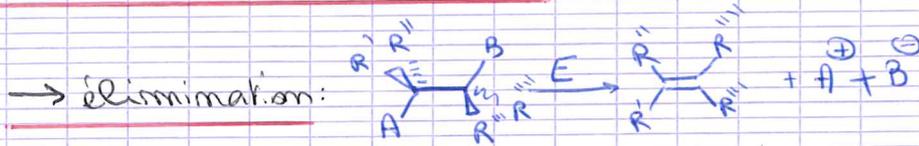


# Synthèse 5

## C=C bonds through Wittig-related reactions

### I Formes des liaisons C=C?

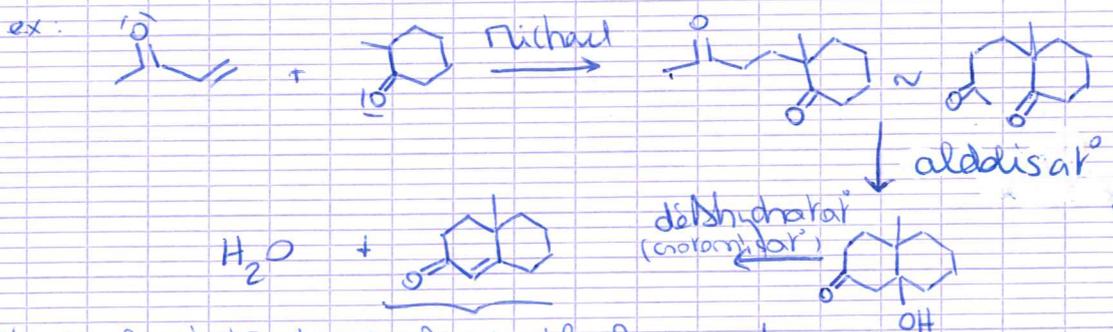


↳ ionique, péniocycliq, radicalaire ex:

↳ peu stéréosélectif

### → Annélation de Robinson

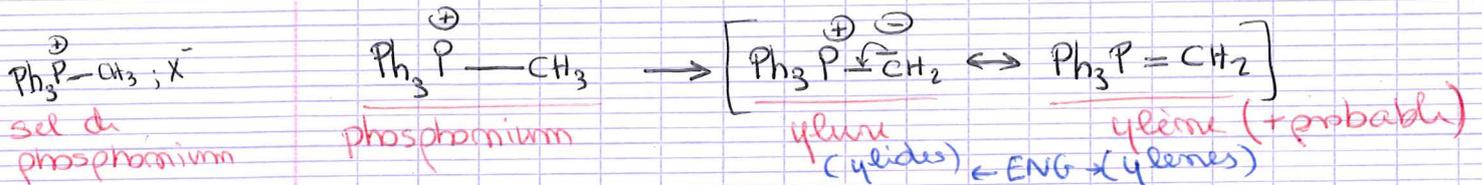
↳ addition de Michael + condensat° aldolique intram



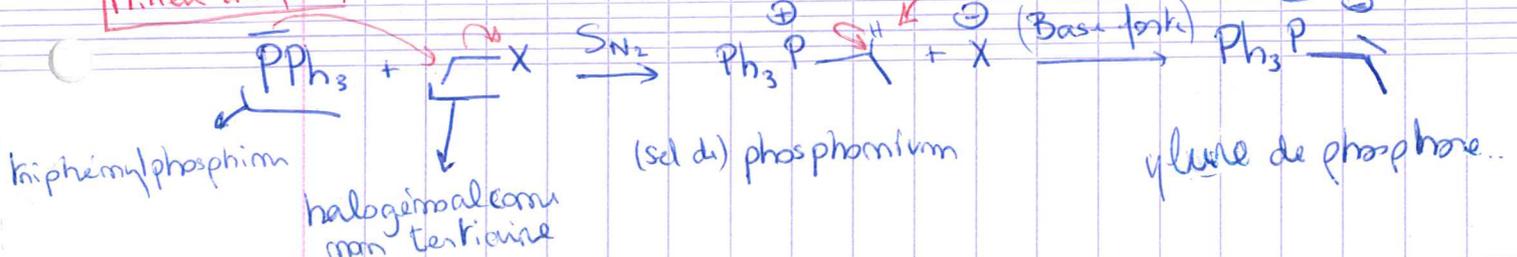
Stéréosélectivité cis de la double liaison!  
(obligé, on est dans un cycle).

