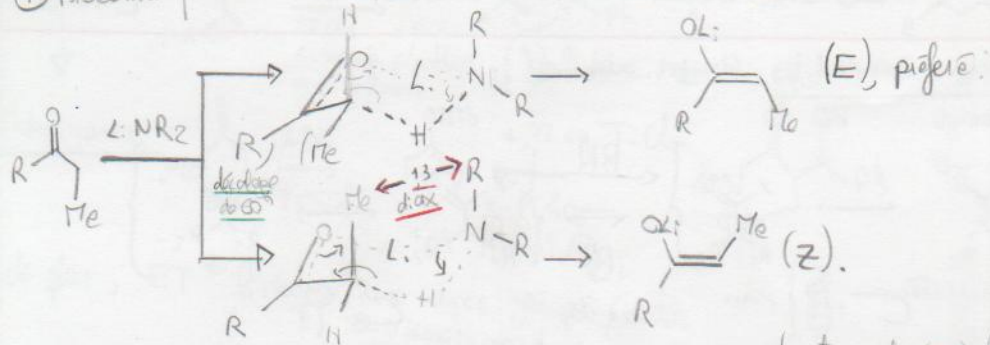
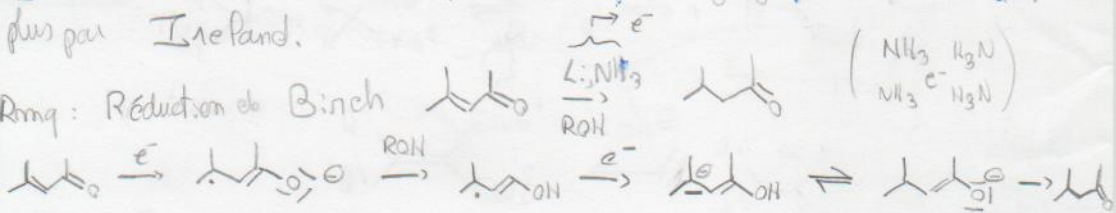


⊕ Problématique c: s tions Z/E: de nouveau, modél d' Ireland:



plus la base est encombrée, plus la réaction est sélective de (E) (Δ_{conv} on OL:)

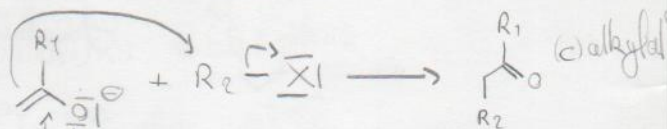
Δ HMPA ou autre dissociant permet de casser les agrégats lithiums: on ne peut plus pas Ireland.



III / Réactivité des enolates et application aux synthèses asymétriques

enolates = nucléophiles doubles: C et O réactivités.

alkylation: 1 formal enolate
2 SN₂



impossible avec RX^{III} favorisé pour RX^{I} :
 \exists (O) alkylation $\text{R-C(O)O}^- + \text{R}'\text{-X} \rightarrow \text{R-C(O)OR}' + \text{X}^-$ (O alkylation)

solvant polaire aprotique
 métaux chalcogènes
 enolate dissocié $-\text{O}^- \dots \text{Li}^+$
 solvant apolaire-protique \oplus non dissociant
 (1:1 dans THF...)
 enolate = $-\text{OL}^-$

HMPA \rightsquigarrow $\gamma\text{-P-N}$ TRÈS dissociant \rightarrow non O^- dissociable et cation Li^+ (O-alky).
 tBu-OH \rightsquigarrow N^-P^+ dissociable p/ Li.

Plan HSAB et diag. CT:

(O)	(C)
hard LG	soft LG
early TS	late TS

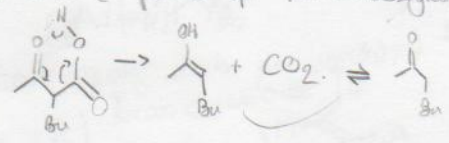
effs BV

le plus grand: CT carb \Rightarrow (c) alky.

donate e^- max: max sur O.

CT charge \Rightarrow (O)-alky.

Réag: synthèse maloniq \rightarrow RCOH et CO₂ formés (p/ B-décarboxylation).
ceteester \rightarrow Δ

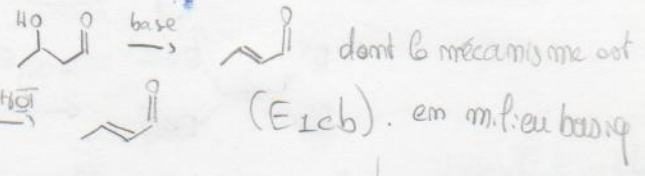


fusion alkyli p/ b: omolate

enols peuvent être active et par catalyse acide

cetomisation: E1cb en milieu basique, E1 en milieu acide (alcool III).

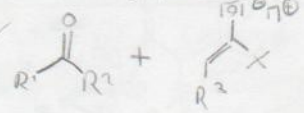
Condensation aldolique.



(en milieu acide, protonation puis carbocation)

self condensation.

Cross condensation



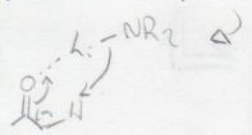
évite les combinaisons.

non enolisable.

