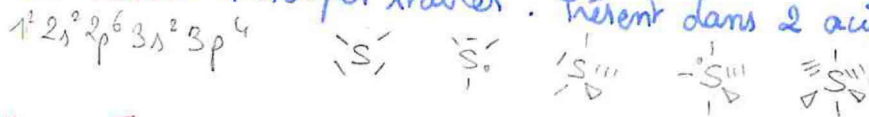


Le Soufre

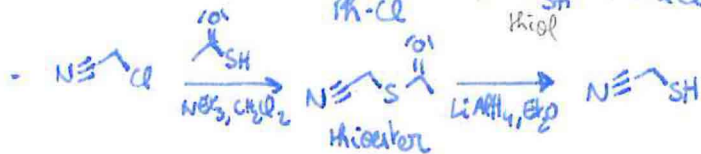
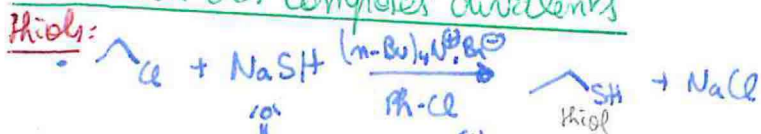
Non métal. 4 isotopes stables. Présent dans 2 acides aminés = cystéine et la méthionine



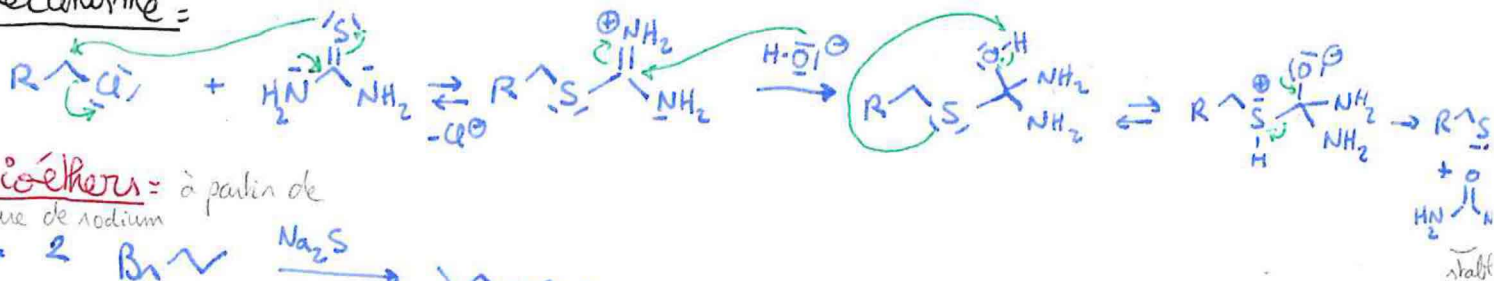
Composés divalents = thiols et thioéthers

- Thiols forment \ominus de liaisons H que ROH : \oplus volatiles. \oplus volumineux ; stabilise mieux les charges \ominus $\Rightarrow \oplus$ acides.
- Thiols \oplus nucléophiles que alcools.
- Nucléophiles mous.