Du coup c'est une stratégie pour faire la stéréochimie cis travailler sur un cycle

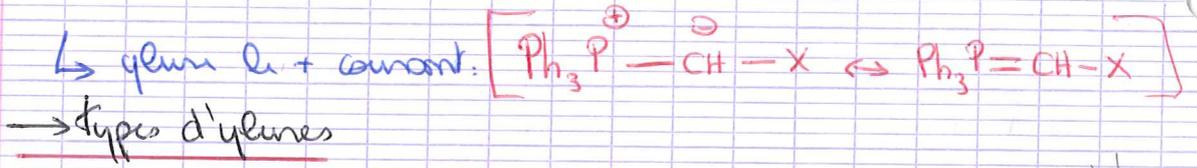
### II Les ylures de phosphore



### Préparat° de l'ylure (in situ)



↳ Rmq: on peut aussi former des ylures de soufre ( / d'arsenic ) à partir de sulfonium ( / d'arsonium )



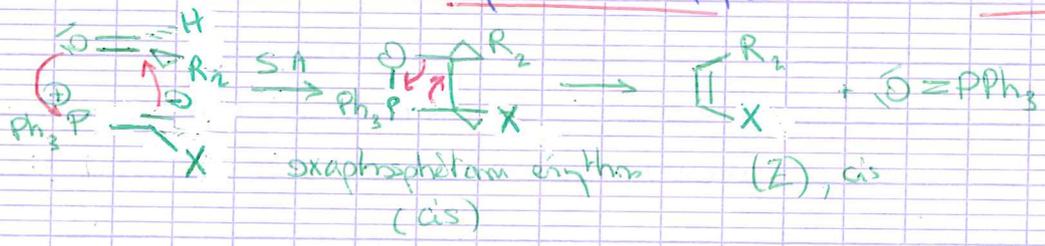
\* Nom stabilisé

(ne suffisent pas à stabiliser l'ylure)  
 ex: Halogénures!

↳ X donneur, ne stabilise pas le carbanion ex: alkyl

↳ préparés in situ avec n-BuLi, KOtBu, NaNH<sub>2</sub>

↳ Mécanisme supra-antona, stéréosélectivité cis (Z)



\* Semi-stabilisés

↳ X stabilise un peu ex: Aryl (aromatique)

↳ préparé in situ avec NaOEt ou NaOH

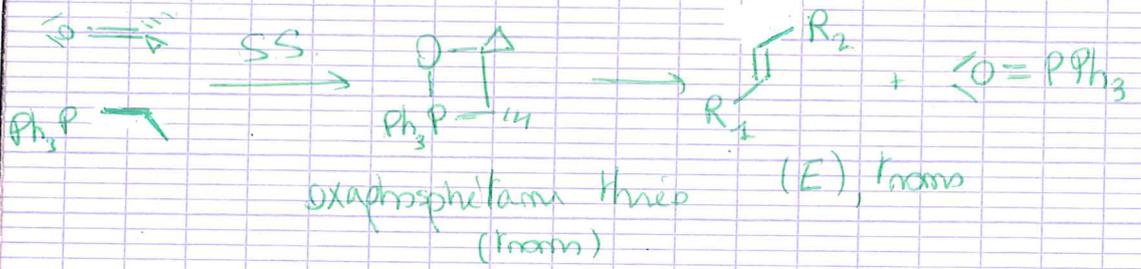
↳ Mélange des 2 mécanismes, mélange cis/trans

