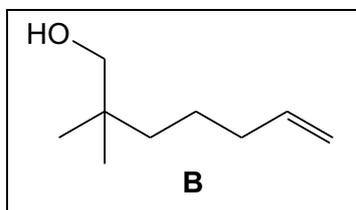


Corrigé exercice 41

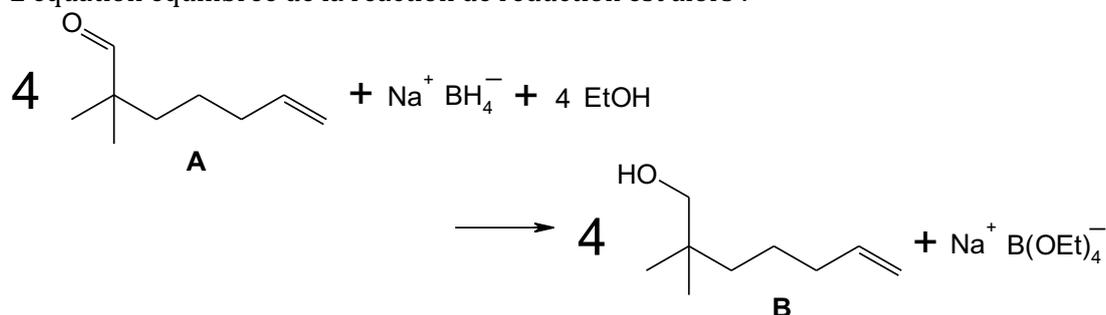
QUELQUES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE DU MOÉNOCINOL

1) NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif des composés carbonylés. Il réduit ici la fonction aldéhyde en alcool primaire :



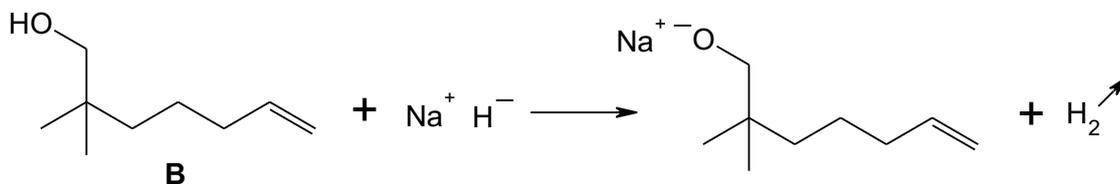
Un équivalent de NaBH_4 fournit quatre équivalents d'ions hydrure. Il faut donc en principe quatre fois moins de NaBH_4 que de **A**.

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



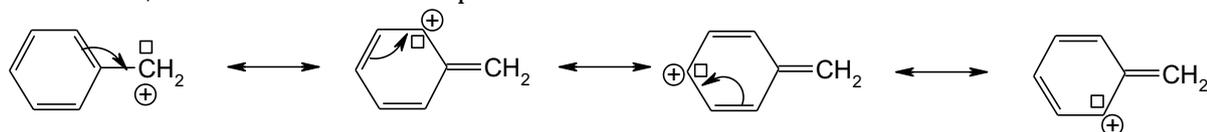
2) Dans la question précédente, NaBH_4 fournit l'ion hydrure en tant que réducteur (il agit comme nucléophile en s'additionnant sur le groupe carbonyle). Ici, dans le réactif NaH , l'ion H^- agit en tant que base forte $\text{p}K_a(\text{H}_2/\text{H}^-) \approx 35$. Il provoque donc la déprotonation quasi-totale de l'alcool, le $\text{p}K_a$ du couple alcool/alcoolate étant voisin de 17.

La réaction acido-basique est :

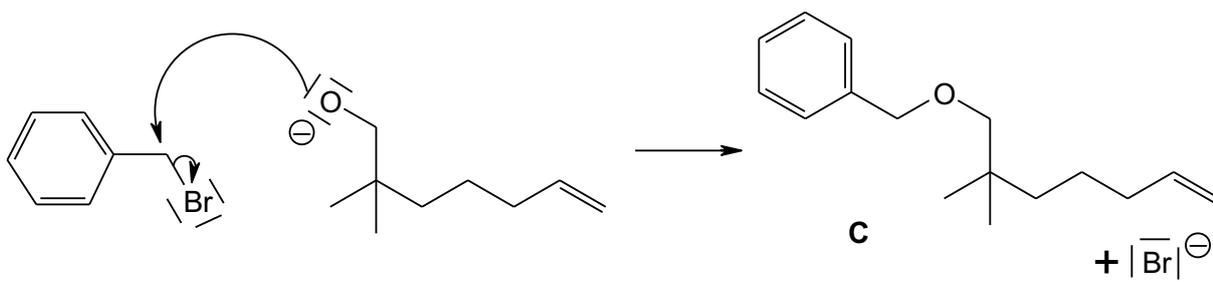


Remarque : Cette réaction peut aussi être vue comme une réaction d'oxydoréduction, plus précisément une médiamutation, puisque l'hydrogène passe des nombres d'oxydation +I (dans ROH) et -I (dans NaH) à 0 (dans H_2).

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

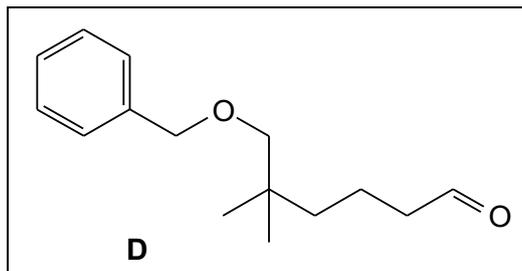


Un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ est donc envisageable. Cependant, comme l'alcoolate est un bon nucléophile, et que le bromure de benzyle est primaire, le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ est probablement plus rapide :

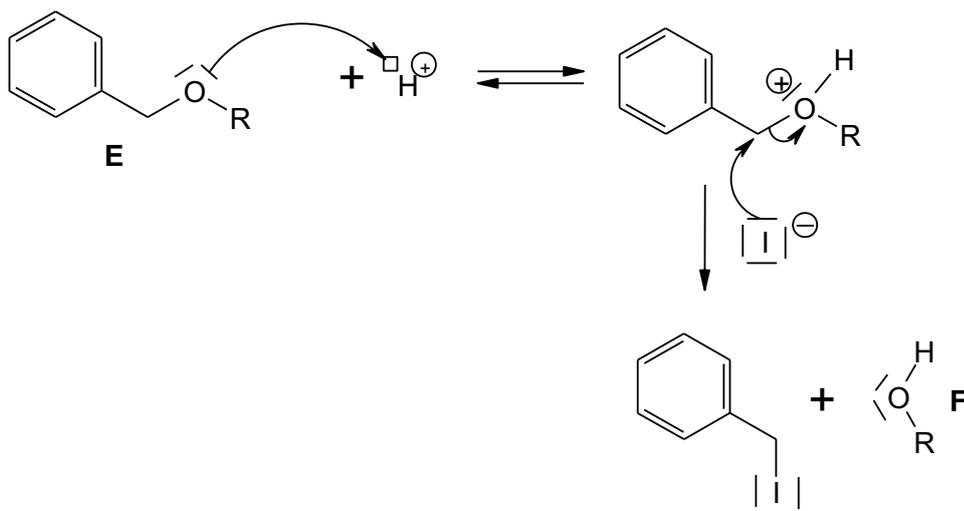


N.B. Le passage de B à C est une synthèse d'éther de Williamson.

4) L'oxydation de Lemieux-Johnson (OsO_4 catalytique et 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 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.