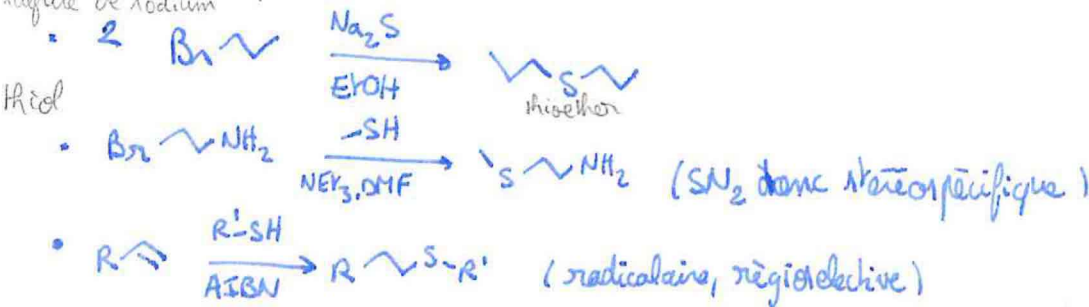
Formation des composés divalents



Mécanisme =

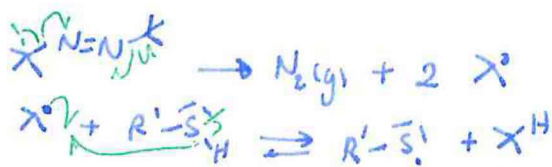


Thioéthers = à partir de sulfure de sodium

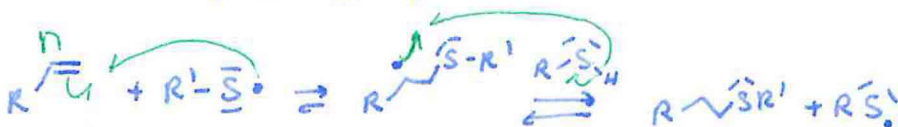


Mécanisme =

Initiation:



Propagation:



Termination:



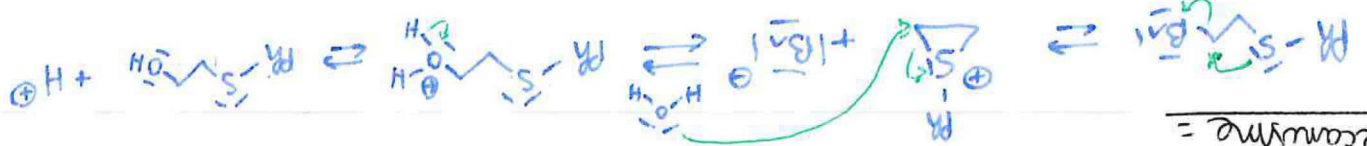
Alcations en synthèse organique

Distribution nucléophile en β:

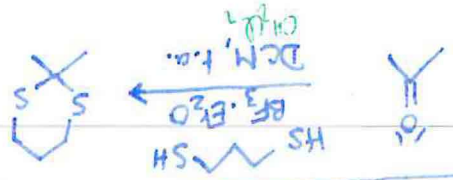


- su rapide
- fonctionne avec X = F
- régiosélective = en β du soufre.

scavenger =

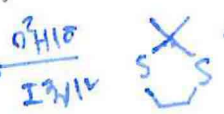
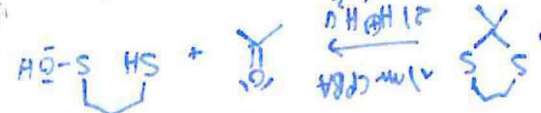
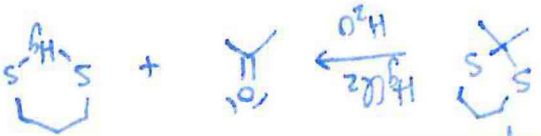


alcation des dérivés carbonyles:



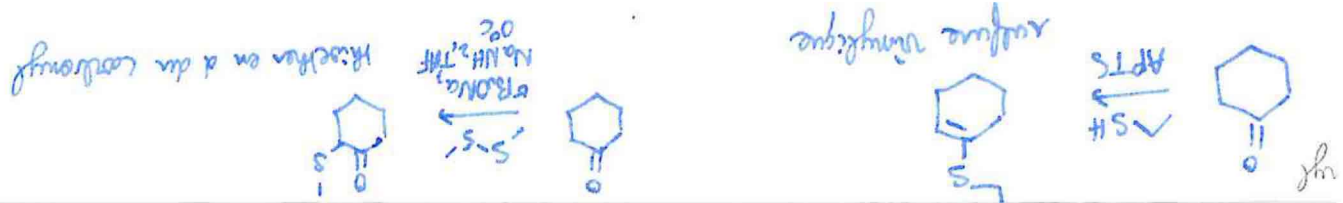
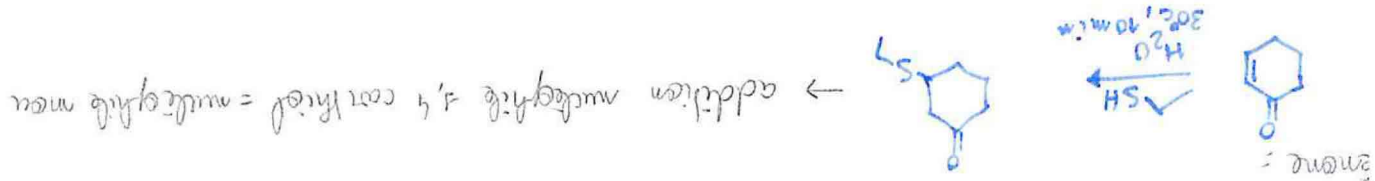
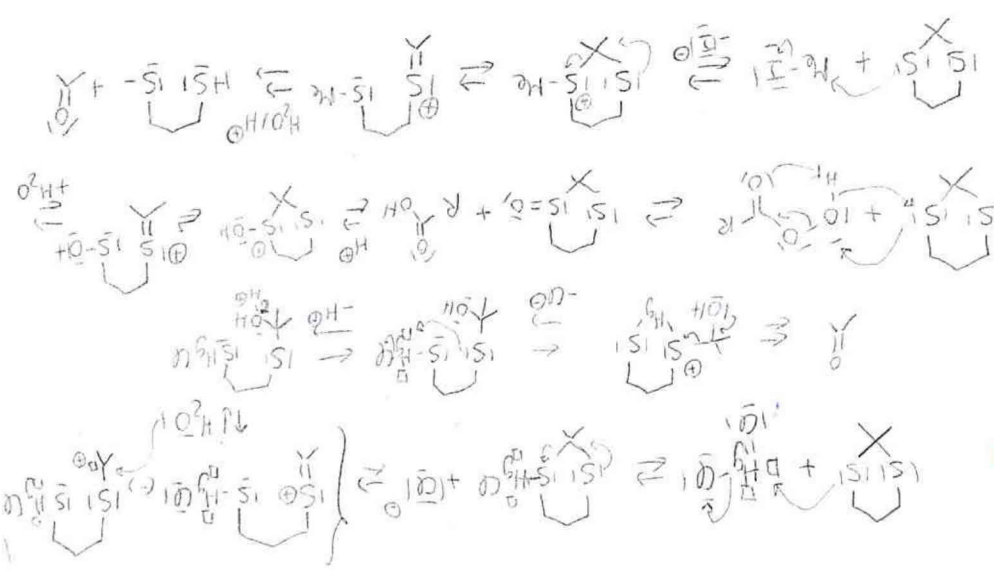
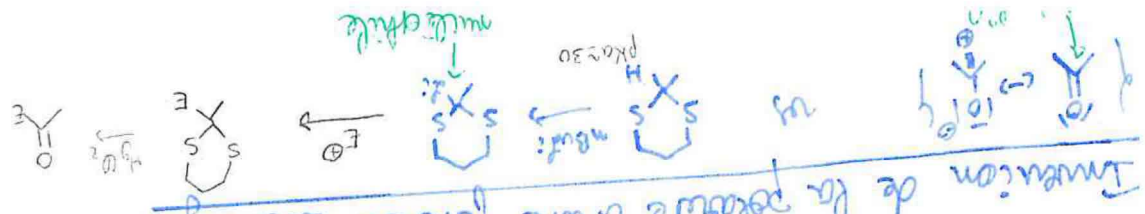
catalysé par un acide de Lewis ou Brønsted.
 m mécanisme que acétalisation (+ facile que format acétald.)

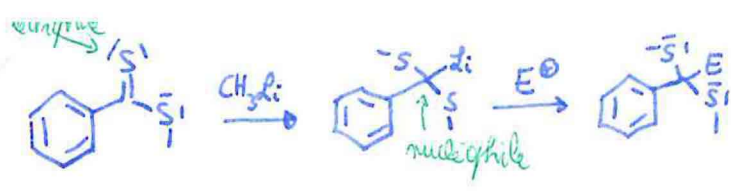
deprotection:



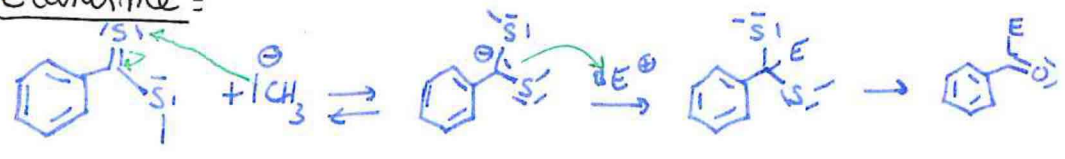
Δ autres nucléophiles peuvent réagir

Invasion de la polarité d'une fonction carbonyle



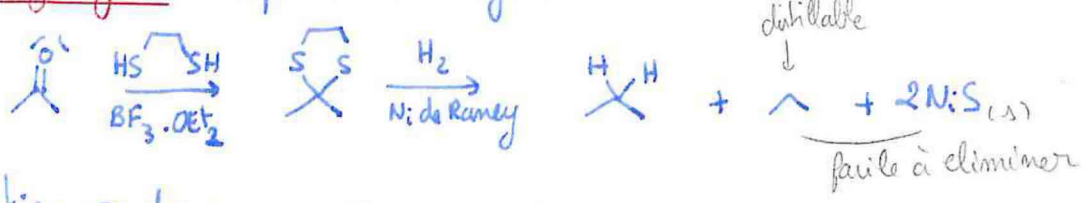


réaction =



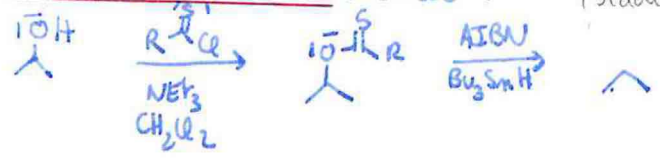
Intermédiaires réactionnel pour des réductions

Mozingo : composés carbonyles



Réaction douce que Clemmensen (Zn/Hg, HCl) ou Wolff-Kishner ($\text{H}_2\text{-NH}_2, \text{KOH}$).

Barton-McCombie : alcools (radicalaire)



Formation de sulfoniums



réactivité des sulfoniums :

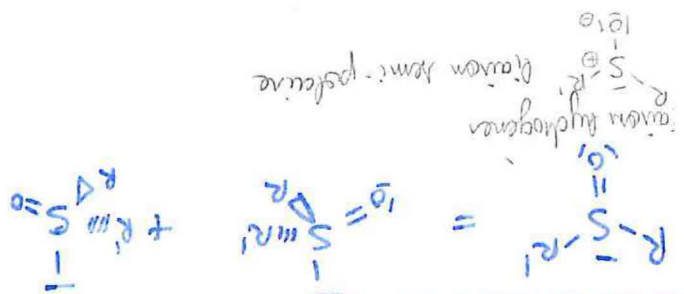
* Déprotection en α : R-CH2-CH2-S+ *transposition de Sommelet ou Stevens*

* Élimination en β : R-CH2-CH2-S+ + CH2=CH-R

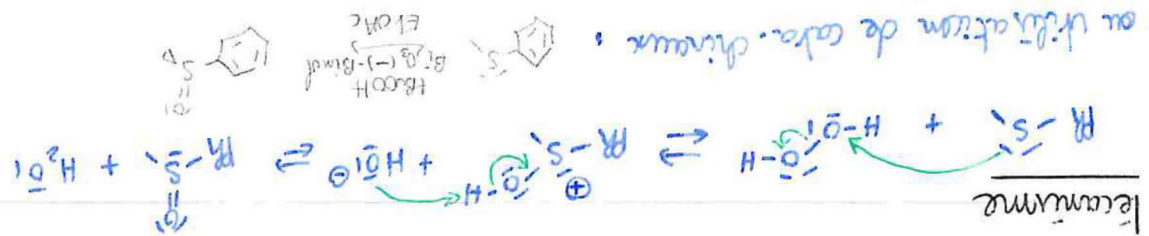
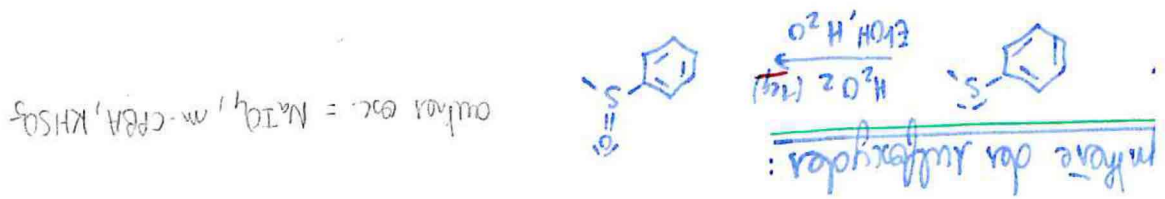
* Substitution nucléophile : R-CH2-CH2-S+ + Nu-CH2-R

