

Séance de révision : Les phénols



➔ **DÉFINITIONS**

➔ **PRÉPARATIONS**

➔ **RÉACTIONS**

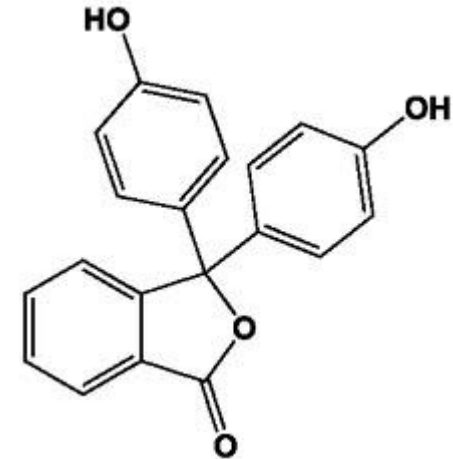
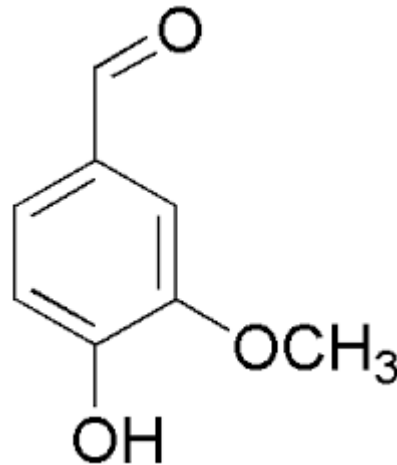
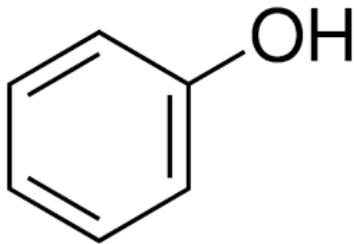


Séance de révision : Les phénols

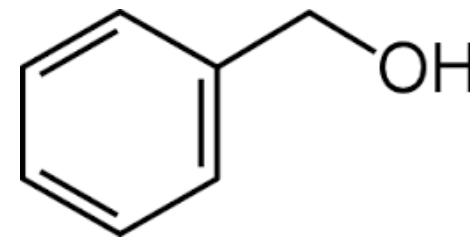


Définition :

Ce sont tous les dérivés du benzène avec une **fonction alcool**. -OH a un effet +M et -I \rightarrow effet +M prime donc oriente en ortho/para



Phénol \neq alcool benzylique



Séance de révision : Les phénols



Préparation des phénols :

4 méthodes vues en cours

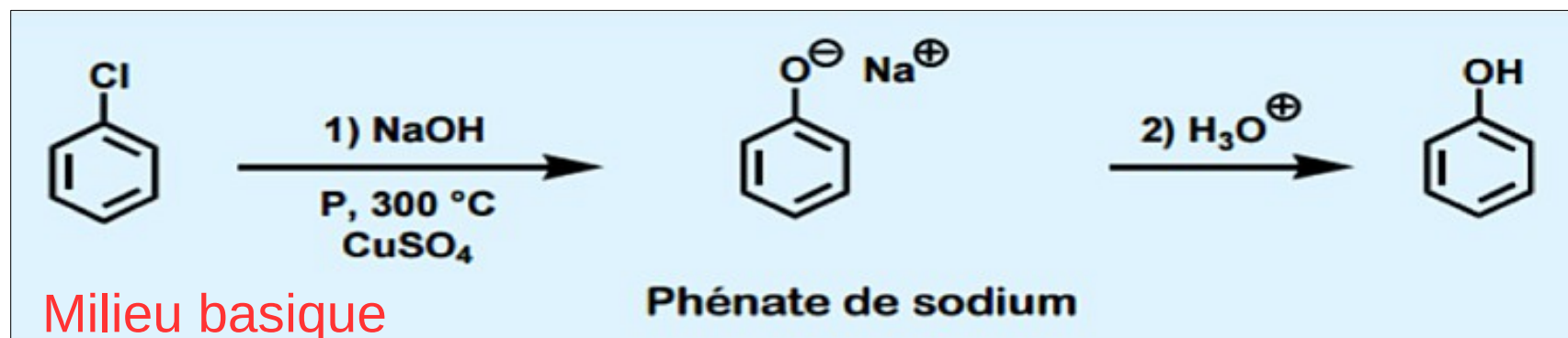


- Hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles
- Fusion alcaline des acides arylsulfoniques
- Décomposition des diazoïques
- Synthèse industrielle à partir du cumène