\* Stabilisés

↳ X Mésoforme attracteur, stabilise bien le carbanion

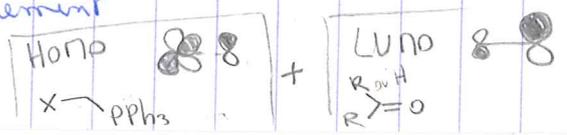
↳ peut être stocké. préparé avec NaOH

↳ Mécanisme supra/supra, stéréosélectivité trans (E)



Rmq importante: Les règles de Woodward-Hoffmann prédisent une approche supra-antona (cycloaddition [2+2] = 4m e ⇒ SupraA)

MAIS approche supra-supra pas exclue car orbitales d du phosphore autorise un recouvrement

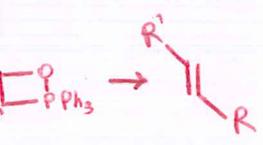


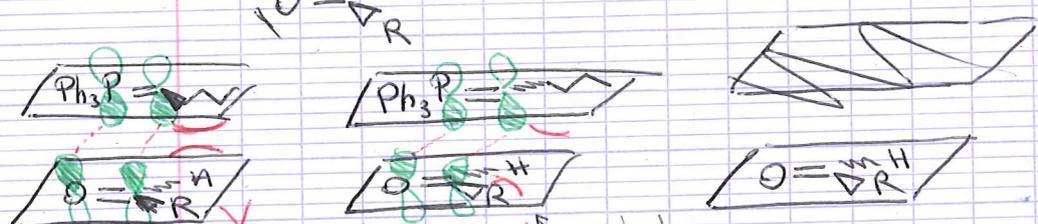
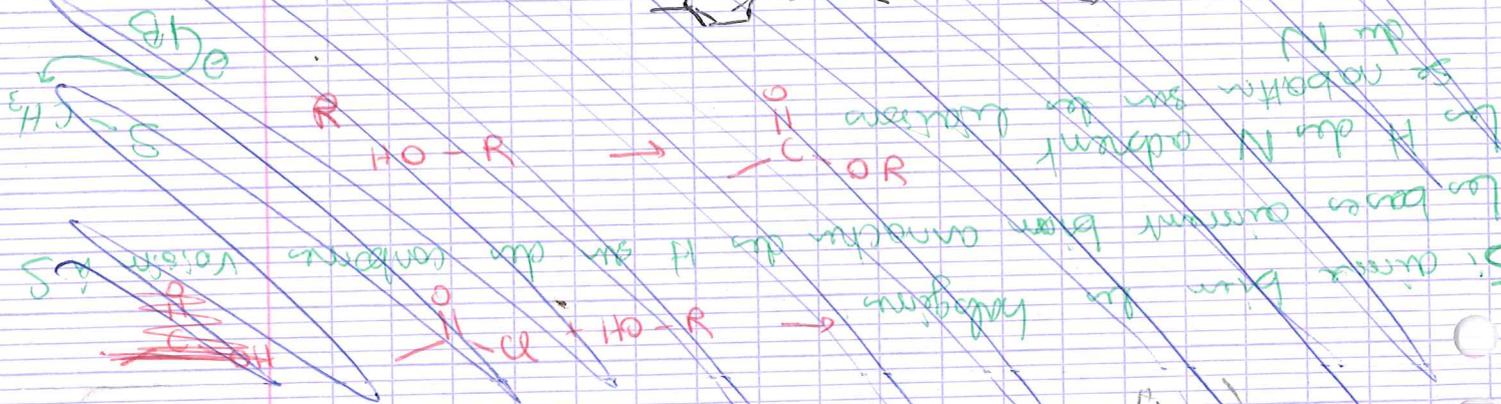
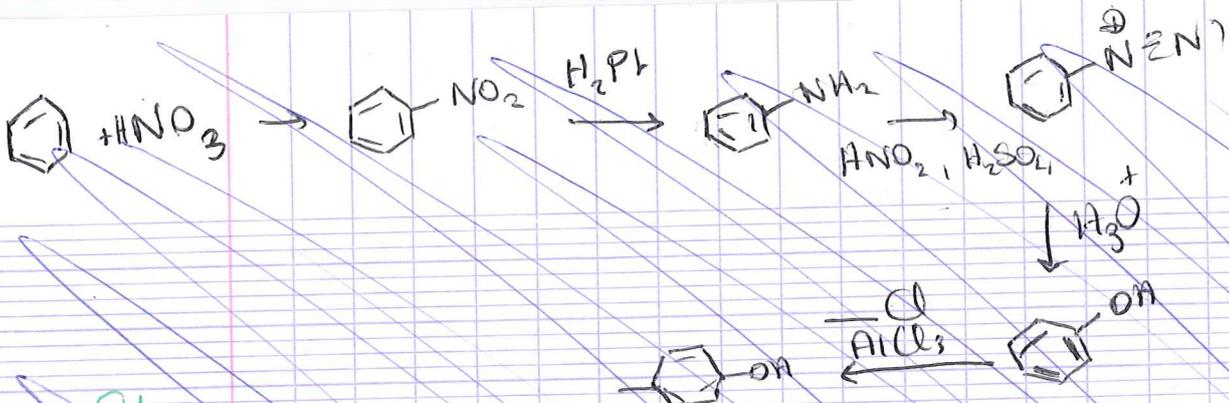
Stabilisé

