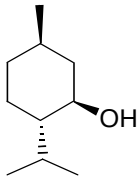
Problème II: *Réactivité du menthol*

1- Le schéma topologique ci-contre représente la structure moléculaire du menthol (2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol), principal constituant de l'essence de menthe poivrée.



menthol

a- Repérer les éventuels carbones asymétriques, et désigner leur configuration absolue. Quel est le nombre total de stéréoisomères envisageables ? Justifier la réponse.

b- Quels sont les conformères possibles pour le menthol (parmi les plus stables) ? Les représenter en perspective et en Newman. Lequel d'entre tous est le plus stable ? Justifier la réponse.

2- On envisage à partir du menthol deux séquences de transformations mettant en jeu les mêmes réactifs :

a- Le menthol, réagissant avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) en solution dans l'éther (Et_2O), donne un composé (**A_1**) lequel, traité par l'éthoxyde de sodium (ou éthanolate de sodium) dans l'éthanol se transforme à 100% en hydrocarbure (**B**).

b- Lorsque la réaction du menthol avec $SOCl_2$ a lieu dans la pyridine, on obtient un produit (**A_2**) stéréoisomère de (**A_1**) et qui, sous l'action de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol, conduit à un mélange contenant 25 % de (**B**) et 75 % de (**B'**), (**B**) et (**B'**) étant deux hydrocarbures.

α) Ecrire :

- la formule plane commune aux stéréoisomères (**A_1**, **A_2**),
- les formules planes représentant les produits (**B**) et (**B'**).

β) Représenter les 2 stéréoisomères résultant a priori de l'action de $SOCl_2$ sur le menthol ; montrer que l'un d'entre eux, sous l'action de l'éthanolate de sodium, fournit un seul produit tandis que l'autre, dans les mêmes conditions, en donne deux.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

γ) En déduire les formules spatiales des composés (**A_1**, **A_2**, **B** et **B'**) ; on évitera ici de représenter le cycle en perspective.

δ) Justifier la prépondérance de (**B'**) sur son isomère (**B**). Comment le rapport des quantités de matière ($r = N_{B'}/N_B$) évoluerait-il si l'on utilisait au lieu de l'éthanolate de sodium le composé (Me_3CO^-, K^+) en solution dans l'alcool correspondant ?

ε) L'expérience montre que l'une des réactions écrites ci-dessous est dans des conditions données 200 fois plus rapide que l'autre : laquelle et pourquoi ?:

(1) $A_1 + EtO^- \rightarrow B$ (2) $A_2 + EtO^- \rightarrow 0,25B + 0,75B'$

3- On obtient par action du potassium sur le menthol un produit ionique © ; celui-ci, mis à réagir avec le bromométhane en solution dans le diméthylsulfoxyde (Me_2SO) conduit au composé (**D**).

a- Ecrire les formules planes de © et (**D**). Quelle est la formule spatiale du dernier produit ?

b- On envisage de préparer (**D**) – ou tout au moins l'un de ses stéréoisomères – par les réactions ci-dessous. Ce procédé donnera-t-il le résultat espéré ?

$$\text{menthol} \xrightarrow{PBr_3} \mathbf{C'} \xrightarrow[\text{dans MeOH}]{(MeO^-, K^+)} \mathbf{D'}$$

4- L'acide tosylique (ou para-toluènesulfonique) Me-C_6H_4-SO_3H (noté TS-OH) est un acide fort dont le chlorure Me-C_6H_4-SO_2-Cl (noté TS-Cl) permet d'estérifier le menthol par une réaction totale, rapide, et qui s'accompagne d'une rétention de configuration ; on obtient le composé (**E**) qui réagit facilement en milieu polaire aprotique avec l'acétate ou l'iodure de sodium, par des réactions de second ordre :

$$E + (I^-, Na^+) \rightarrow F \qquad E + MeCO_2^-, Na^+ \rightarrow G$$

a- Ecrire les formules planes des deux produits (**F**) et (**G**).

b- Indiquer la nature du mécanisme réactionnel ; en déduire les structures spatiales de (**F**) et (**G**).

c- Comment obtenir le composé (**G'**) diastéréoisomère de (**G**) et différant de celui-ci par la configuration du carbone fonctionnel ?

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

5- Le menthol, chauffé en présence d'acide sulfurique à 35 %, conduit entre autres à un composé (**H**) auquel correspondent 2 stéréoisomères, et qui réagit avec le dibrome en solution dans le tétrachlorométhane pour donner le dérivé (**I**).

a- Ecrire les formules planes des 2 produits. Représenter la structure spatiale de (**H**) ; quelle relation lie ce composé et son stéréoisomères (**H'**) ?

b- Décrire le processus réactionnel en cause lors de l'apparition du produit (**I**) ; en déduire la structure spatiale du (ou des) stéréoisomères formés (le cycle carboné sera toujours représenté dans le plan du dessin).

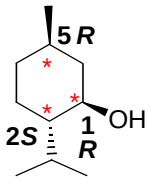
© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

Correction :

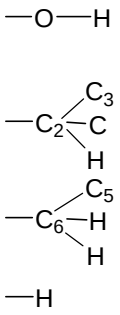
1*a*- Le menthol possède 3 centres asymétriques soit *a priori* 2^3 stéréoisomères de configuration. Or le menthol n'a pas de plan de symétrie, donc le menthol a bien 8 stéréoisomères de configuration.



