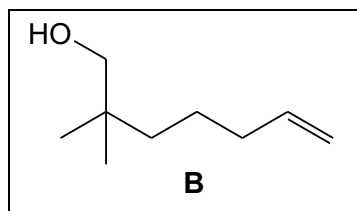


## Corrigé exercice 41

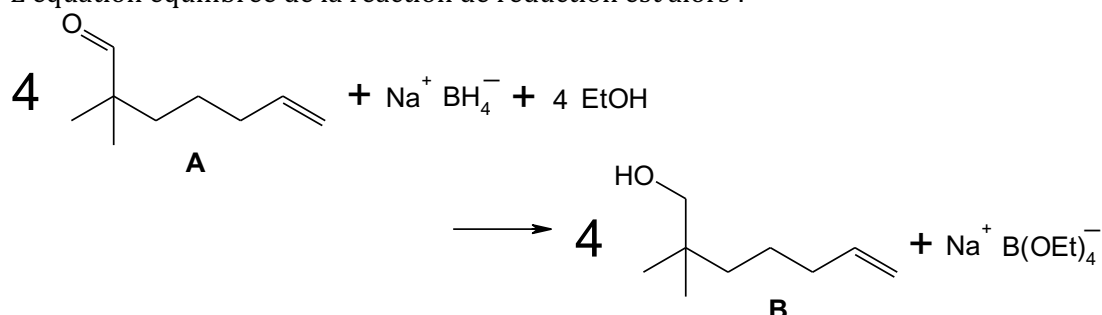
### QUELQUES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE DU MOÉNOCINOL

1)  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur chimiosélectif des composés carbonylés. Il réduit ici la fonction aldéhyde en alcool primaire :



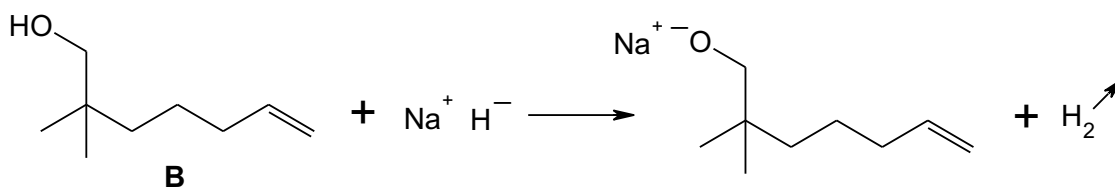
Un équivalent de  $\text{NaBH}_4$  fournit quatre équivalents d'ions hydrure. Il faut donc en principe quatre fois moins de  $\text{NaBH}_4$  que de **A**.

L'équation équilibrée de la réaction de réduction est alors :



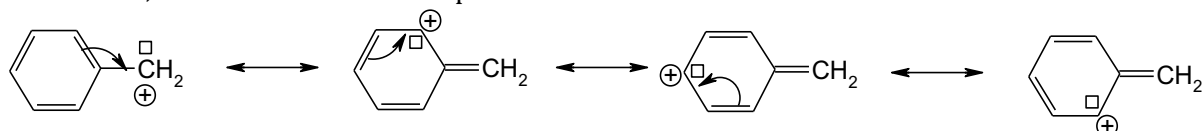
2) Dans la question précédente,  $\text{NaBH}_4$  fournit l'ion hydrure en tant que réducteur (il agit comme nucléophile en s'additionnant sur le groupe carbonyle). Ici, dans le réactif  $\text{NaH}$ , l'ion  $\text{H}^-$  agit en tant que base forte  $\text{p}K_a(\text{H}_2/\text{H}^-) \approx 35$ . Il provoque donc la déprotonation quasi-totale de l'alcool, le  $\text{p}K_a$  du couple alcool/alcoolate étant voisin de 17.

La réaction acido-basique est :

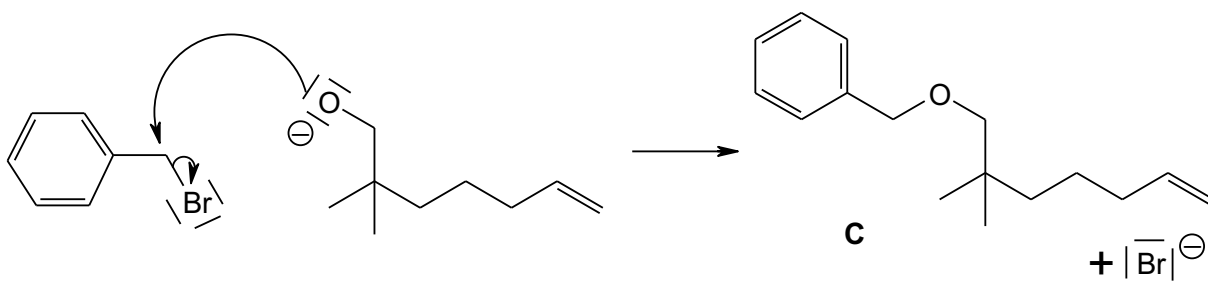


*Remarque :* Cette réaction peut aussi être vue comme une réaction d'oxydoréduction, plus précisément une médiamutation, puisque l'hydrogène passe des nombres d'oxydation +I (dans ROH) et -I (dans NaH) à 0 (dans  $\text{H}_2$ ).

3) En solvant polaire et dissociant, le bromure de benzyle engendre relativement facilement un carbocation, car celui-ci est stabilisé par mésomérie :

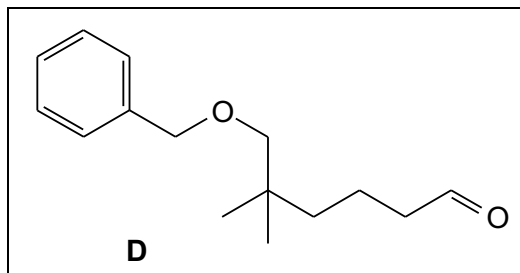


Un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  est donc envisageable. Cependant, comme l'alcoolate est un bon nucléophile, et que le bromure de benzyle est primaire, le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  est probablement plus rapide :

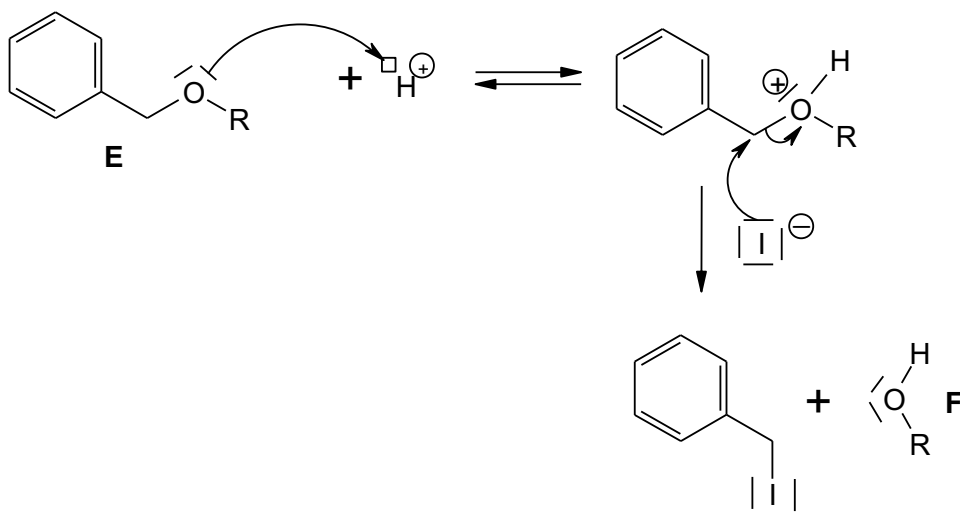


*N.B. Le passage de B à C est une synthèse d'éther de Williamson.*

4) L'oxydation de Lemieux-Johnson ( $\text{OsO}_4$  catalytique et  $\text{NaIO}_4$ ) est une coupure oxydante de la liaison double de C : on obtient l'aldéhyde :



5) Il s'agit du clivage d'un éther en milieu acide. HI fournit un proton pour protonner l'oxygène, ce qui permet d'avoir un bon nucléofuge pour la substitution par  $\text{I}^-$ . En notant R la chaîne carbonée liée à O dans E et F, le mécanisme s'écrit :



Le bromure de benzyle a probablement permis de protéger la fonction alcool en éther benzyle, vis-à-vis de certaines réactions utilisées pour obtenir E.