Séance de révision : Les phénols



1. L'hydrolyse alcaline des halogénures d'aryles



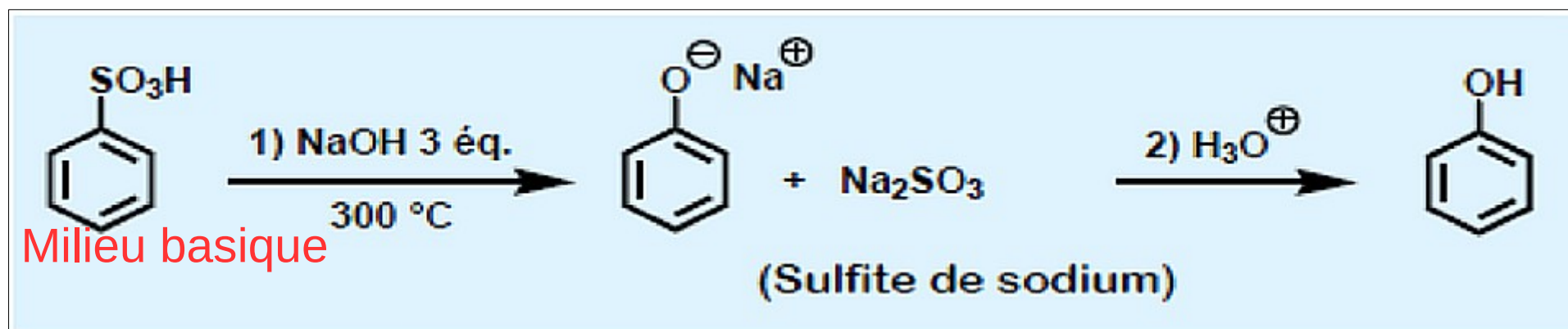
Le chlorobenzène n'est pas activé → donc forte conditions (P° et Δ)

Hydrolyse acide car on est en milieu basique

Séance de révision : Les phénols



2. Fusion alcaline des acides arylsulfoniques

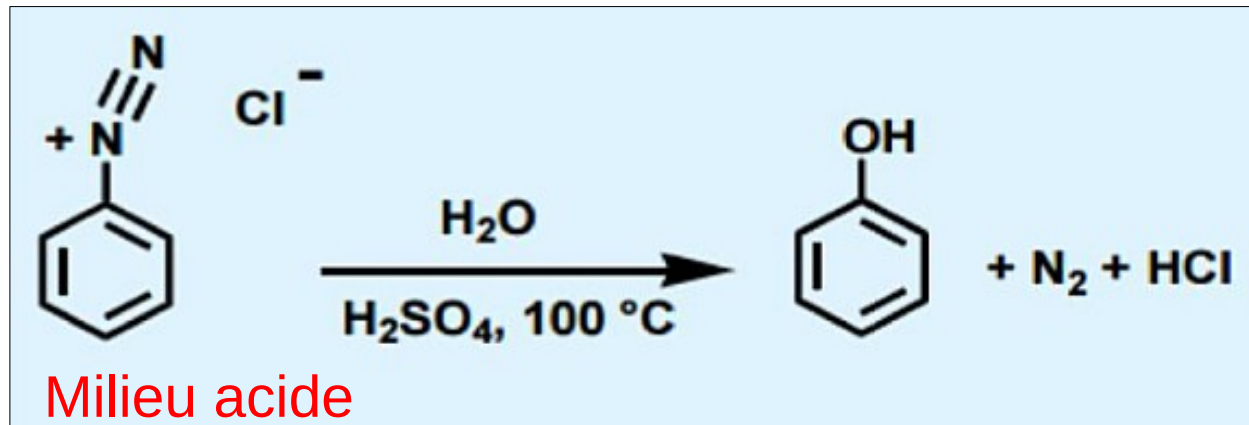


Même principe que pour les halogénures d'aryls, sauf qu'on a un SO_3H à la place du Cl

