

Olefination

ylure = deux charges opposées sur deux atomes adjacents.

Olefination = formation d'une liaison σ C-C et π C=C au cours de la même réaction.

interact intramoléculaire
(plus dispo pour en faire d'autres)

diastéréoisomère ont = - des propriétés physiques \neq (Z/E)
- des propriétés biologiques \neq

Elimination = peu stéréosélective (+ de E que de Z mais pas hyper marqué)



• propriétés chimiques = époxydation de Z hyper lente, rendement pauvre

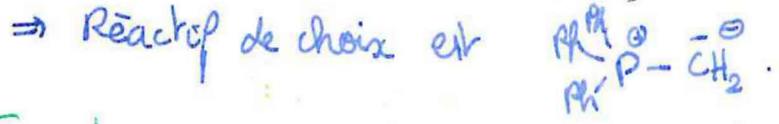
Ylures et ylènes

choix entre \neq reactifs de la forme

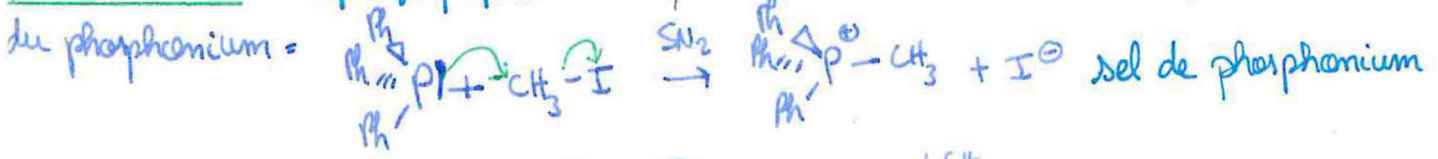
Y = N par exemple par hypervalent
P
As } effet mésomère



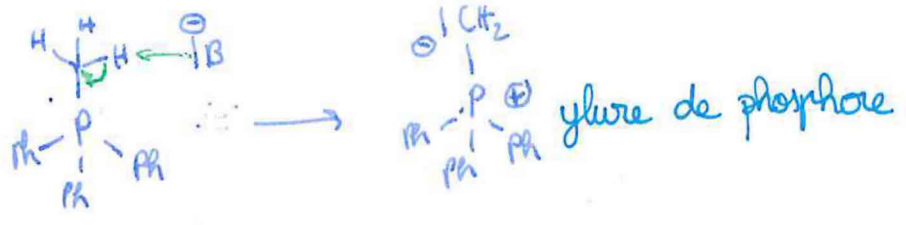
Effet inductif -I : N > P > As



Formation =



Conversion en ylure :



Stabilisation des ylures

ylures toujours préparés in situ quand il contient un substituant X qui ne stabilise pas la charge formelle négative. = ylures non stabilisés (vis $\begin{matrix} P \\ | \\ Y^+ \\ | \\ PPh_3 \end{matrix}$) pKa = 20

un substituant qui stabilise un peu = ylure semi stabilisé ($\begin{matrix} Ph \\ | \\ Ph-P-CH-X \\ | \\ Ph \end{matrix}$) ($\begin{matrix} P \\ | \\ Y^+ \\ | \\ PPh_3 \end{matrix}$) pKa = 17
préparés in situ, base relativement forte.