* Addition thioophile : R-CH2-CH2-S+ *réactivité spécifique aux sulfoniums.*

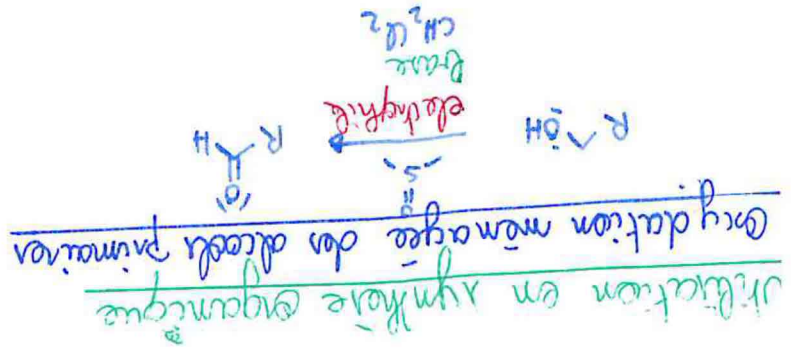
les composés tétraédriques = les sulfoxydes



iméthylsulfoxyde (DMSO) : réactant divalent pour une réaction (non réactant S₁)



Hécomère : addition puis élimination

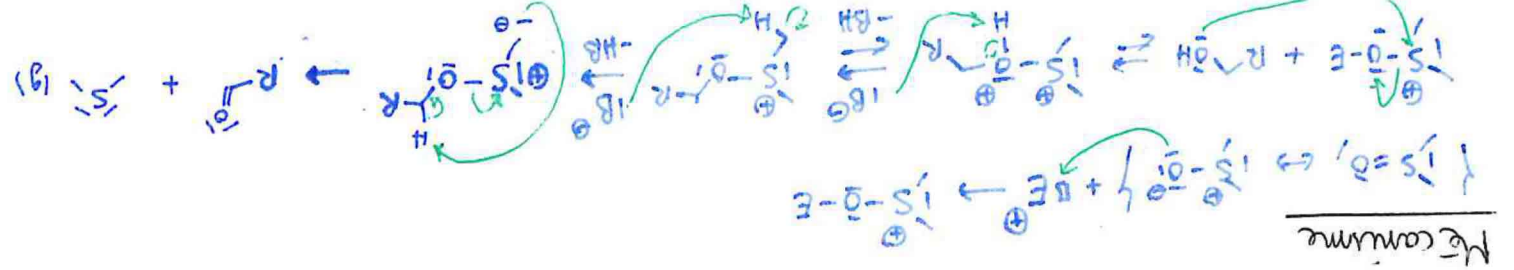


DMSO pas réductant !

oxydation de Swern = (COO)₂NEt₃ après réaction

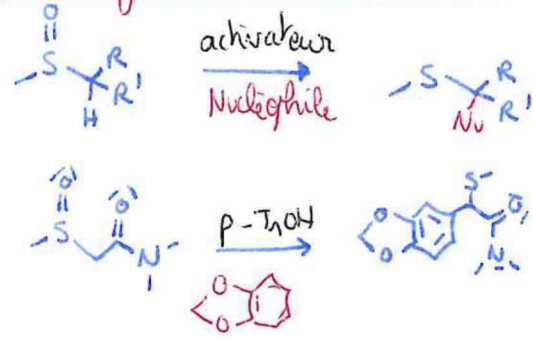
oxydation de Pinner-Moffat = dicydohydroxyacétaldéhyde

