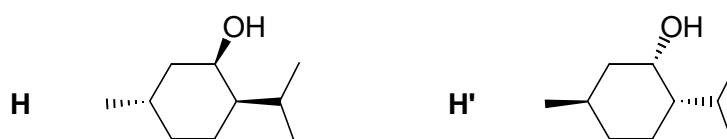


Exercice XI-3 : Etude de la réactivité du menthol

Énoncé

1- Etude stéréochimique du menthol :

- a-** Donner le nombre exact de stéréoisomères du menthol, dont **H** et **H'** représentés ci-dessous sont deux stéréoisomères. Nommer la configuration des centres asymétriques de **H** et **H'**. Quelle relation existe-t-il entre **H** et **H'** ?



- b-** Dessiner **H** en perspective dans sa conformation la plus stable. Justifier.

- 2-** On transforme l'alcool **H** en halogénure d'alkyle par une substitution nucléophile bimoléculaire catalysée par un acide noté H^+ . On obtient **I**.

- a-** Ecrire le mécanisme de la S_N2 sur du (2*S*)-butan-2-ol dans les conditions décrites ci-dessus.

- b-** Lorsque la S_N2 est effectuée sur un cyclohexanol, quelle doit être la position du groupe hydroxyle (axiale ou équatoriale) pour que la réaction puisse se produire ? Justifier à l'aide d'un dessin en perspective où le cyclohexanol sera en conformation chaise.

- c-** Dessiner **I** en utilisant la même représentation spatiale que plus haut pour **H** et **H'**.

3- Élimination :

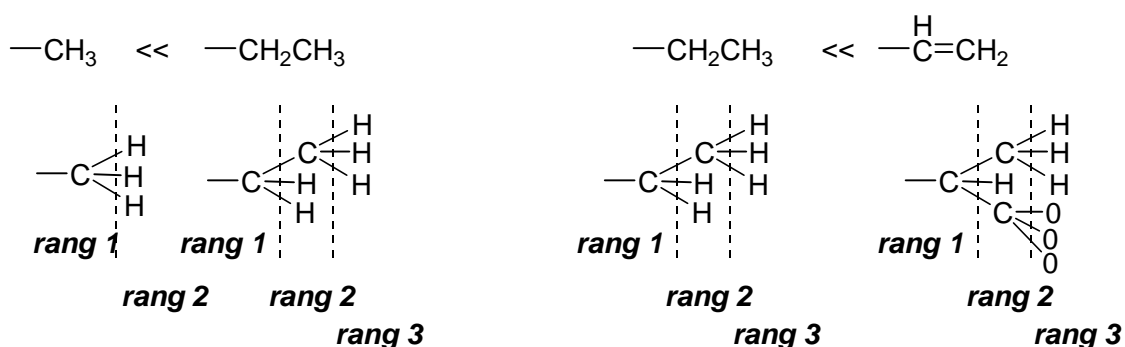
- a-** On réalise une élimination sur **I** dans des conditions telles qu'elle soit bimoléculaire. On obtient un seul alcène, à l'exclusion de tout autre. Expliquer ce résultat et donner la formule de l'alcène obtenu (en utilisant la même représentation que pour **H** et **H'**).

- b-** Obtiendrait-on le même résultat si l'élimination était réalisée dans des conditions où elle serait monomoléculaire ? Justifier.

Correction :

1a- Le menthol possède 3 centres asymétriques (C1, C2 et C5, carbone reliés à 4 substituants différents) ; il ne possède pas de plan de symétrie : il a donc 2^3 soit 8 stéréoisomères de configuration. Pour déterminer la configuration des centres asymétriques, il faut classer les substituants en appliquant les règles de Cahn Ingold et Prelog :

- les substituants sont classés selon le numéro atomique de l'atome directement relié au centre asymétrique (rang 1) ;
- on compare le numéro atomique de chacun des atomes du rang 1, directement reliés au centre asymétrique, l'atome prioritaire et donc le substituant prioritaire est celui dont l'atome est de numéro atomique le plus élevé ;
- lorsque les numéros atomiques de deux atomes du rang 1 sont identiques, on compare alors les numéros atomiques des atomes du rang 2 c'est-à-dire directement reliés aux atomes de rang 1 ; le substituant prioritaire est alors celui qui possède un atome de numéro atomique le plus élevé au rang 2 ;
- lorsque les atomes du rang 1 sont de même numéro atomique, on compare alors les numéros atomiques des atomes de rang 2 et ainsi de suite...
- lorsqu'on a des liens multiples, on rajoute autant d'atomes qu'il y a de liens, ces atomes rajoutés sont reliés à des atomes de numéro atomique nul
- on obtient ainsi les arborescences suivantes :



Pour déterminer la configuration du centre asymétrique (**Rectus ou Sinister**), l'observateur regarde la liaison centre asymétrique -> substituant le plus faible. Si les substituants prioritaires