Séance de révision : Les phénols



3. Décomposition des diazoïques

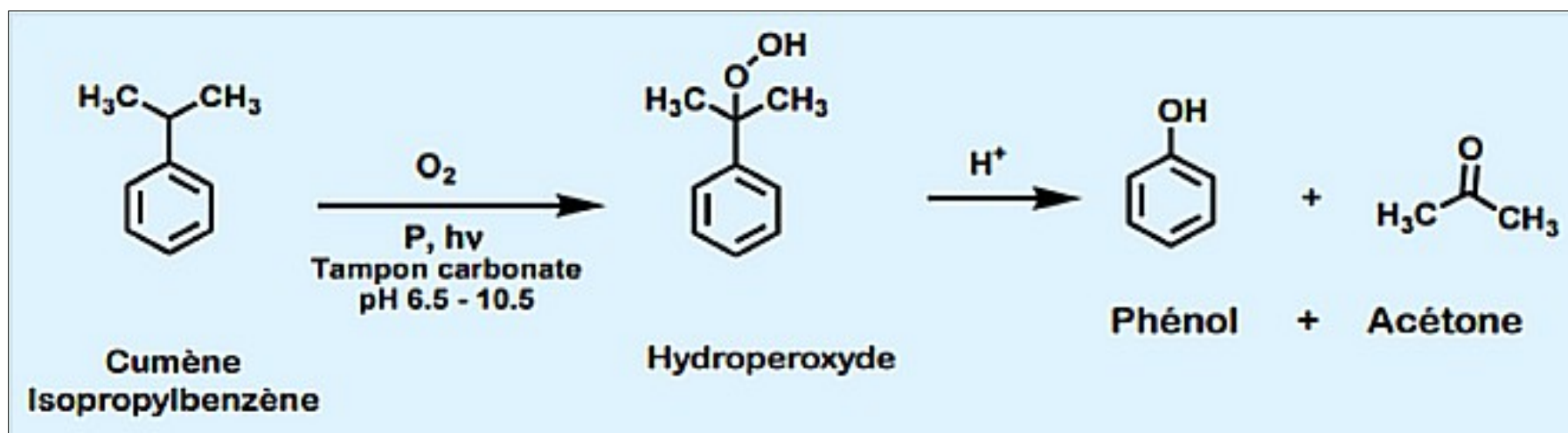


Le diazonium étant **instable** il va réagir tout de suite par hydrolyse, l'alcool va substituer directement le diazonium et former le phénol, le N₂ formé s'évapore → la réaction est donc **irréversible**

Séance de révision : Les phénols



4. Synthèse industrielle à partir de cumène



Les chaînes alkyl sont très peu réactives, d'où l'utilisation de lumière

Séance de révision : Les phénols



LES REACTIONS :

- dues à la mobilité de l'atome d'hydrogène
- dues au groupement hydroxyle phénolique (OH)
- dues au noyau aromatique
- réaction d'oxydation
- réaction de réduction

Tous les mécanismes de sont pas dans la diapo si vous avez des questions n'hésitez pas !

Séance de révision : Les phénols



1. Réactions dues à la mobilité de l'hydrogène

Estérification (réaction de Fisher) :



Le carbone de l'acide carboxylique est δ^+ il va donc être attiré par l'oxygène

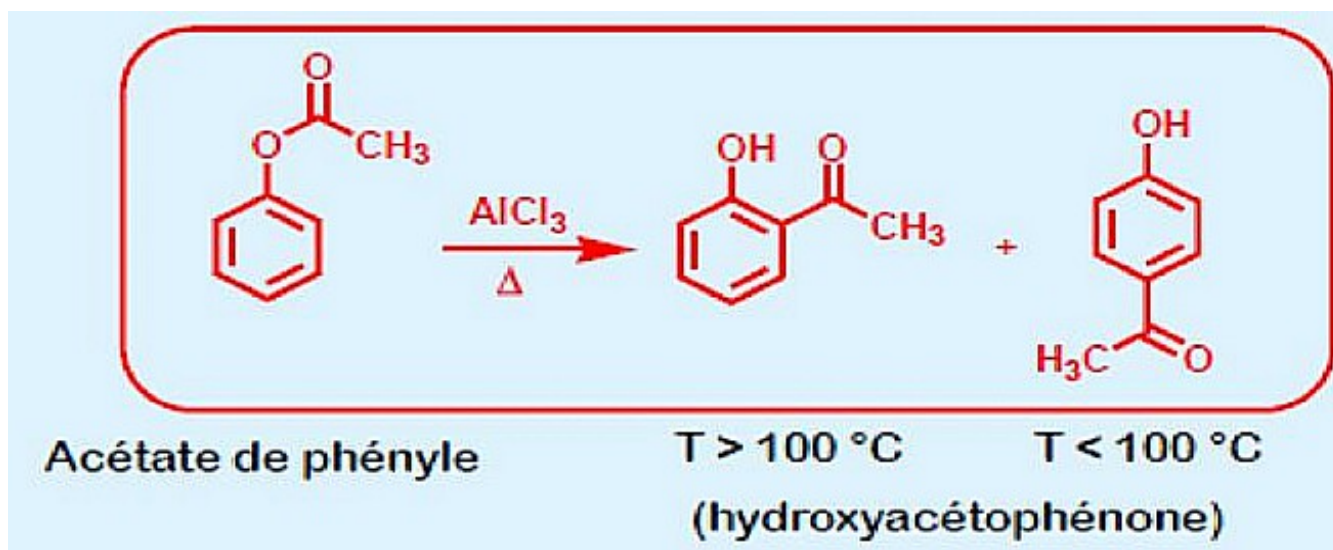
Mais **faible rendement** car : l'hydroxyle (de l'acide) est très difficile à faire partir et la présence d'eau fait que la réaction peut se faire dans l'autre sens

Pour améliorer le rendement : chlorure d'acide à la place de l'acide carbo, le Cl est un meilleur groupe partant

Séance de révision : Les phénols



Application : La transposition de Fries



→ migration du groupement acyl en **ortho ou para**

Intermédiaire = ion acylium

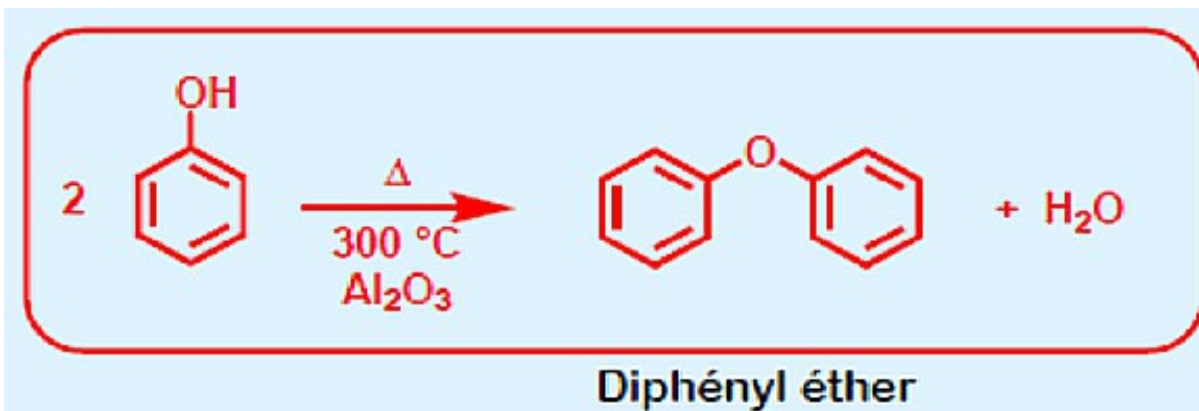
Mécanisme ?

Séance de révision : Les phénols

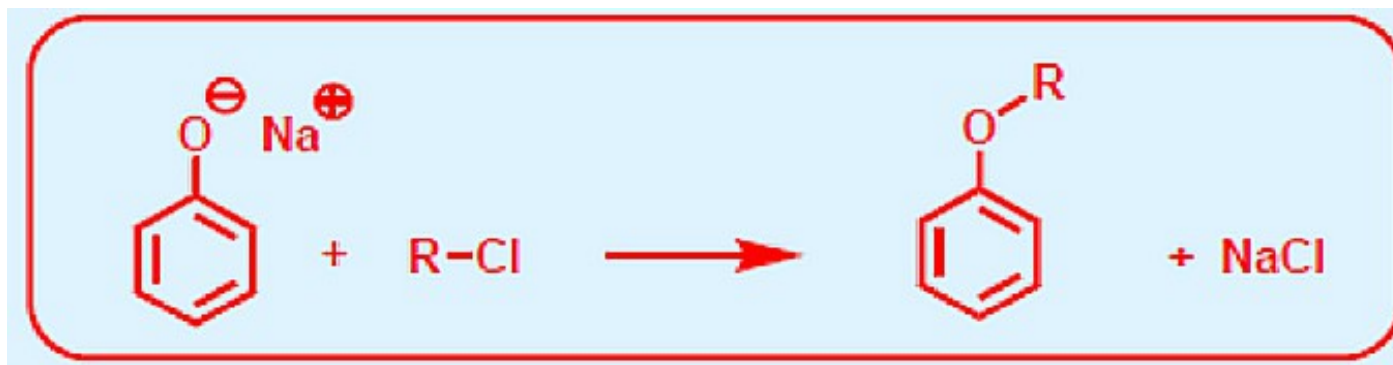


Éthérification (3 méthodes) :