oxydation de Pauson-Deering = Pyridine SO₃ NEt₃ après réaction



Addition nucléophile en α

Réarrangement de Pummerer

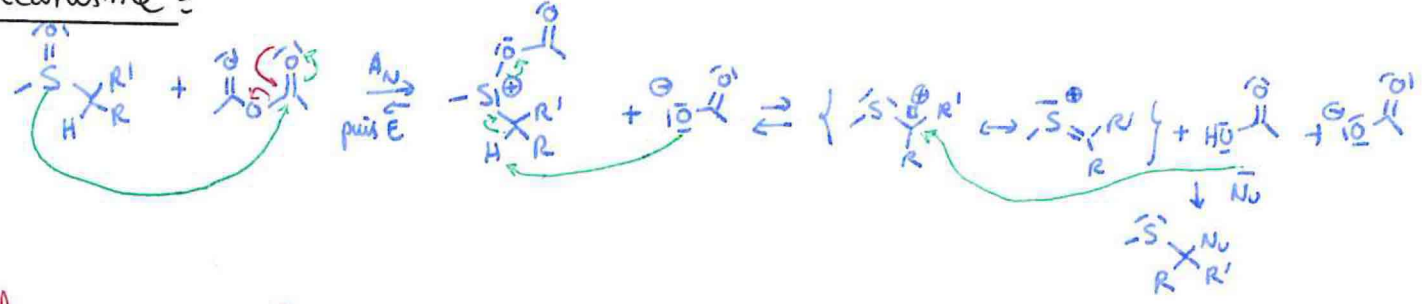


activateur: anhydride sulfurique, anhydride acétique et acide sulfurique.

Nucléophile = H₂O, alcool, carboxylate, halogénure, cycle aromatique enrichi en e⁻.

avec Nu = H₂O: en forme thiohemiacétal → hydrolyse → α-kéto

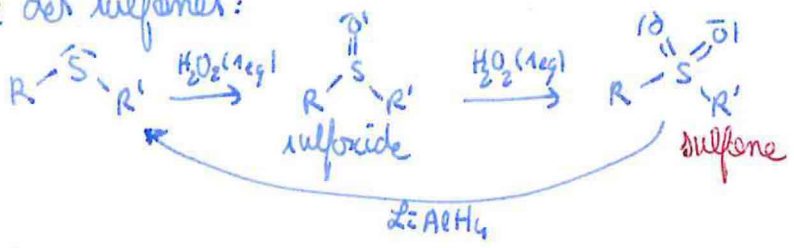
Mécanisme =



Les composés hexavalents = les sulfones et esters sulfoniques

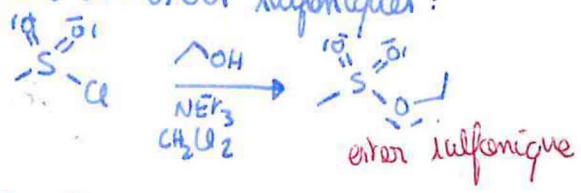
Synthèse des composés hexavalents

Synthèse des sulfones:



autres oxydants: KMnO₄, m-CPBA.

Synthèse des esters sulfoniques:



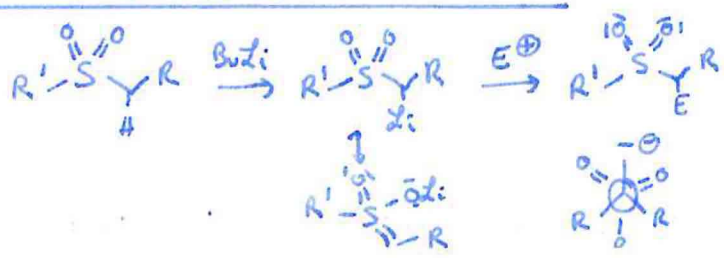
Utilisation des esters sulfoniques en synthèse

acides sulfoniques (Ts, Ms, Tf) = acides forts: bases conjuguées = excellents nucléofuges.



