

Construction du squelette carboné en chimie organique

Niveau: L3

Pré Requis - Diels Alder
nomenclature
stéréochimie
formation enolate
organo mag.

Introduction

Début de synthèse : construction du squelette puis aménagement fonctionnel

chimiosynthèse

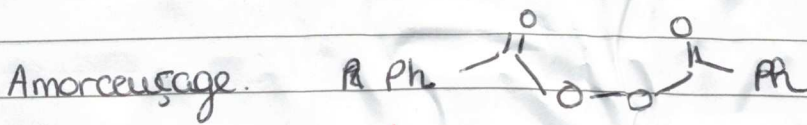
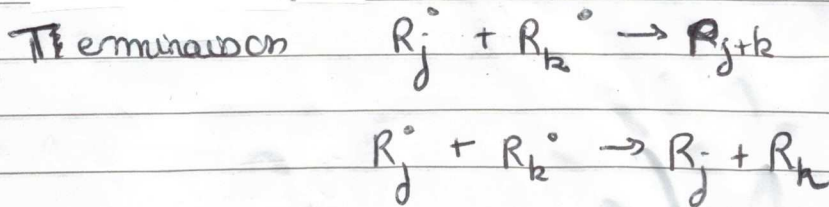
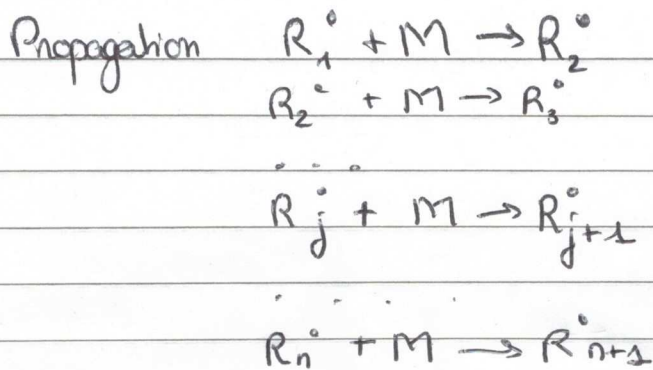
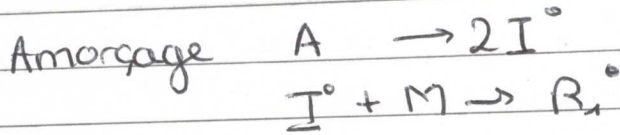
I) Création d'une liaison C-C

1) alkylation des enolates

CF Beson orbitales frontières.

ajouter ~~etc~~ exemple

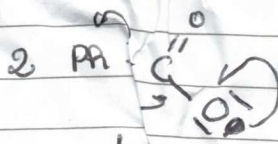
2) ~~Polyaddition~~ of course livres
Polymérisation radicalaire homogène



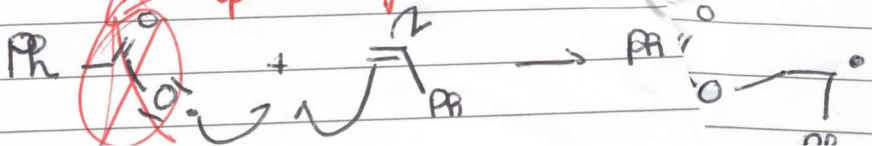
- initiateur
- amorceur

thermique

peroxyde de benzoyle



c'est lui qui réagit



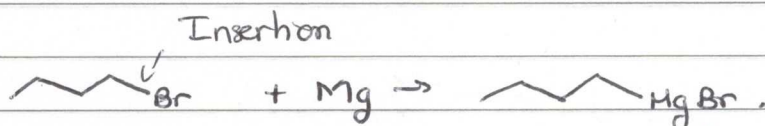
étape de transfert

II/ Utilisation d'organométalliques.

1) Addition nucléophile

a) Préparation ready Guignard.