- Par déshydratation :



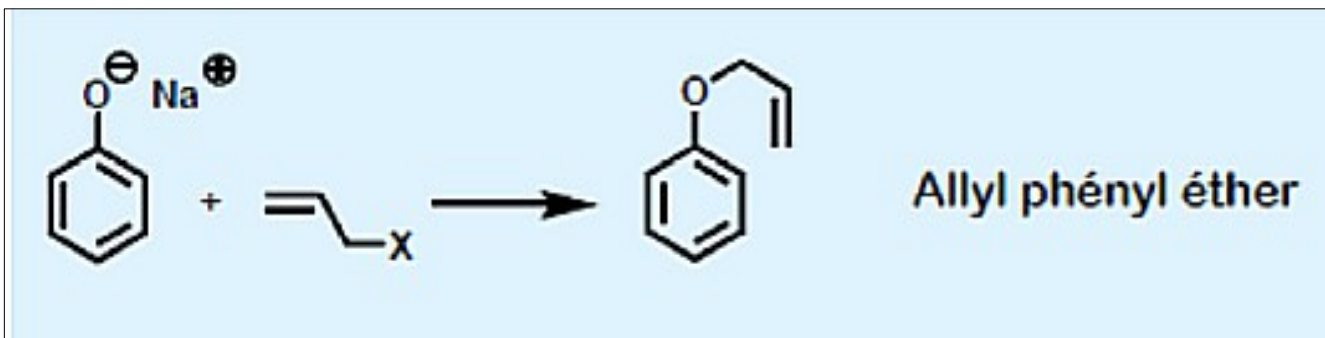
- Par SN : réaction de Williamson



Séance de révision : Les phénols

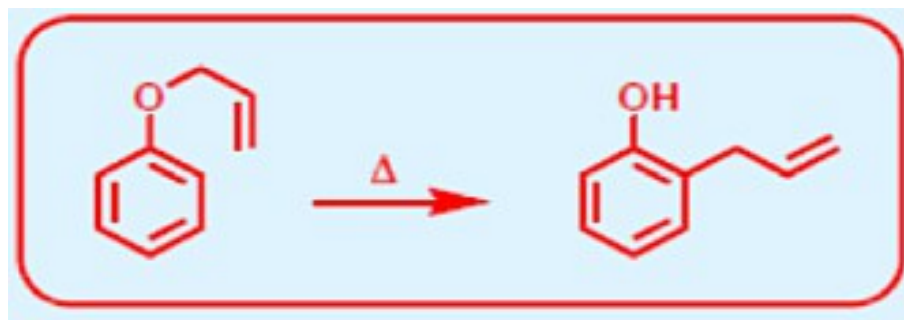


- **Par réarrangement de Claisen :**



Si on chauffe le phényl éther on substitue **uniquement** la chaîne en ortho.

Mécanisme ?

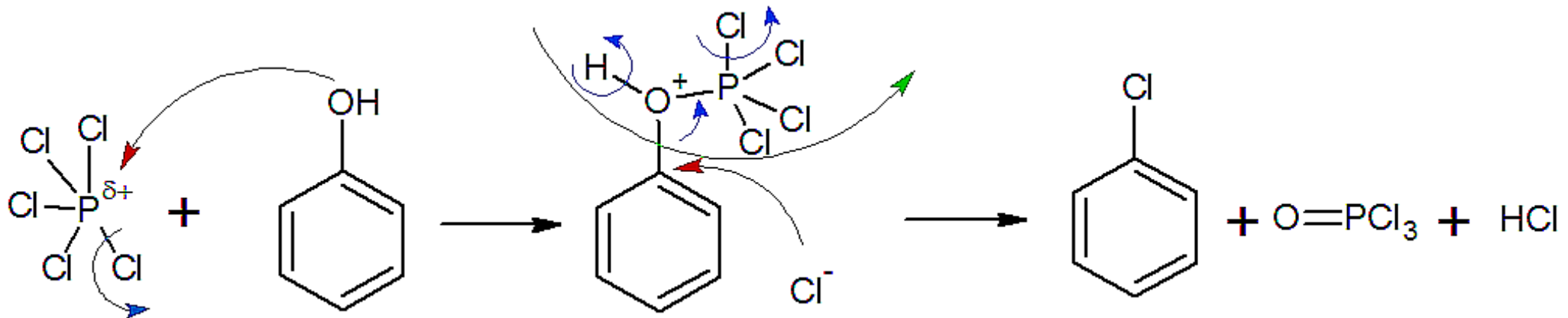


Séance de révision : Les phénols



2. Réactions dues au groupement OH

• Réaction d'halogénéation



Les chlores attirent beaucoup les électrons → **phosphore δ^+**

L'oxygène va donc attaquer le phosphore et un chlore va partir

On obtient alors un groupement avec un oxygène lié à un phosphore = très bon groupe partant
Le **Cl^- formé va venir attaquer le carbone électrophile** du benzène, l'oxygène va récupérer ses électrons, former une double liaison avec le phosphore et le groupe va partir.

Pour être stable le phosphore a besoin de 5 liaisons, un Cl va donc partir (avec son électron). Il manque un électron à l'O pour qu'il puisse faire son dnl, le H va alors partir en laissant son électron à l'oxygène. $\text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{HCl}$

Séance de révision : Les phénols



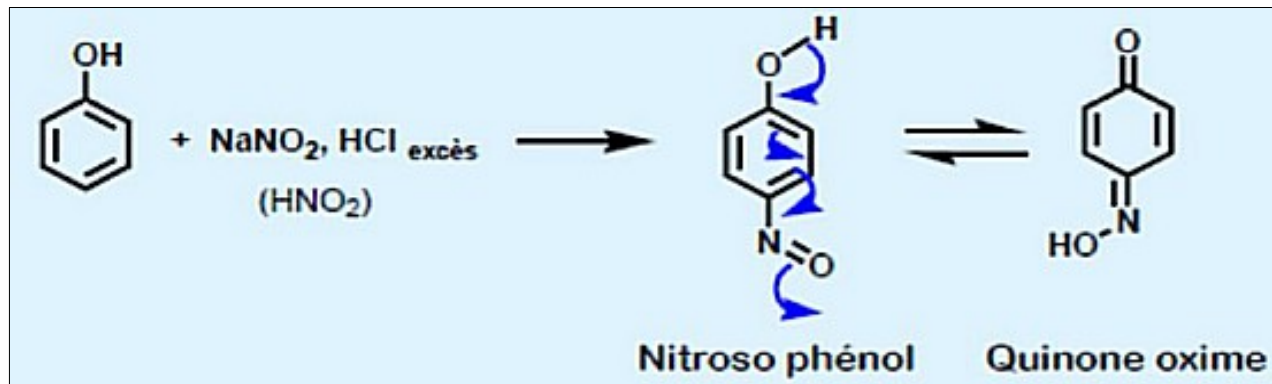
3. Réactions dues au noyau aromatique :

- Substitutions électrophiles communes à tous les aromatiques
 - Halogénéation
 - Nitration
 - Friedel et Crafts
 - Sulfonation
- Substitutions électrophiles propres au noyau activé

Séance de révision : Les phénols

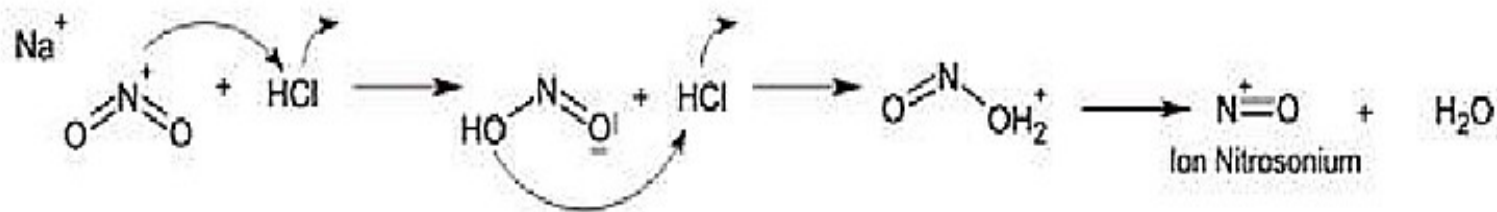


Réaction de nitrosation :



Équilibre céto-énolique (tautomérie) entre le nitroso phénol et la quinone oxime.

