie

a) Le (-)-menthol comporte trois atomes asymétriques. On désigne leur configuration absolue par les descripteurs *R* ou *S* :



b) Chaque atome asymétrique peut être *S* ou *R*. De plus, tous les atomes asymétriques portent des substituants différents. **Il n'y a donc aucune possibilité d'existence de composé méso** (avec plan de symétrie). On en déduit :

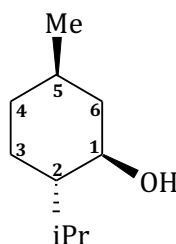
Il y a exactement  $2^3 = 8$  stéréo-isomères de configuration.

c) Le (-) signifie que cet isomère du menthol est **lévogyre**, c'est-à-dire qu'il dévie la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement qui le traverse vers la gauche.

d) Le (-)-menthol est le :

**(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-méthylcyclohexanol**

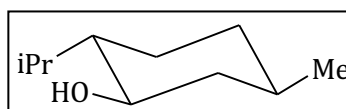
La numérotation des atomes donne en effet le numéro 1 à l'atome de carbone portant la fonction alcool, puis le numéro le plus petit possible pour un substituant, à savoir le numéro 2 pour l'atome de carbone portant le groupe isopropyle :



e) La conformation représentée est nommée

**conformation chaise**

f) Il existe deux conformères chaise en équilibre, celui de l'énoncé et celui dessiné ci-dessous :

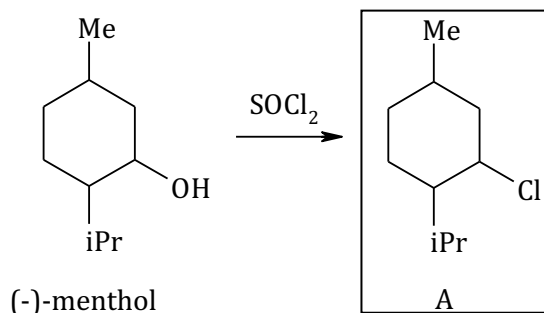


Dans la conformation représentée dans l'énoncé, tous les substituants sont en position axiale. Ceci est **particulièrement défavorable** en raison des répulsions stériques nommées **interactions 1,3-diaxiales** (entre groupes OH, CH<sub>3</sub> et H dans le demi-espace supérieur ; entre groupe isopropyle et les deux atomes H axiaux dans le demi-espace inférieur).

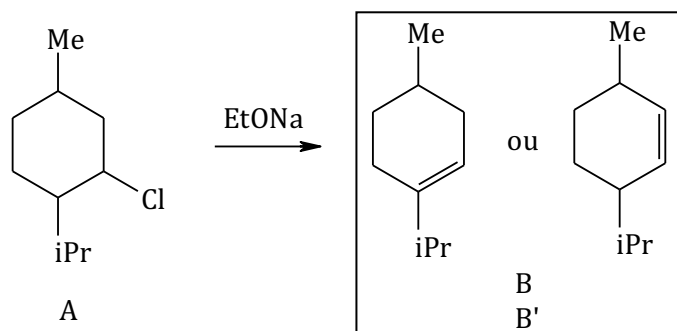
La conformation ci-dessus, où tous les substituants sont en position **équatoriale**, est beaucoup plus stable.

## 2) Action de $\text{SOCl}_2$ puis élimination

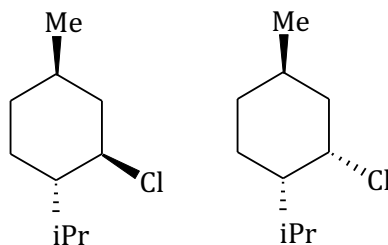
a) D'après les indications, le chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$  substitue le groupe OH par un atome de chlore. Si on ne se préoccupe pas des aspects stéréochimiques (qui diffèrent visiblement selon le solvant), le schéma est le suivant :



A est un halogénoalcane secondaire. Lorsqu'on le traite par une base très forte (ion alcoolate), il se produit très majoritairement une  $\beta$ -élimination par mécanisme E2. Si on ne se préoccupe pas de la stéréochimie, il peut se former a priori deux alcènes :

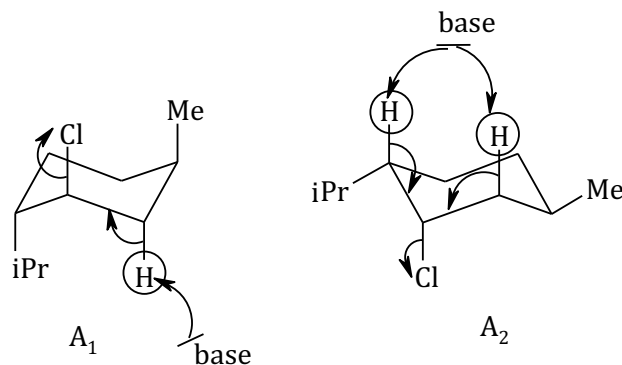


b) Lors de la substitution du groupe OH, il peut se produire a priori une inversion ou bien une rétention de configuration. Les autres atomes asymétriques sont inchangés.  $A_1$  et  $A_2$  peuvent donc être :