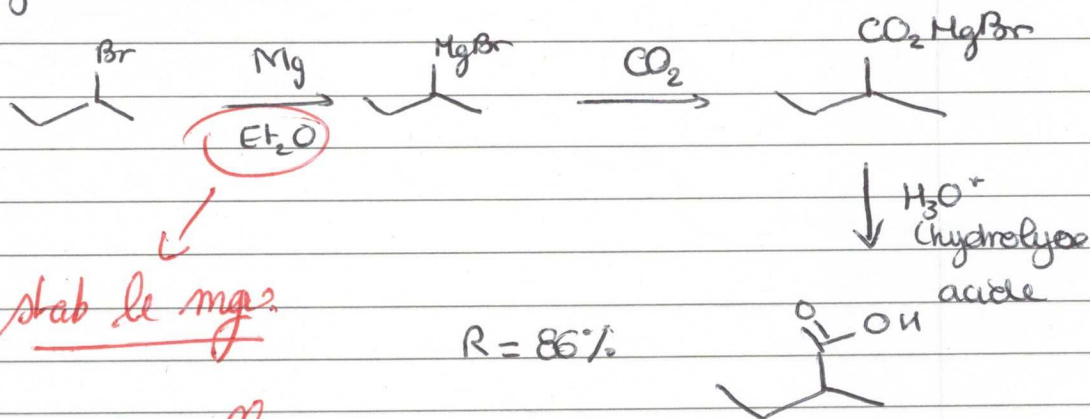
comures Mg + RX - I, Br, Cl. → exp 184 Clayden
 éther comme solvant → exp. p185 Clayden



Schema montage.

entlever ^{ds} pie requis

→ Augmenter 1 seul carbone:



stab le mgs

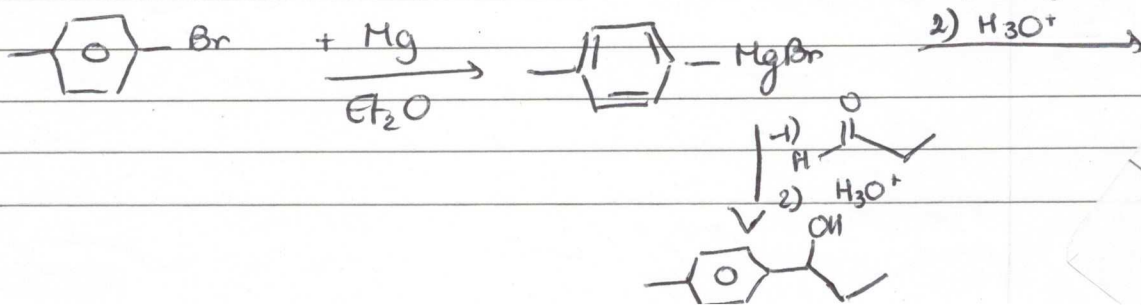
On chauffe pas

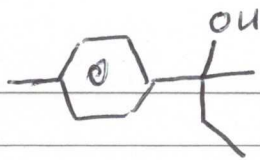
→ Augmenter de plusieurs carbones:

- aldehyde (alcool secondaire)
- cétone (alcool tertiaire)
- époxyde (alcool primaire p 5)