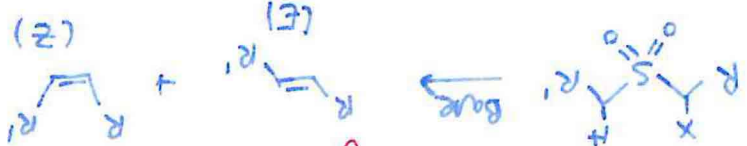
Utilisation des sulfones en synthèse

Stabilisation des carbanions en α:

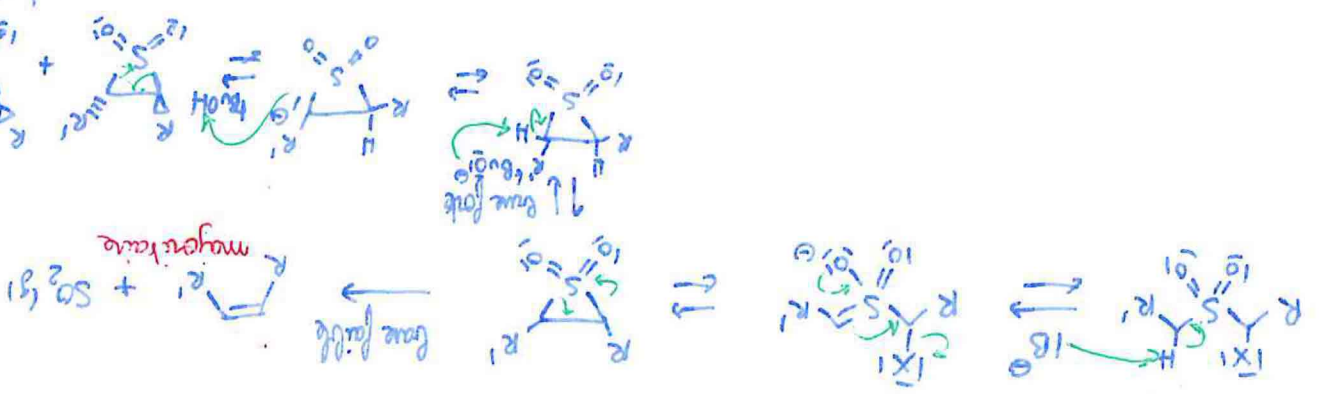


Reaction inhomocyclization

Reaction of Koenig-Bachmann



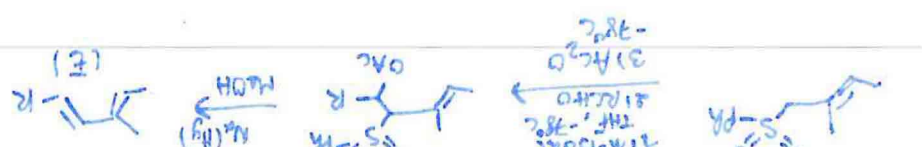
Mechanism:



↑ Homocyclization
↑ maytivate

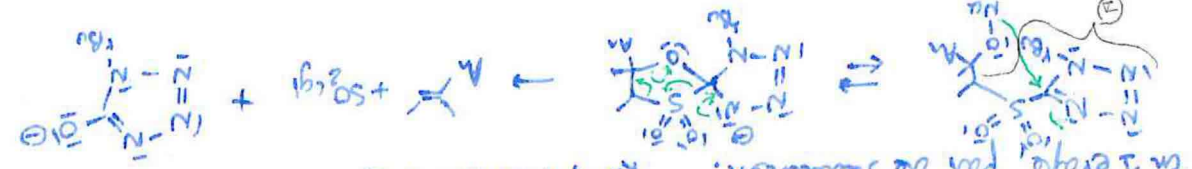
Reaction of Julia

Stannyloligomer, forme des alanes (E).

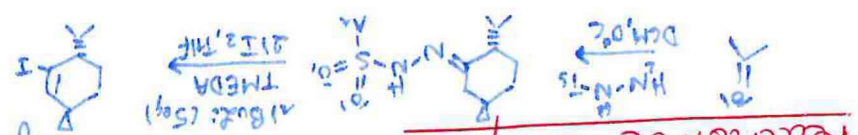


Reaction de Julia-Kociensky

En 3 étapes par de réduction: $R^1 + NaHS + \text{①}$



Reaction de Shapiro = Réactivité des tétrahydropyrazones



Mechanism:

