

Transposition \Rightarrow réarrangement du squelette

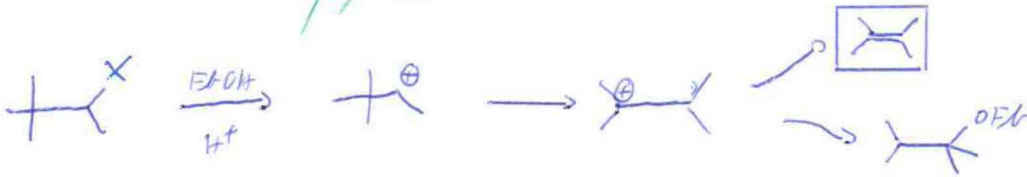
I Transpositions polaires

- Transposition de WAGNER - MEERWEIN

\hookrightarrow alcool secondaire ou tertiaire (avec allyle ou C_4)

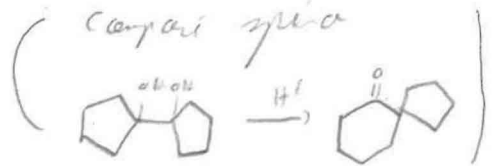
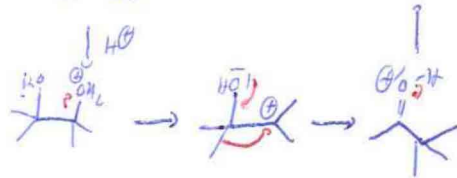
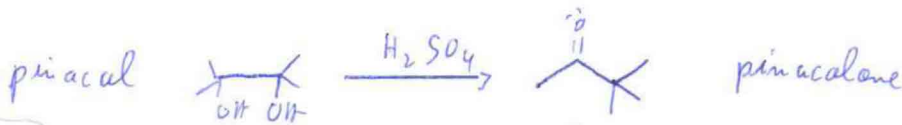
Force motrice: carbocation \oplus stable \rightarrow carbocation \oplus stable

\hookrightarrow rétention de configuration

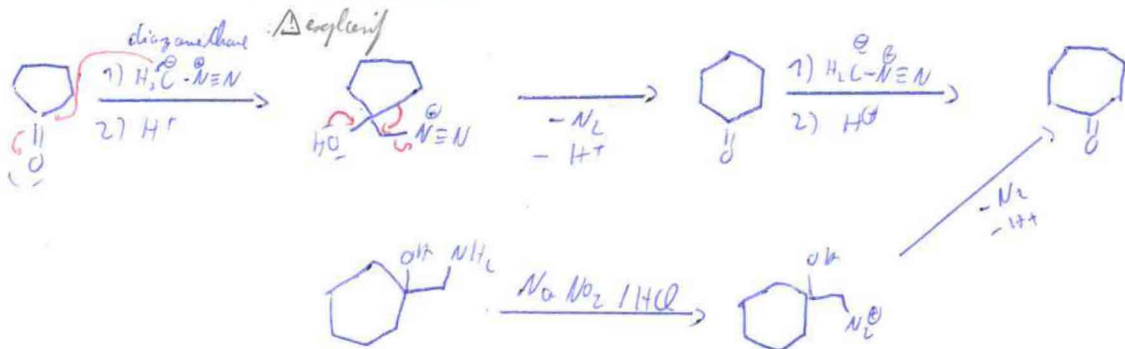


- Critère de migration: - $R-\oplus$ apte à stabiliser la charge positive
- Recouvrement favorisé (calmiers: maximum le recouvrement)

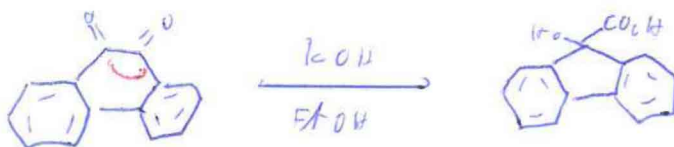
- Transposition pinacalique (appartient à WM)