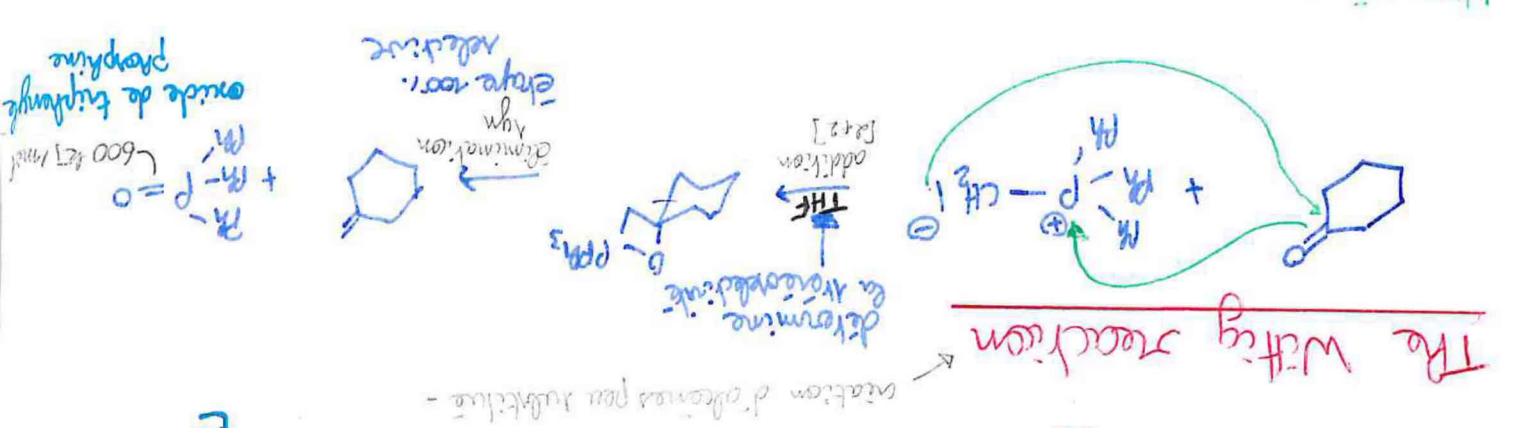
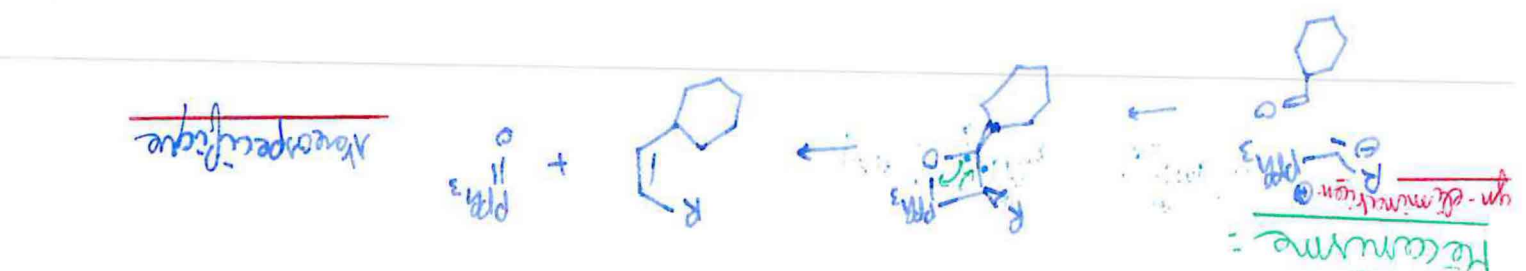
• ylures stabilisés = ont un bon groupe attracteur d'électrons, stable, pas besoin de base.

mais on peut éviter en ne mettant pas de sel (= pas de sel) car c'est le lithium qui cause la réaction (P) il doit donc être préparé avec du phosphonium selide et des bases contreioniques comme NaNH_2 , KO^tBu , KHMDS .

avec les orbitales d du propyne avec une approche syn-periplanar on a un stéréosélectivité: on ne peut pas avoir un Wood-Hoff à l'inverse en E inévitablement on présente de la stéréosélectivité.