schéma en étoile

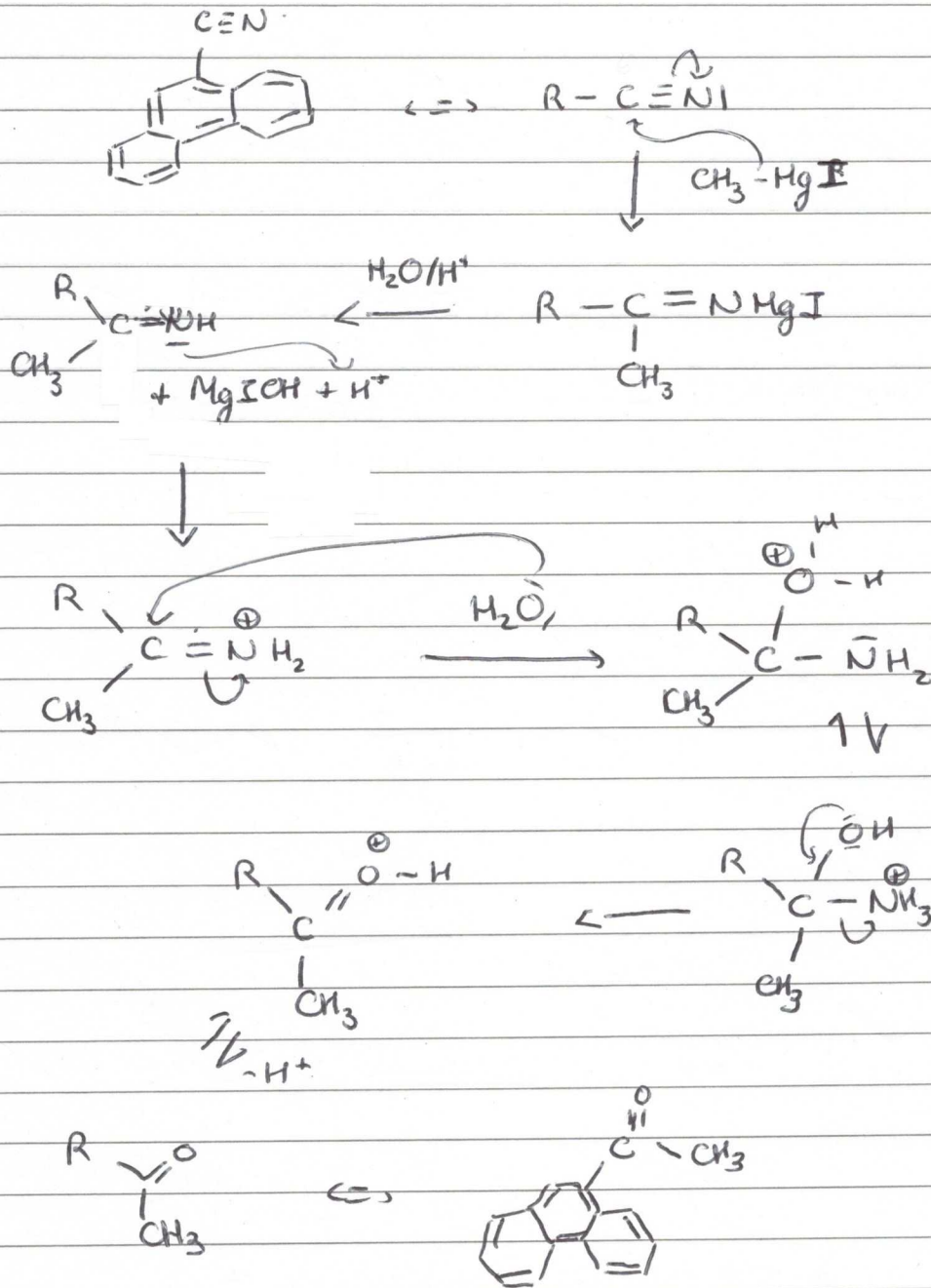
exp:





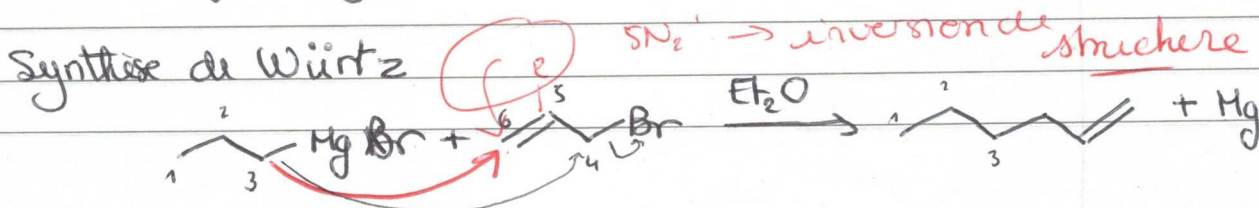
(u)

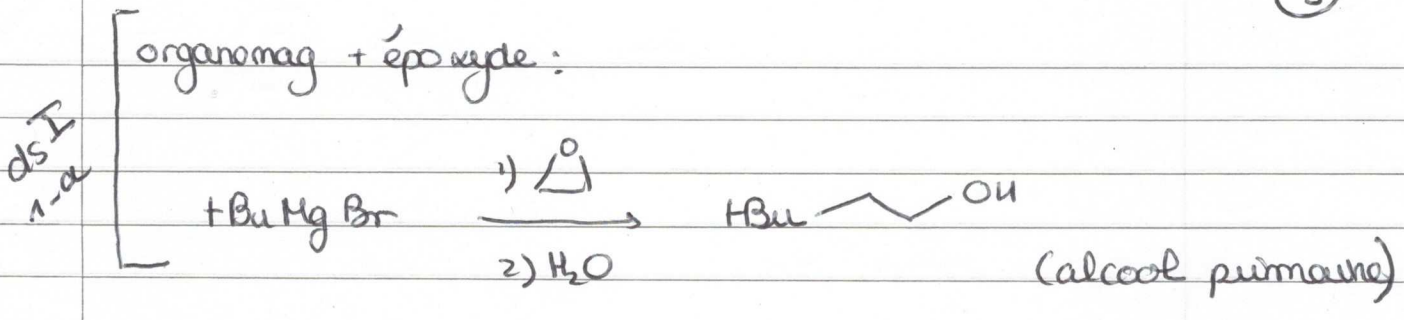
• Reaction avec un nitrile pour former une cétone