supra-supra

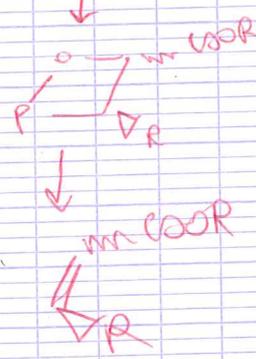
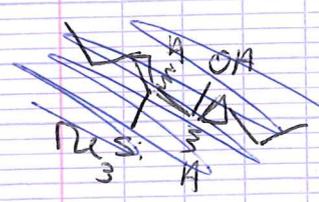
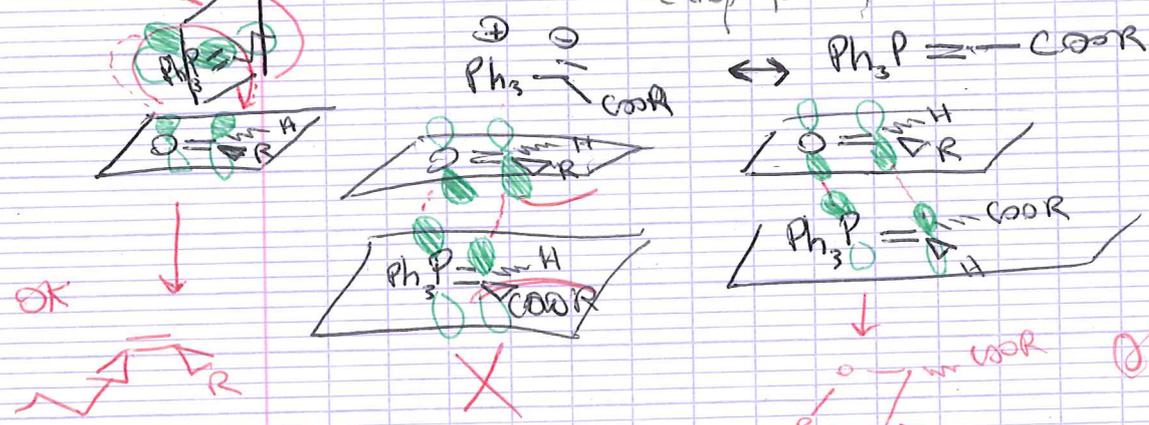
produit trans (E)