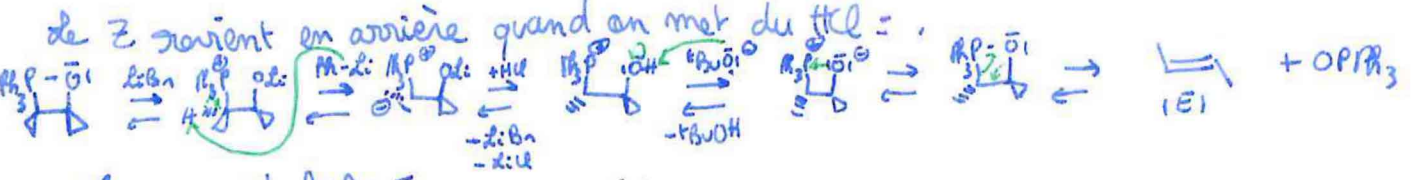
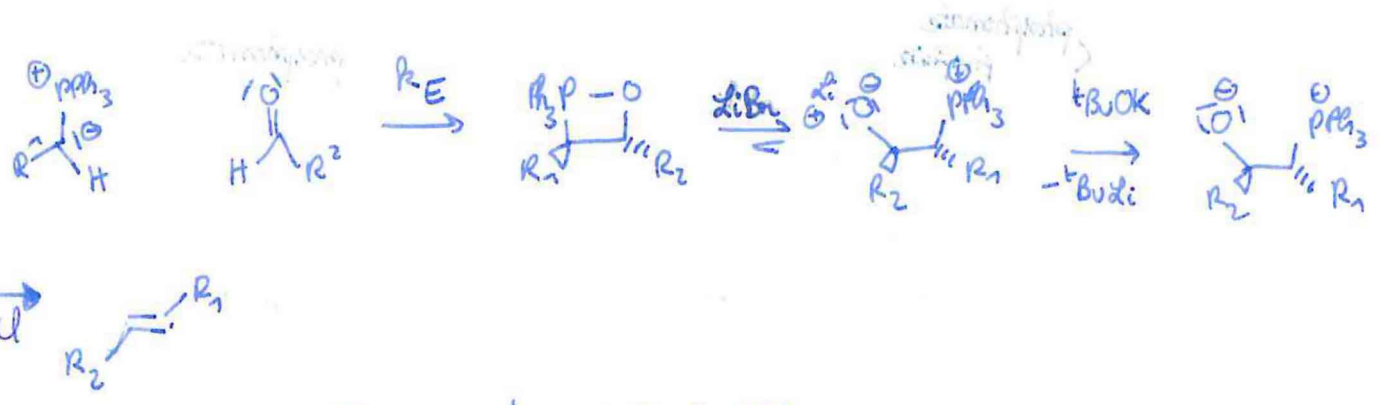
- groupes non halogénés = stéréosélectivité en Z.
 Dans les fait =
 [2+2] → supra-antara. (théorique)
 groupe carbonyle.
 Stéréosélectivité quand le C de l'alkyne porte 2 substituants ≠ omis & P et possible pour la

sous contrôle orbitalaire et stérique. état de transition précis. **Contrôle cinétique**
 cydoaddition



Préparé	Environnement	Base	Préférence	Stéréosélectivité	Configuration	Geométrie
non halogénés	in alk	m-BuOLi, $\text{Na}^t\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, NaOH , NaOH	in alk	90%	Z	supra/antara
semi-halogénés	in alk	NaOH , NaOH	in alk	90%	Z	supra/antara
halogénés	avant la réaction	NaOH	avant la réaction	90%	E	supra/antara

et former la double liaison:



- ylures stabilisés (Resonance)

Approche anti parallèle (⊕ avec ⊖) donne l'isomère E.

problème lié à la réaction de Wittig:

- E facteur = facteur environnemental = $\frac{m_{prod}}{m_{dechet}}$ et Ph_3PO lié bound