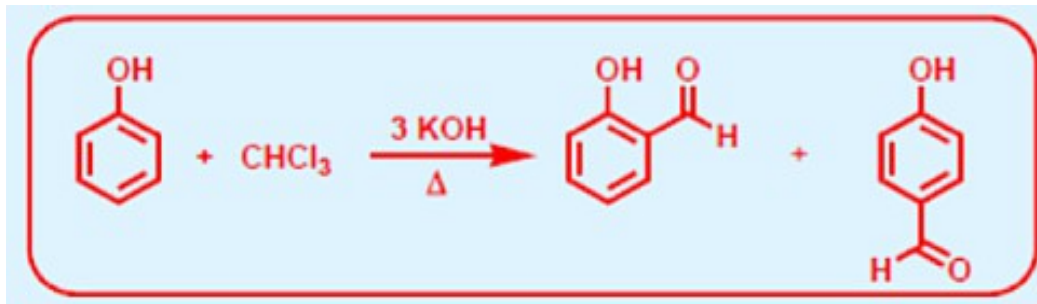
Formation d'ion nitrosonium, HCl doit être en excès !



Séance de révision : Les phénols



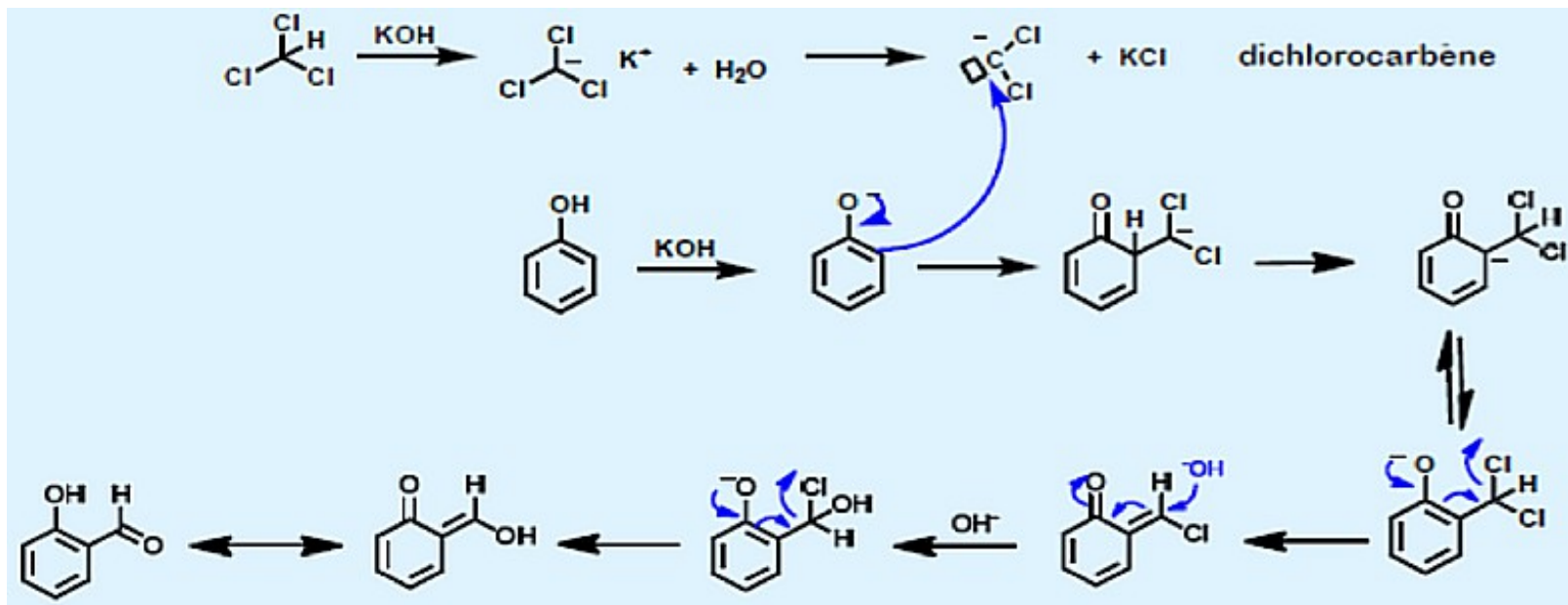
Réaction de formylation : Réaction de Reimer-Tiemann



Nécessité de 3eq de KOH

Pourquoi ?