trans

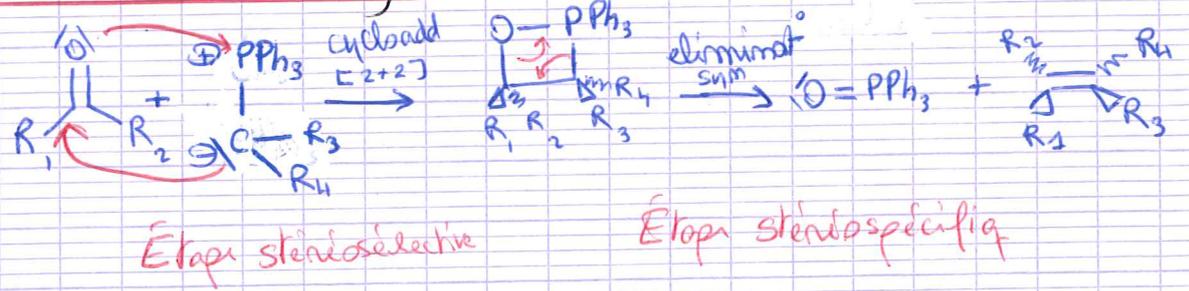




alkyle = trop forte densite e



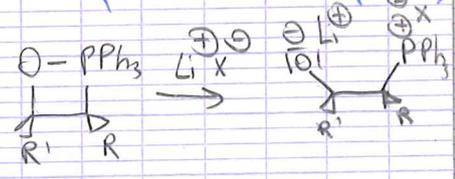
### III La réact° du Wittig



YLURES NON STABILISÉS

#### \* Effet de sel (Li)

Dans le cas d'ylures non stabilisés, la présence de sel de Li (par ajout de base pour former l'ylure in-situ par ex) → surention de l'oxaphosphétane



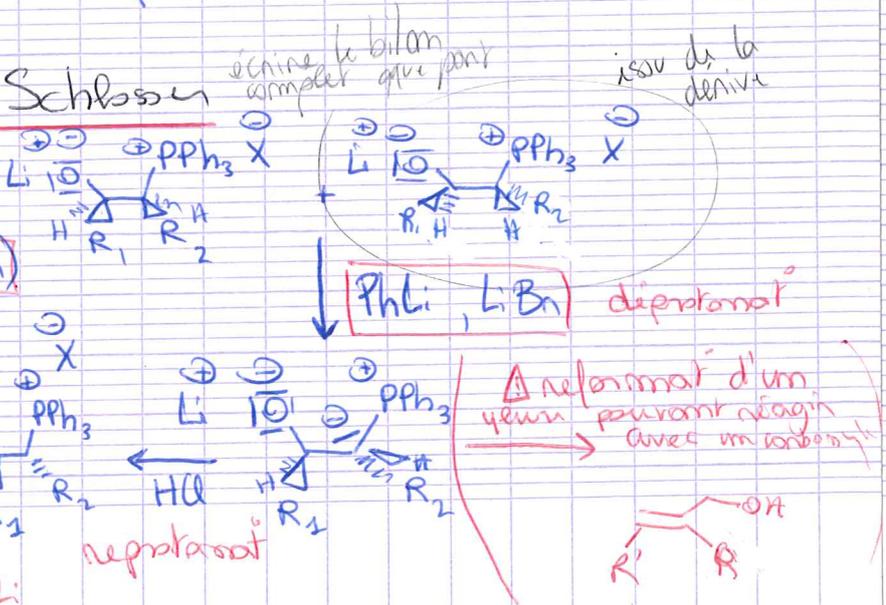
→ formation de l'oxaphosphétane cis réversible, et l'une constante d'équilibre de formation du prod trans non nul (+ la formation du trans oxaph. est irréversible)

⇒ Stéréosélectivité cis, mais ∃ **dérive stéréochimique** en présence de Li (80% cis 20% trans)

→ Soit en travail sous Li (base: NaNH<sub>2</sub>, KOtBu...)  
 → Soit en entier parti:

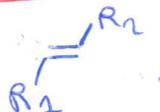
#### \* Modifier de Schlosser

→ formation de (à partir de **PhLi, LiBr**)



2<sup>eq</sup> de LiBr sont nécessaires

100% trans!