- Economie d'atome:

$$AE = \frac{M_{produit}}{\sum M_{reactif}} = 25\%$$

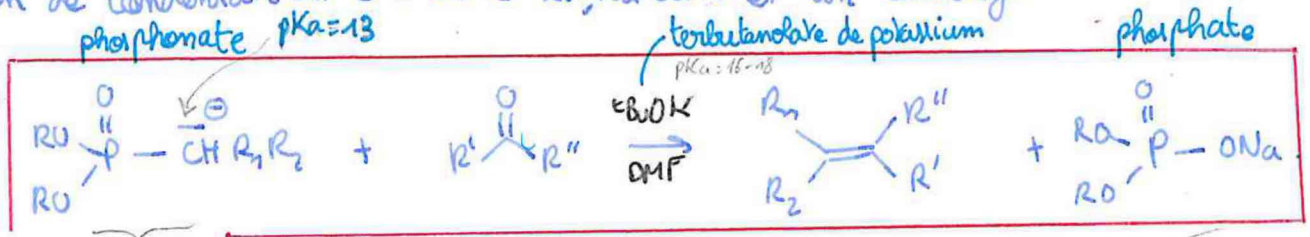
- et Ph_3PO lipophile et hydrophile → dur de X en de baranes.

→ On invente des variantes.

Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons

Amélioration du rendement mais on perd de la basicité (⇒ base ⊕ forte nécessaires)

Reaction de condensation C-C entre ^{désels de} α -carbone de phosphonate $pK_a=13$ et un carbonyle.



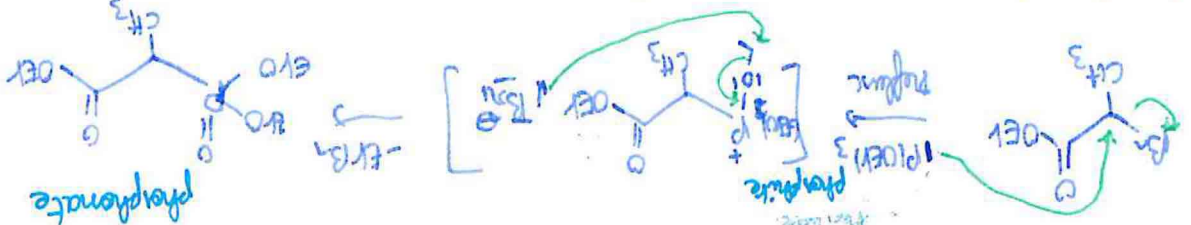
par un ylure, un carbanion stabilisé

soluble ds l'eau ⇒ facilement séparable

On produit des cétones α - β insaturées et des esters α , β -insaturés.

Formation du propylite =

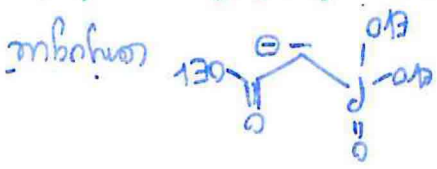
Puis déprotonation avec des bases fortes.



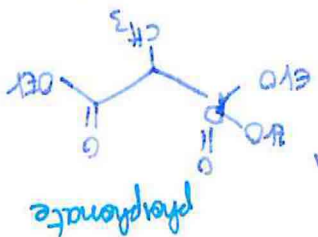
Reaction de Michaelis-Arbuzov:

↳ ordre rapide

Ennucléophile que l'ylure



↑ HO⁻



Stéréosélectivité:

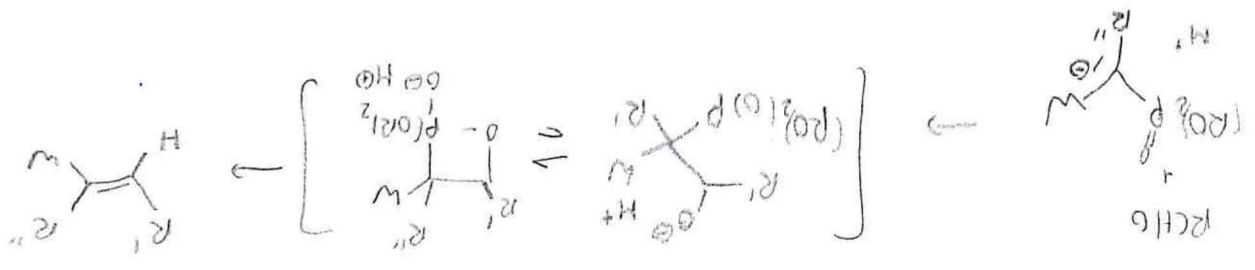
On a ⊕ de Z si = • T

• M⁺ = Li > Na > K

• l'aldéhyde est ⊕ substituée en α.

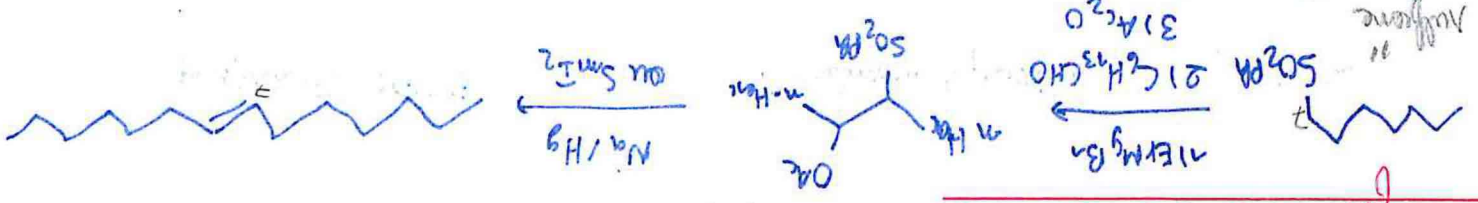
Les conditions qui augmentent la stéréosélectivité de la réaction augmentent la proportion de E.

Recapitulé =



Oxydation de Julia:

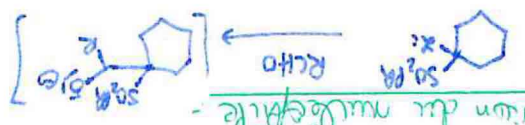
Regioselective, stereoselective.



Formation du carbanion:



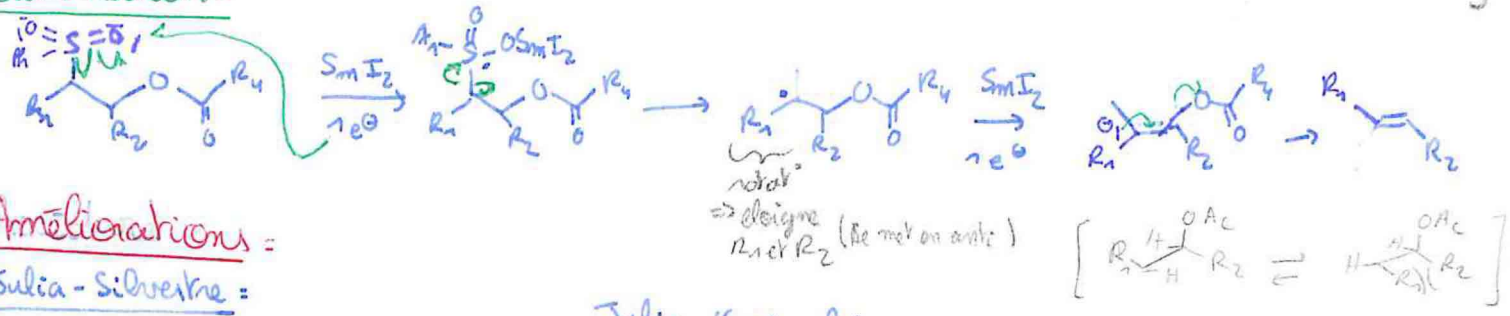
Addition du nucléophile:



Formation du groupe partant:

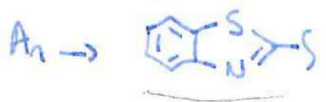


Elimination =

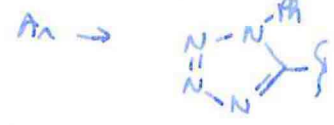


Améliorations =

Sulia-Silvestre =

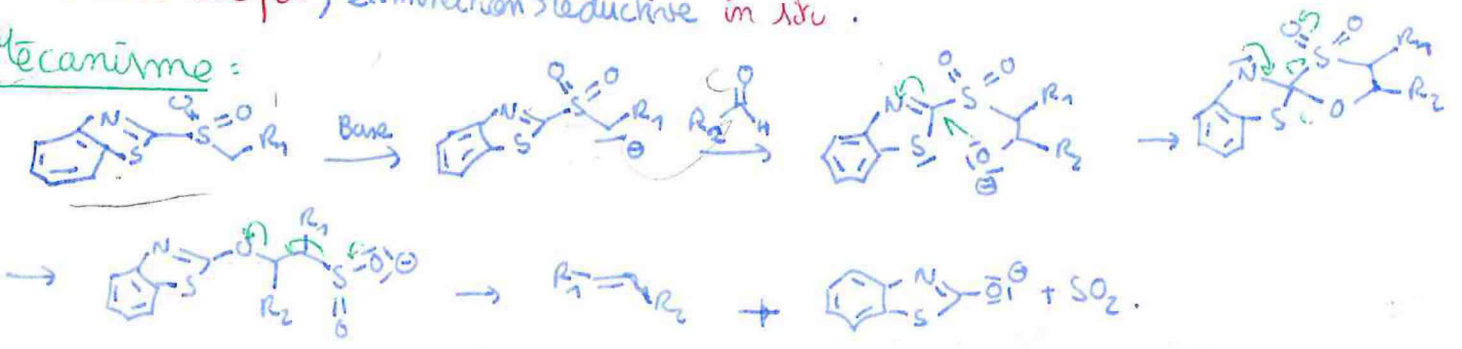


Julia-Kociemba =



Procédure one-pot, élimination réductrice in situ.

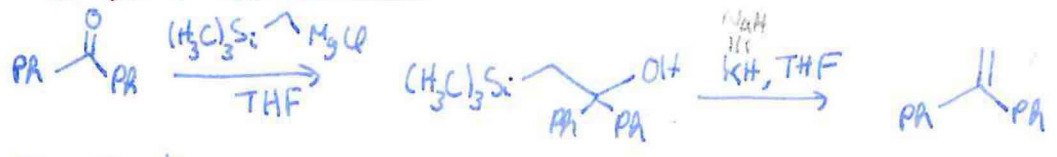
Mécanisme =



Réaction de Peterson =

fil-silice \neq orange / acide

Stereospécifique, régiosélective élimination



$\text{Me}_3\text{Si} =$ isotope du proton = groupement avec la m valence et la m électronégativité.
 $\text{Si} =$ facilement enlevable avec des nucléophiles forts. (F^- ou RO^-) \Rightarrow permet l'élimination.