2) Substitution nucleophile.

un organomagnésien sur un dérivé halogéné :

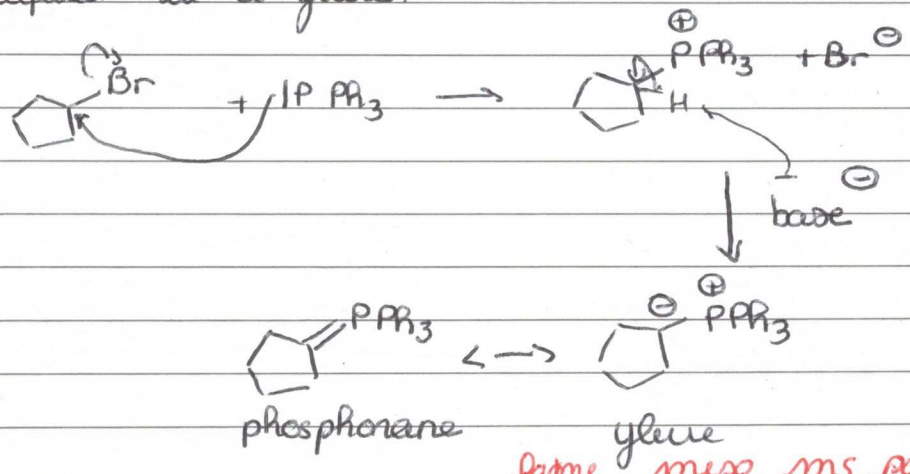




III / Création de double liaison C=C.

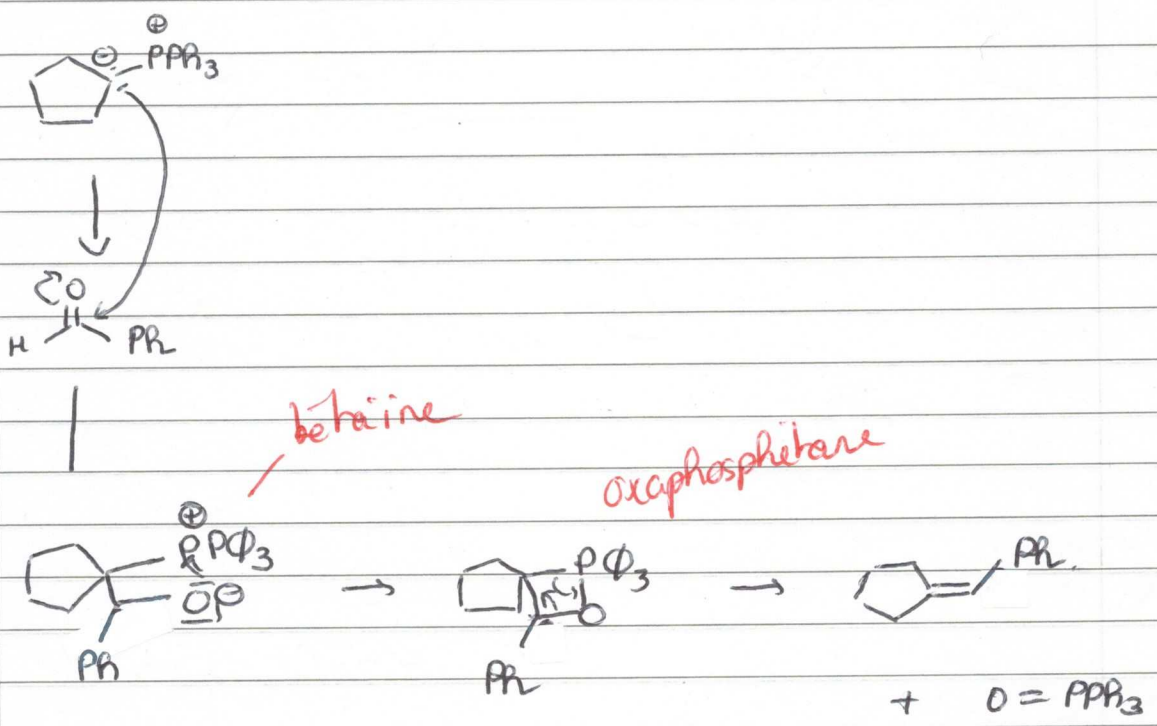
1) Wittig.