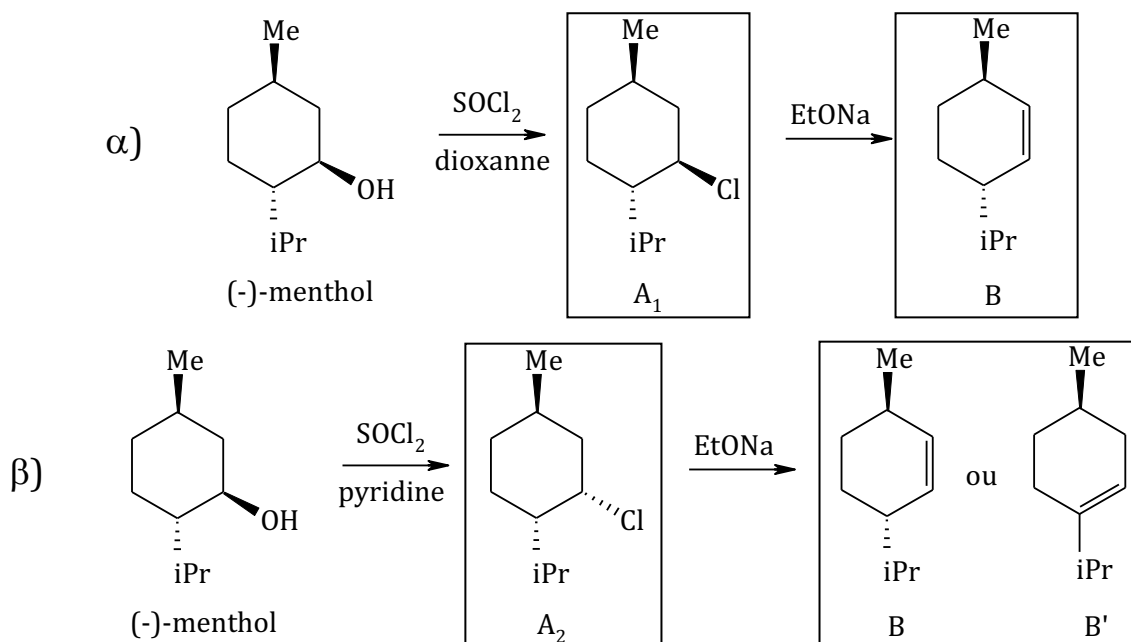


On s'intéresse alors à la stéréochimie du mécanisme E2. On sait que la base attaque un atome d'hydrogène en  $\beta$  du chlore, lorsque H et Cl sont en **position anticoplanaire**. Ceci ne peut se produire que lorsque **l'atome de chlore est dans une conformation axiale**.

En écrivant les conformères chaise des deux molécules précédentes dans lesquelles Cl est en position axiale, on s'aperçoit que la première présente un seul H en bonne position, et conduit donc au seul alcène B, c'est donc  $A_1$ , alors que l'autre peut conduire à la formation de deux alcènes B et B' :



c) En conclusion, après identification de  $A_1$  et  $A_2$ , on voit que l'action de  $\text{SOCl}_2$  dans le dioxanne a conduit à une **réétention de configuration**, alors que dans la pyridine, il s'est produit une **inversion de configuration** :



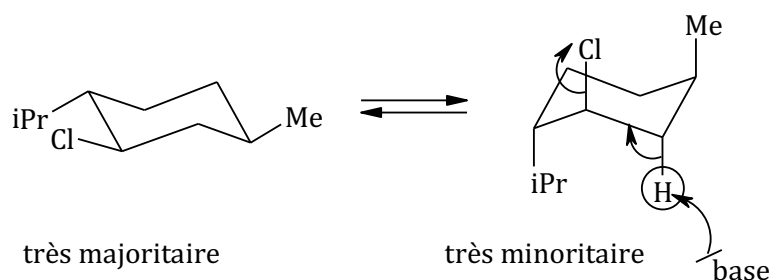
d)  $B'$  est plus substitué que  $B$  (la liaison double porte trois groupes carbonés dans  $B'$  et seulement deux dans  $B$ ). Donc  $B'$  est plus stable que  $B$ .

Lorsque deux alcènes différents peuvent être obtenus par un mécanisme E2, soit ici à partir de  $A_2$ , la règle de Saytsev s'applique : on obtient majoritairement l'alcène le plus stable.