- Transposition de TIFFENEAU - DEM SANOV

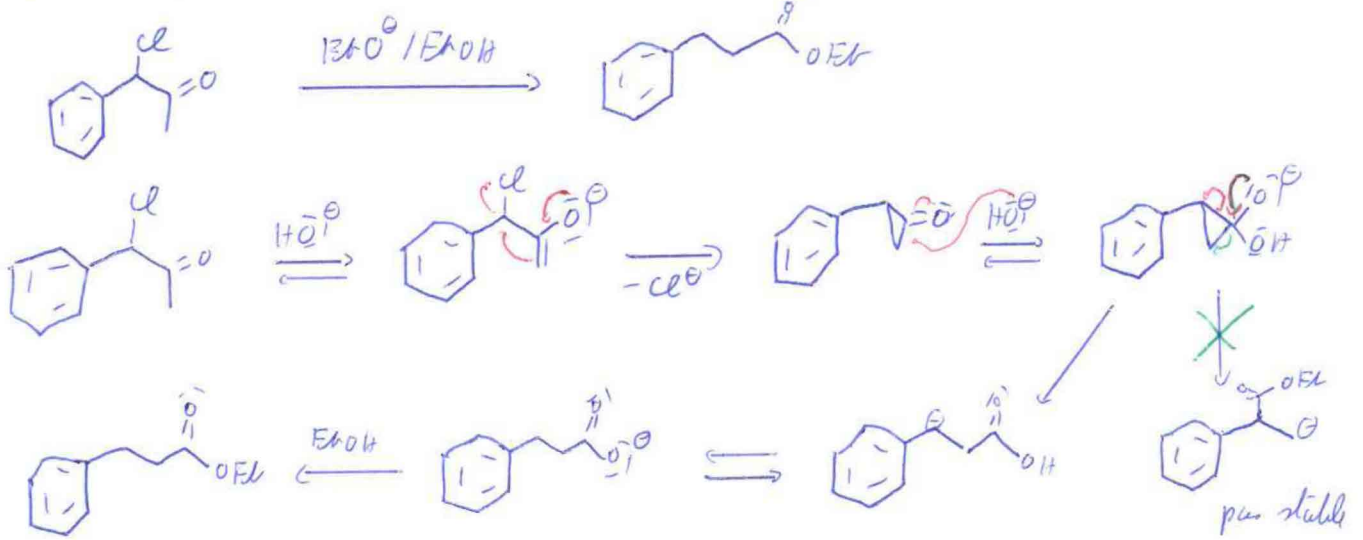


- Transposition benzylique

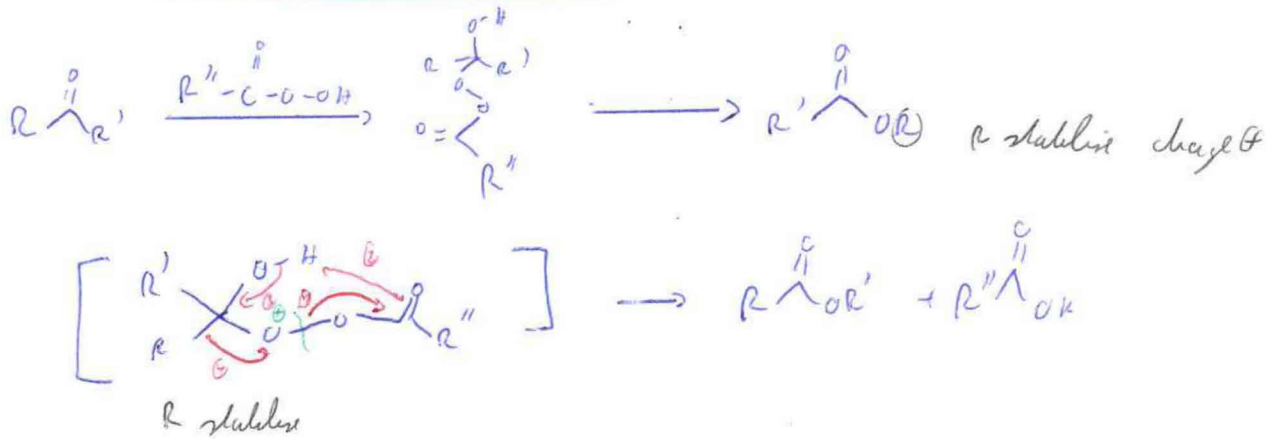


Applications limitées avec dicétones 2-méthylées

• Transformation de FAVORSKII \Rightarrow 2-halogéno cétones en milieu basique



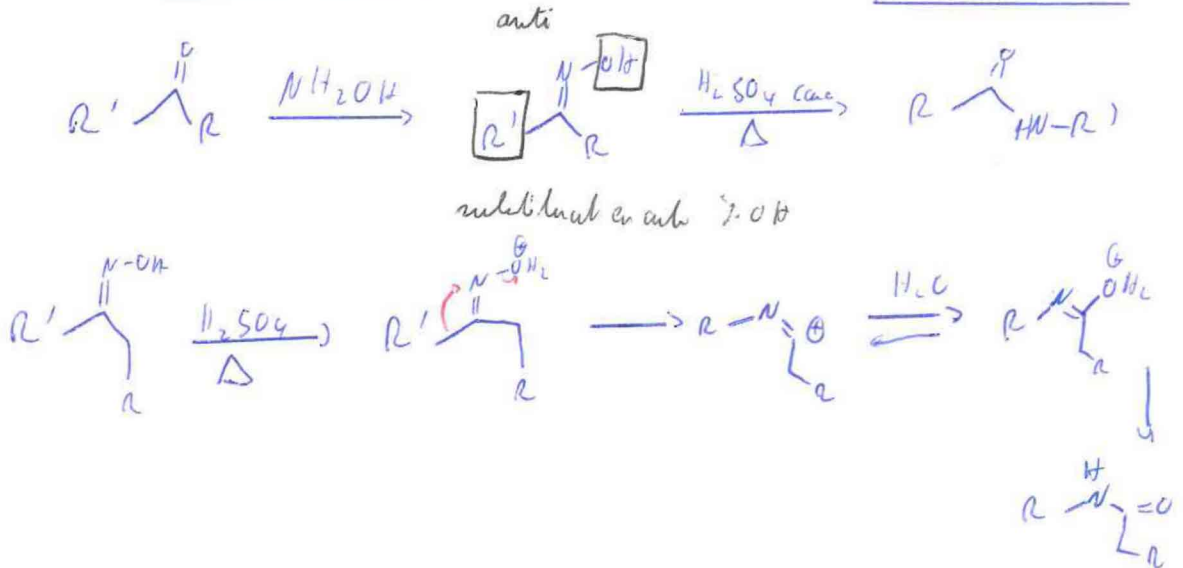
• Transformation de BAEYER-VILLIGER



La rétention de configuration

(Δ migration d'oxygène de C=C)

• Transformation de BECKMANN : \Rightarrow Cétones \Rightarrow oxime \Rightarrow acide



Application : synthèse industrielle des caprolactams (peausseur Nylon-6)
à partir de l'anneau du cyclohexane

II Transposition sigmatropes \Rightarrow Orbitales paires

\Rightarrow sans intermédiaire radicalaire, s'opère en paliers

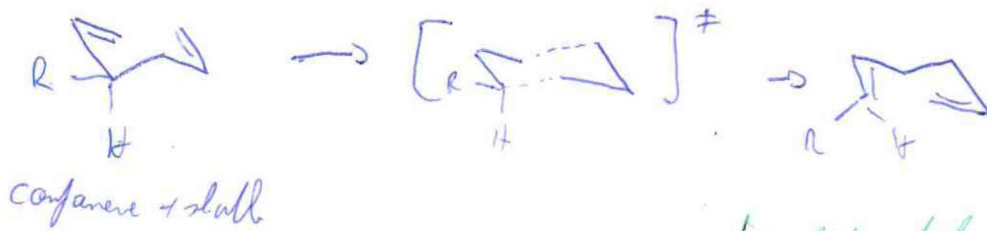
Dozo \hookrightarrow E Réactions périodiques

Transposition de COPE

[3,3] \Rightarrow ET à 6 centres



- Réorganisation concertée d' σ (réactions réversibles)

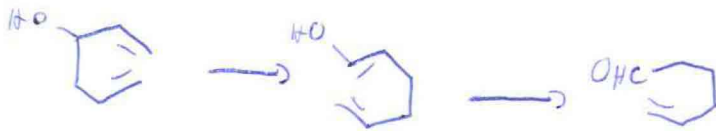


conformation + stable

élut choisie

transfert total de la chiralité

Transposition d'allyl-COPE \Rightarrow diens 1,5 possédant 1 alcool en p3



Élution d'énol

déplacement contrôlé = force motrice

Transposition anionique d'allyl-COPE \Rightarrow org. large avec alcool \rightarrow alcoolat

\cdot O^- affaiblit C-C qui se rompt + focalise

$K^+ > Na^+ > Li^+$

en éthers courants

Température de Claisen \Rightarrow réarrangement \rightarrow dernier carbonyl



\rightarrow $C=O$ ~ Force nature

ET Chaine (// COPE)

Les cas des oxydes allyliques de phénols :