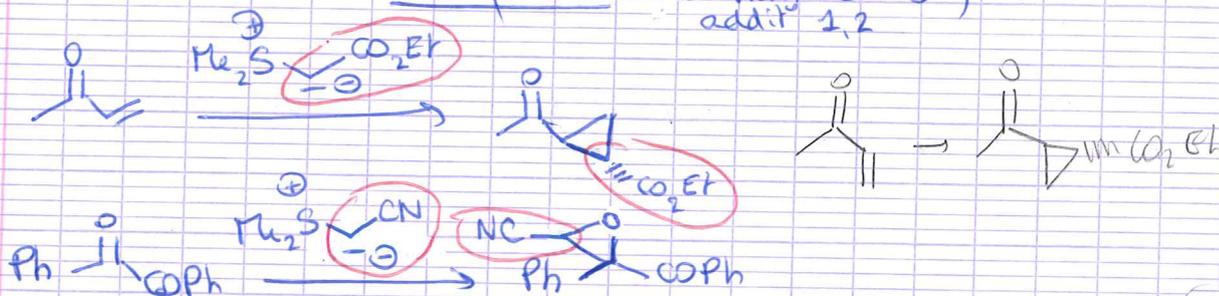
\* Stabilisés X = CN, COR, CO<sub>2</sub>R

↳ Base NaOH

↳ Réagit en addit 1,4 (époxyde double)

raison C=C s'il y en a! (sym addit 1,2)

produit 1,4 favorisé



### V La Réaction de Peterson

\* Les Isostères

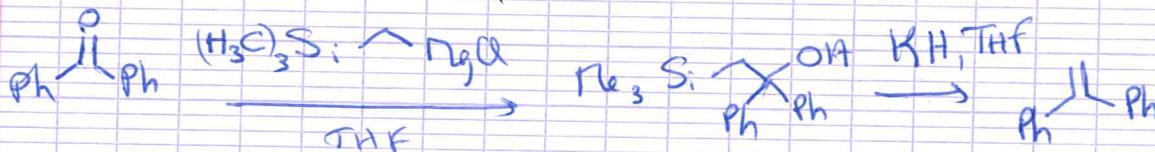
Groupes ayant la même valence et les mêmes propriétés de nucléophile / électrophile

↳ SiMe<sub>3</sub> est un isostère de H

⇒ SiMe<sub>3</sub> peut être attaqué par des nucléophiles

~ H qui peut être attaqué par des bases

\* La réaction historique



↳ "déshydratation" mais sélective!

élimination de SiMe<sub>3</sub> (milieu basique) ⇒ (E)