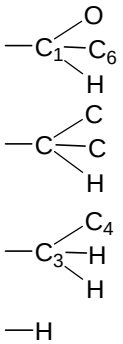
centres asymétriques du menthol

Pour déterminer la configuration absolue des centres asymétriques, il faut classer les substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog :

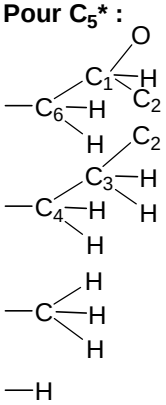
Pour C_1* :



Pour C_2* :



Pour C_5* :



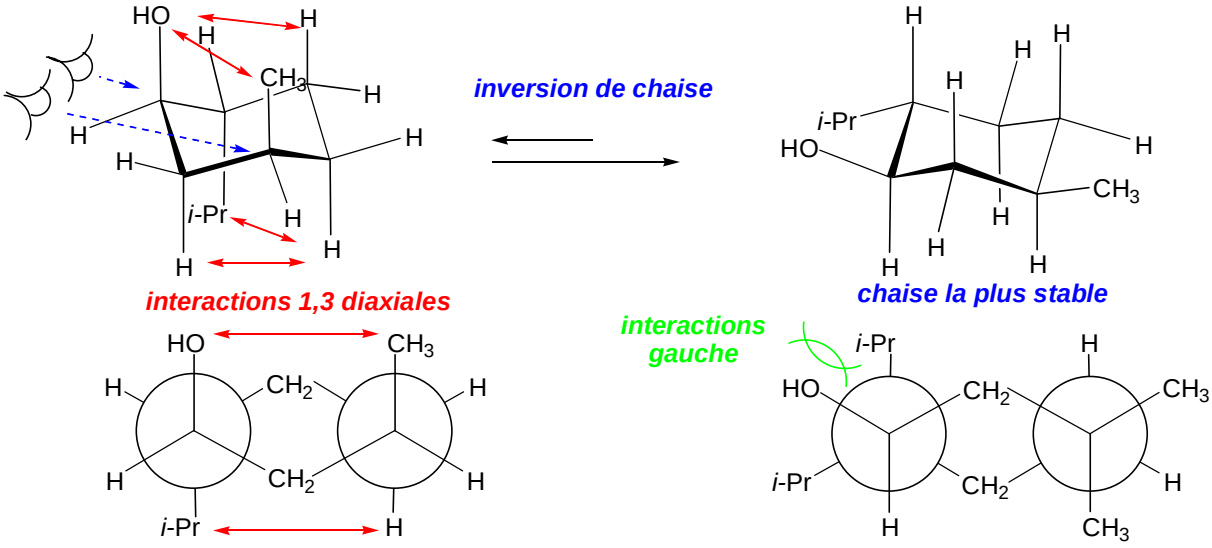
Classement des substituants

On en déduit alors la configuration des centres asymétriques : 1*R*, 2*S*, 5*R*.

***b*-** Le menthol possède différents conformères, tous en équilibre sous l'agitation thermique. Parmi les plus stable, il y a les conformères de type bateau, 2x2 atomes de carbone éclipsés 2 à 2, et surtout les conformères de type chaise, les plus stables :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

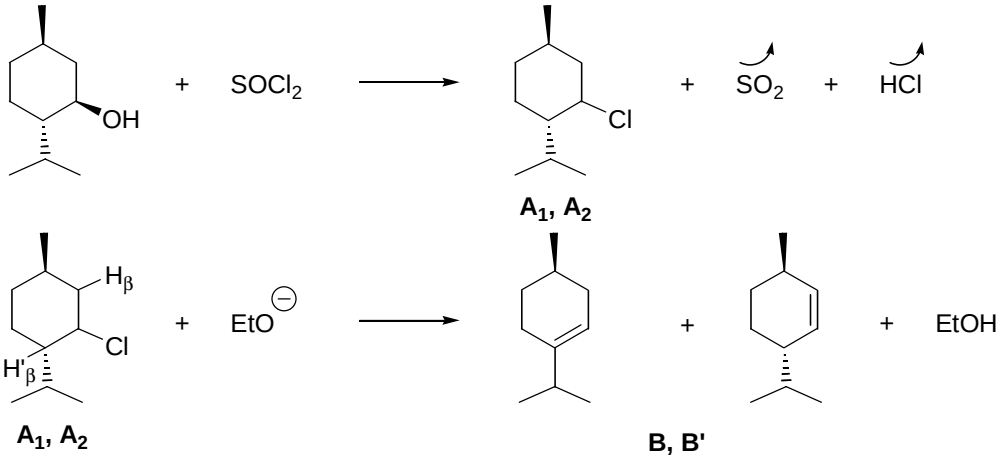
Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.



Représentation en perspective et en Newman du menthol

Le conformère le plus stable est celui pour lequel un maximum de substituants est en position équatoriale car en position axiale, il se développe des interactions fortement déstabilisantes, appelées, ***interactions 1,3-diaxiales***. A noter que les interactions gauche (angle de 60° en les substituants peuvent être déstabilisantes mais moins que les interactions 1,3-diaxiales).

2α- Le menthol, réagissant avec le chlorure de thionyle, $SOCl_2$, en solution dans l'éthoxyéthane donne un chlorure d'alkyle (**A_1**, **A_2**), lequel, traité par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol se transforme en alcène (**B**) et (**B'**) dont les formules planes sont :



***Formule plane de* A_1, A_2 *et* B, B'**

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.