préparat° de l'ylure.



forme mais ms pas un équilibre

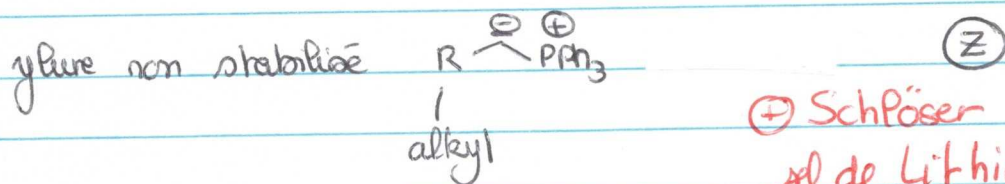
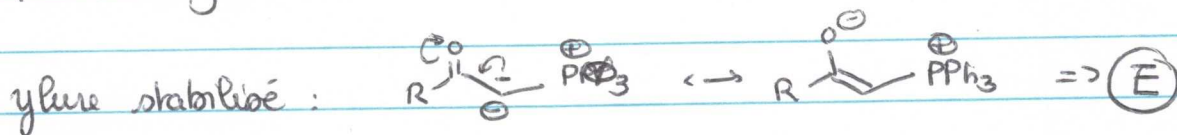
Réagit avec cétone ou aldéhyde.



moteur de la react° : création de la liaison O=P extrêmement stable.

Remarque sur la stéréosélectivité :

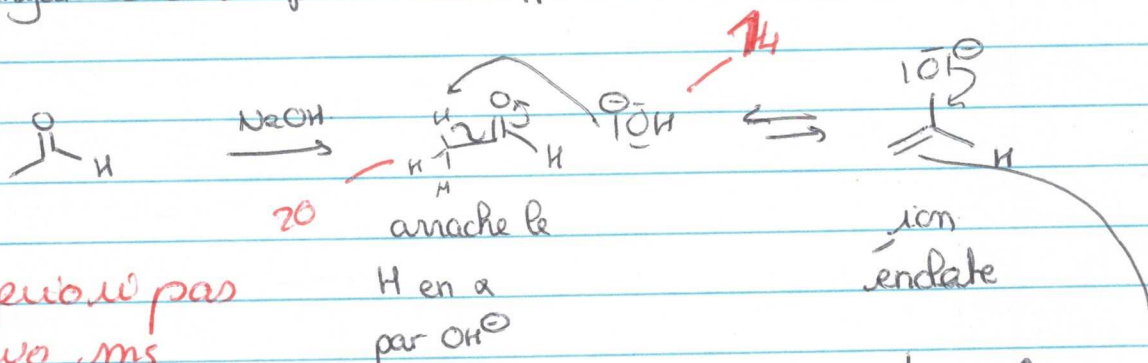
p690 clayden.



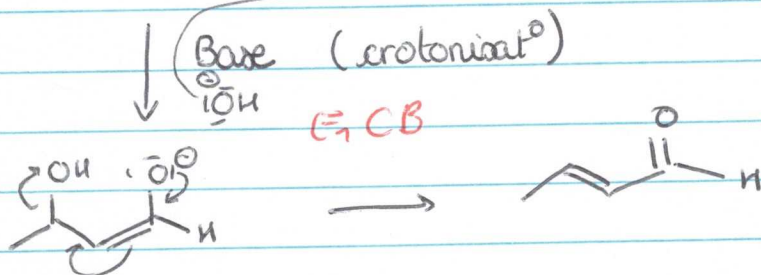
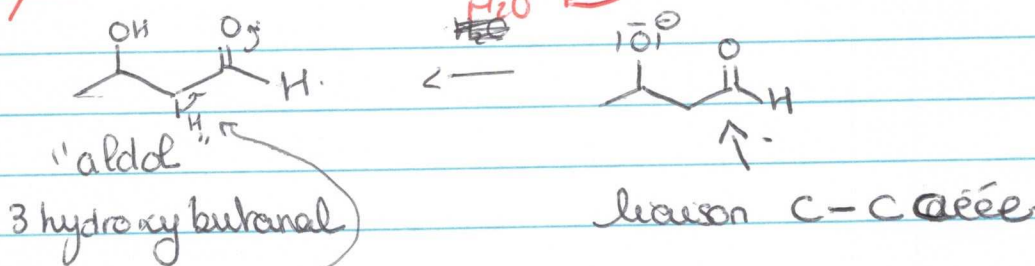
⊕ Schöser
sel de Lithium.