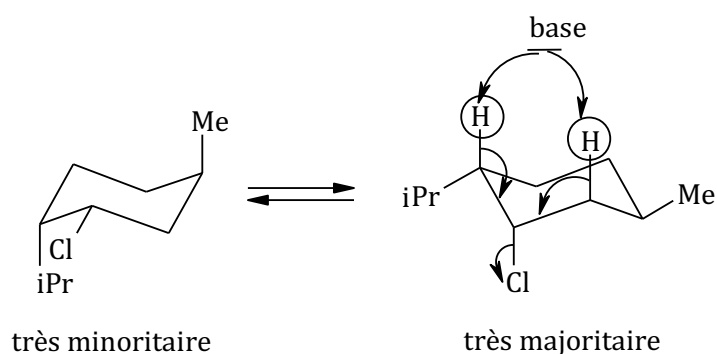
L'ion tertibutanolate est une base forte très encombrée. On peut donc penser que l'attaque de la base du côté du groupe isopropyle sera un peu moins favorable pour des raisons stériques.  $r$  devrait donc un peu diminuer...

e) Le mécanisme E2 est bimoléculaire. Sa vitesse est donc  $v = k[\text{base}][\text{RCl}_{ax}]$ , où  $[\text{RCl}_{ax}]$  désigne la concentration en conformère réactif, où l'atome de chlore est en position axiale (dessin question b).

Pour  $A_1$ , le conformère réactif est très instable car tous les substituants sont en position axiale. La concentration de ce conformère est donc très faible :

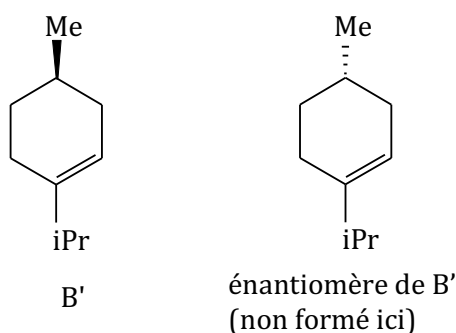


Pour  $A_2$ , le conformère réactif est le plus stable, car les groupes les plus encombrants sont en position équatoriale. La concentration de ce conformère est donc très grande et la réaction est rapide.



f)  $B'$  n'a qu'un atome de carbone asymétrique puisque la liaison double est plane. De plus, cette liaison double ne peut être  $E$ , car il serait impossible de fermer le cycle.

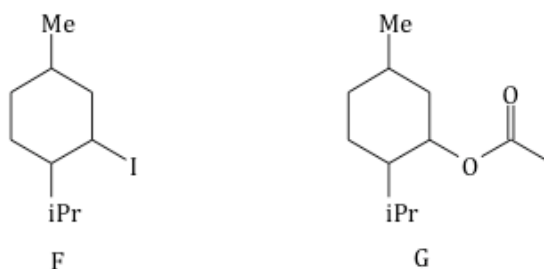
Il existe donc un seul isomère de configuration de  $B'$  : son énantiomère.



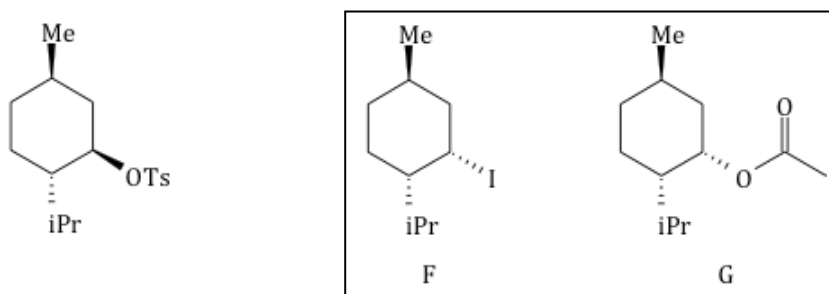
### 3) Substitution avec passage par un tosylate

a) Le groupe tosylate est un excellent nucléofuge.  $I^-$  et  $CH_3COO^-$  sont de bons nucléophiles et des bases très faibles. De plus, la nucléophilie est exaltée en solvant aprotique. On obtient donc des substitutions nucléophiles par mécanisme  $S_N2$ .

Structure plane des produits :



b) Pour la structure spatiale, on rappelle que le mécanisme  $S_N2$  se produit avec inversion de Walden :



c)  $HO^-$  est un très mauvais nucléofuge. Il n'y aurait donc pas eu de réaction avec l'iodure de sodium ou l'acétate de sodium.

#### 4) Déshydratation

Il s'agit d'une déshydratation intramoléculaire d'alcool secondaire. En éliminant l'alcène et l'eau au fur et à mesure de leur formation, on obtient l'alcène B' conformément à la règle de Saystev (le mécanisme se rapproche du mécanisme E1 après protonation de l'alcool) :