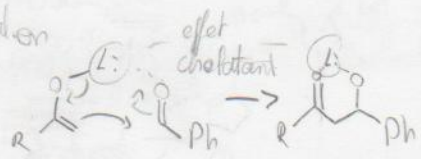
en pratq, on utilise des équivalents d'amols: enol silylés, enamino



formation des enolates \gg auto-condensation



cross-condensation

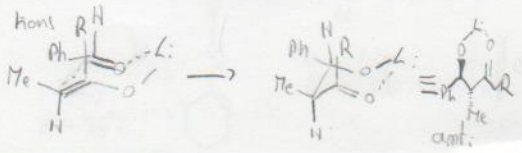
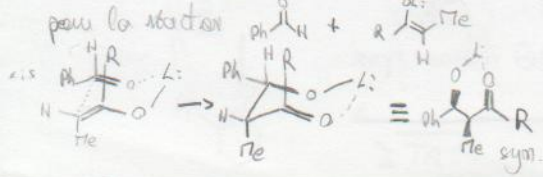


TS = cycliq = charge...

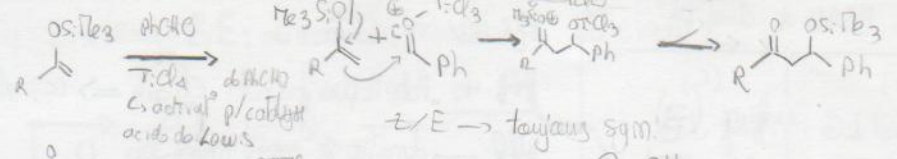
Méthode de Zimmerman-Traxler

en présence de Li:

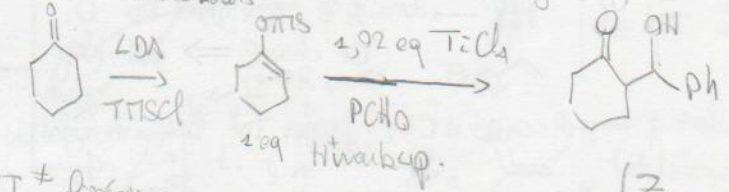
(Z) - syn
(E) - anti



enol silylés :

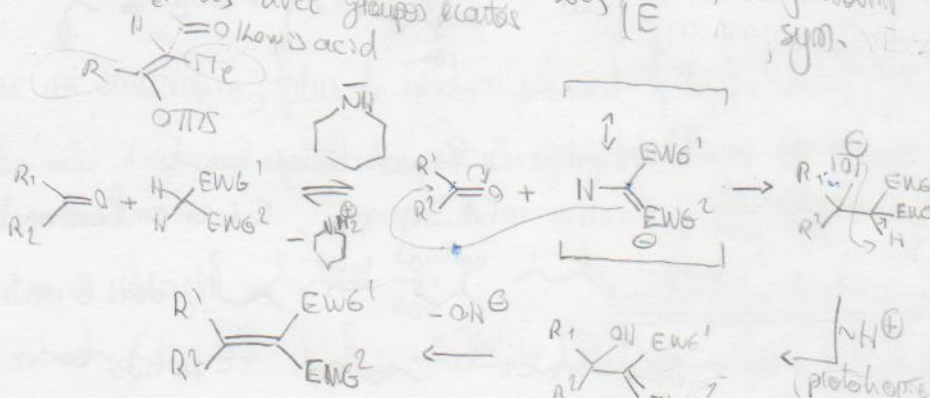


Mukaiyama :

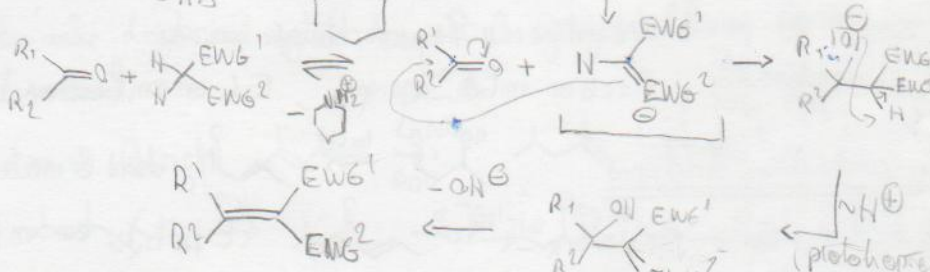


de plus, ET ≠ linéaire

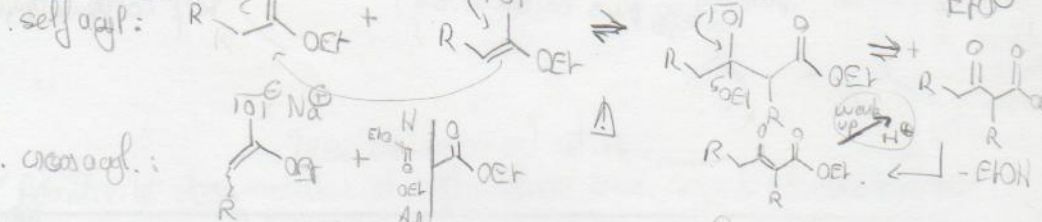
avec groupes électro attractifs \rightarrow (Z \rightarrow majoritaire, sym.)



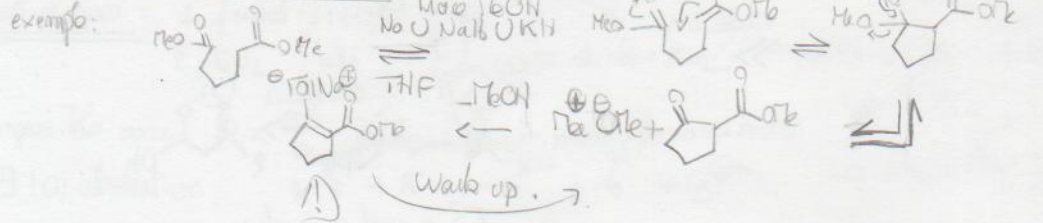
Knoevenagel



Alkylation de Claisen :



Alkylation de Dieckman (intr)



Addition de Michael

enolate + accepteur de Michael \rightarrow 1,5 dicétons