2) Aldolisation - Crotonisation.

aldéhyde le ⊕ simple : CC=O éthanal

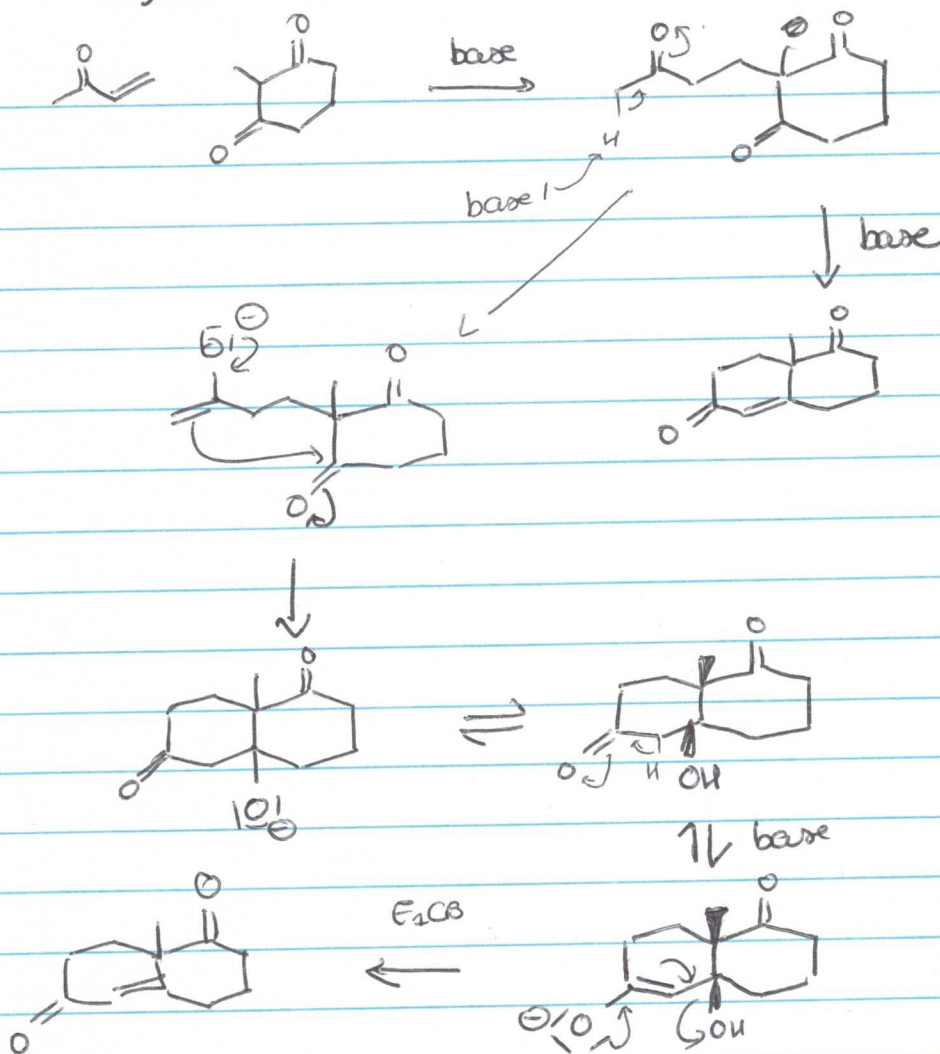


A. pu être pas
favorable
croto ou excès
de potasse qui déplace
l'éq



comment cycliser ? aldolisation intramoléculaire
ou annélation de Robinson

IV) Cyclisation
 1) Anneleation de Robinson



2) Diels Alder

→ Partie stéréosélectivité OF.

synthèse malonique + Knoevenagel

SEAr

Pinacole (Clayden) radicalaire

utilisé métaux de transition (radicalaire)

Refaire plein

I radicalaire - polym

II ionique → organometal
 enolate

III SEAr
 IV) réaction concertée Diels Alder
 Métaux de transition