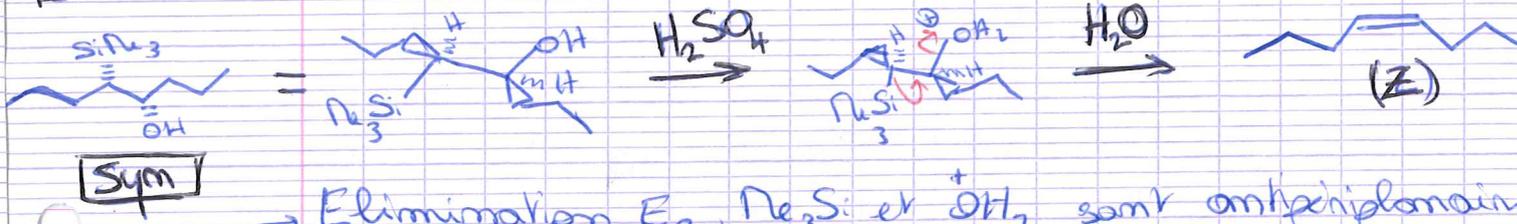
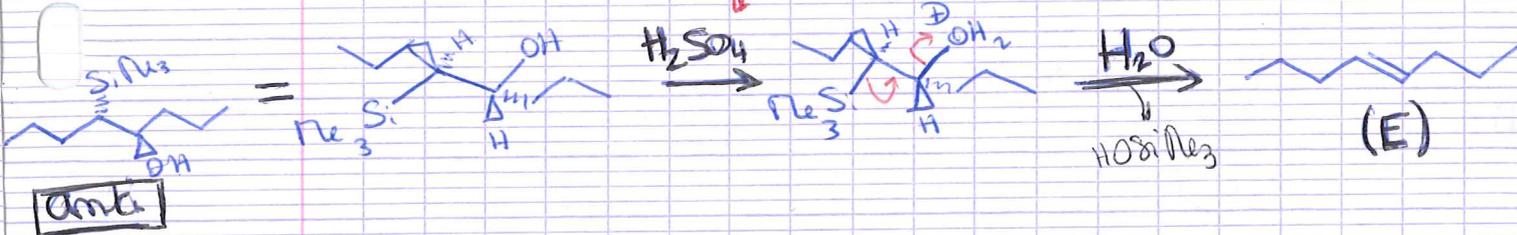
élimination de OH (milieu acide) ⇒ (Z)

	Milieu Basique	Milieu Acide
Sym	(E)	(Z)
anti	(Z)	(E)

milieu basique anti ⇒ (E)  
 milieu Acide anti ⇒ (E)  
 AZ E

\* Milieu acide

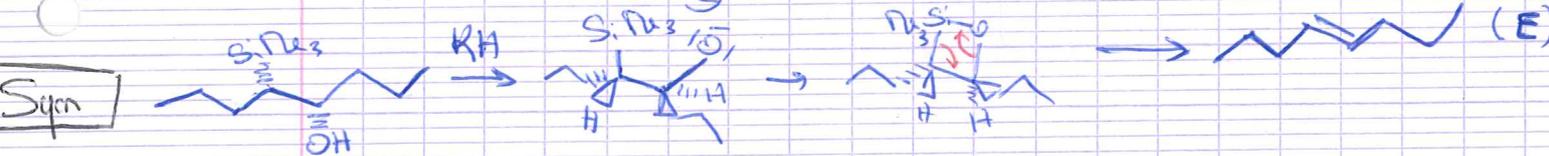
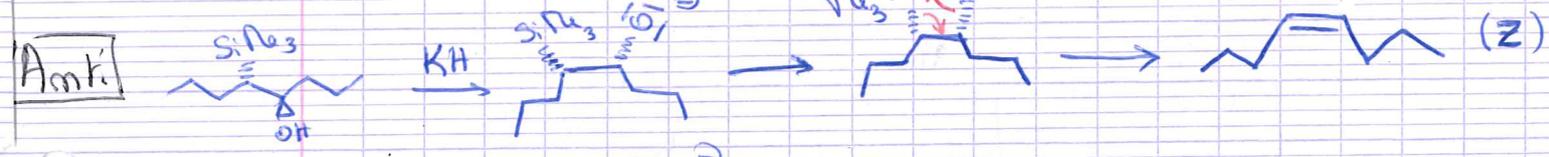
Acide peut être un acide de Lewis



→ Elimination E<sub>2</sub>, Ne<sub>3</sub>Si et OH<sub>2</sub><sup>+</sup> sont anti-periplanaires  
 → 100% stéréosélective

→ Anti élimination<sup>o</sup> (Ne<sub>3</sub>Si et OH<sub>2</sub><sup>+</sup> portent de part et d'autre de la future double liaison)

\* Milieu basique



→ 2 step élimination

→ intermédiaire (= oxaphosphorane) cycle à 4 C

→ élimination<sup>o</sup> = [2+2] cycloversion

→ sym élimination

VI Orlélimation de Julia

\* Bilan général