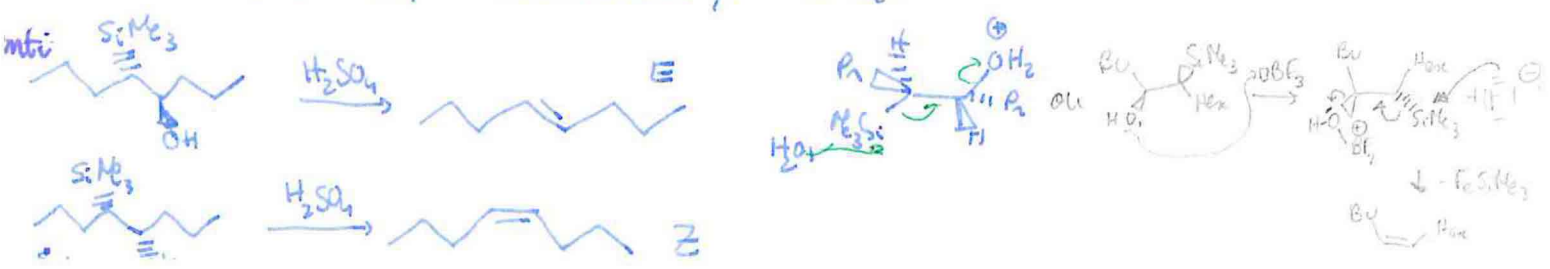
Élimination =

- $(\text{H}_3)_3\text{Si} \rightarrow \text{MgCl}$ faisable à partir de $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{Br}$.
- Élimination se fait aussi en milieu acide. Contrairement aux éliminations usuelles, elle est régiosélective à 100% \Rightarrow permet de faire des alcènes terminaux ou exocycliques.

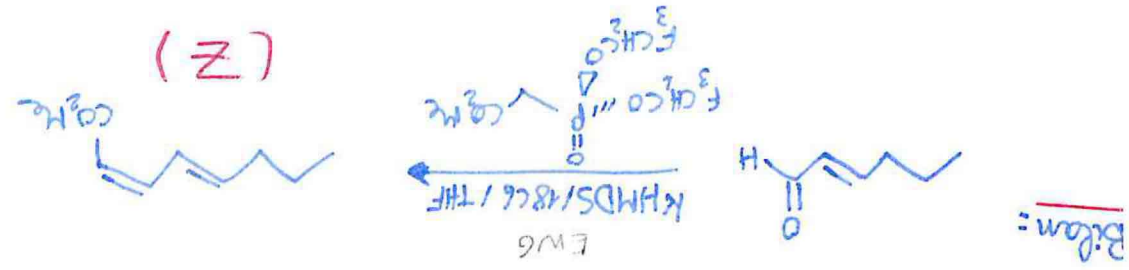
Mécanisme =

Milieu acide = l'acide peut être un acide de Lewis

- Anti-periplanaire, E_2 .
- Stereosélective à 100%, m régiosélectivité qu'une E_2 .

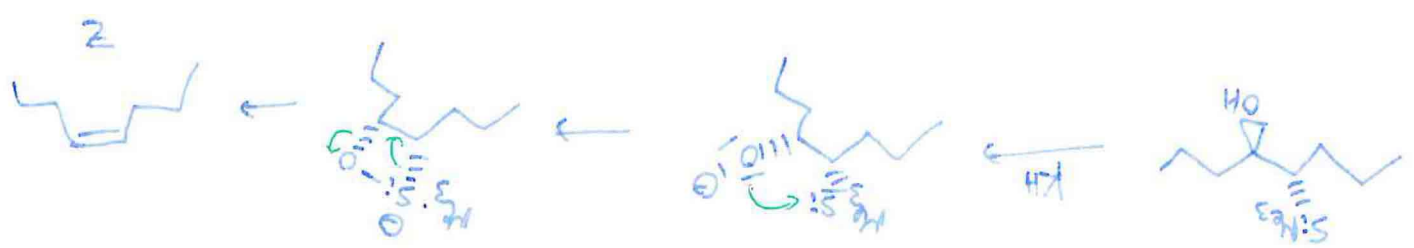


-> Pas sufficientement électrophile de l'oxy - Chaykovsky ⊕ hard
 1876 = effort couronne (cyclope et potassium)
 KHMDS = source de potassium
 Inéquivalent électrophile (ici F₃)



Réaction de Still et Gemma:
 → géométrie → couronne

Conclusion:
 On a une élimination anti: en présence d'acide et syn en présence de base.



Alcène trans =
 éliminé en 2 étapes.
 Intermédiaire = tétraédrique qui se décompose par cyclomécanisme [2+2] rétroaldol.