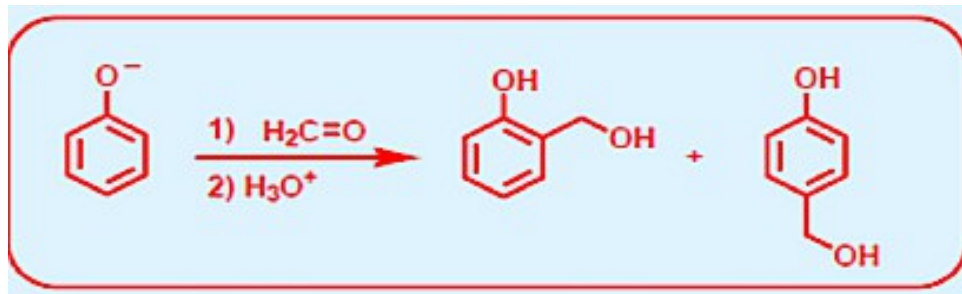
→ Explications



Séance de révision : Les phénols

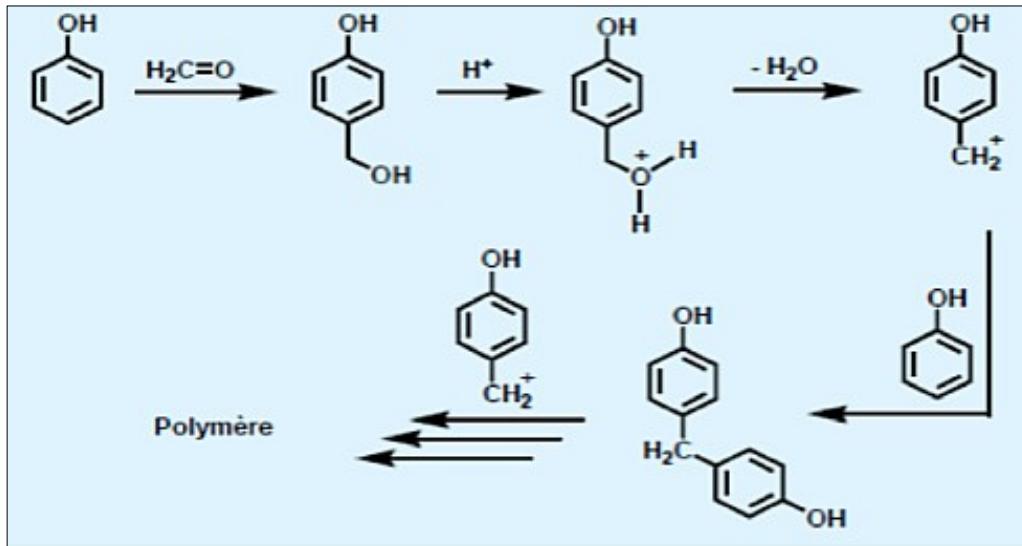


Condensation avec le formaldéhyde



En milieu basique

Explications ?



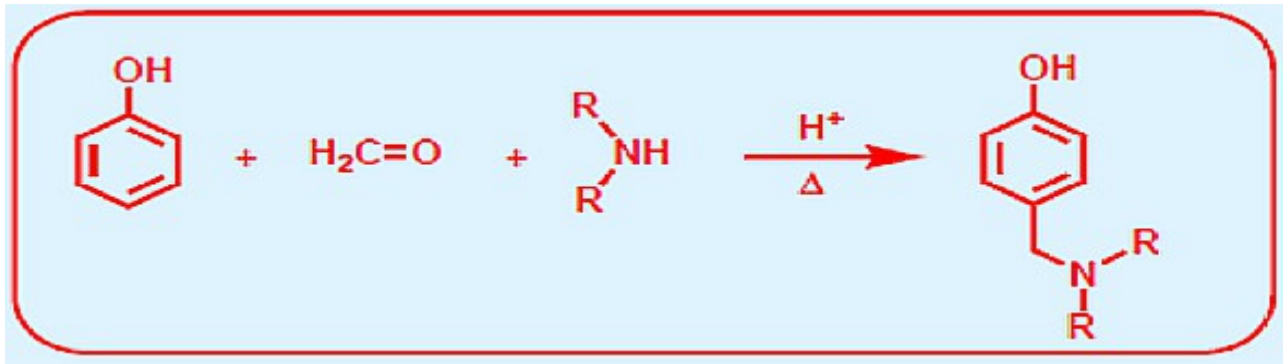
En milieu acide

Même principe, mais la molécule va se protoner, intermédiaire avec une molécule d'eau, dissociation de l'eau → nouvel intermédiaire chargé + → la réaction continue tant qu'on est dans un milieu acide

Séance de révision : Les phénols



Réaction d'aminométhylation de Manich :



Conditions : la cétone doit être ionisable (H sur carbone α), l'amine doit être I^R ou II^R

Position para favorisé

→ *Explications*

Séance de révision : Les phénols



C'est fini pour les phénols !!

S'il y a des questions c'est le moment !!

Bonnes révisions c'est la dernière ligne droite, on espère vous revoir en forme l'année prochaine a Marseille !!

