



RÉSONANCES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

exemples et illustrations

Pierre LASZLO



ÉCOLE POLYTECHNIQUE



Pierre LASZLO
Professeur à l'École polytechnique

21942 1/2

BL 221

RÉSONANCES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

exemples et illustrations

**ÉCOLE
POLYTECHNIQUE**



TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I	Le groupement carbonyle. Addition, addition-fragmentation	11
1.	Ames chimiques des insectes	11
2.	Activité biologique et chimique	11
3.	Charme et finance	12
4.	Fabrication du plérogas	13
5.	Accessibilité et sélectivité	14
6.	Utilisations biochimiques des bases de Schuff	15
7.	Mécanisme de la vision	18
8.	La vision des couleurs	20
9.	Purview, nouvelle manière	21
10.	Les polyamides	22
CHAPITRE II	Le groupement carbonyle. Énolation. Condensation de Michael	23
1.	Humier un enol	23
2.	Dans la mouvance des études	24
3.	Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : formaldéhyde	24
4.	Le miracle de San Genaro	25
5.	La bakelle	25
6.	Une substance naturelle à carbonyle α,β -insaturé	26
7.	Étude en rouge	27
8.	Comment le vivant améliore une basicité	29
9.	Utilisation de la réaction de Michael à des stéroïdes et stéroïdes	30
10.	Un bel effet de solvant, dans l'amination de Robinson	30
11.	Sélectivité dans l'amination de Robinson	32
12.	Application de l'amination de Robinson à la synthèse industrielle (Foussel-Uchida) de l'oxestron	33
13.	Le sacrilège des hosties ensanglantées	33
CHAPITRE III	Le groupement carbonyle. Condensation aldol	35
1.	Reconnaissance de fragments moléculaires synthétisables par réaction aldol	35
2.	Patented musicale de la réaction aldol	36
3.	Utilisations industrielles du benzène	37
4.	Une application industrielle de la réaction aldol	37
5.	Autre grande application industrielle de la réaction aldol	38
6.	Réaction aldol et grande synthèse organique	39
7.	Synthèse d'un aphrodisiaque	41
8.	Condensation aldol et résistance mécanique des ligaments	41
9.	Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : acétate de vinyloxy	42
10.	Détecteur en diamine et syndrome de Korsakow	43
11.	De l'exploration sous-marine aux biotechnologies	45
CHAPITRE IV	Quelques solutions au problème de la sélectivité (chimio, régio, stéréo)	47
1.	Mode d'action de la fumarase	47
2.	Comment on fabrique un zombie	48
3.	Un grain d'artificial (Reald Faldmann)	52
CHAPITRE V	Protection et régénération. Exemple des groupements alcool et carbonyle. Le renversement de polarité	59
1.	Déplacement nucléophile dans une molécule à carbonyle très réactif	59
2.	Le début de la synthèse du longifolice par Corey	60
3.	Protection d'un carbonyle dans une synthèse industrielle	61
4.	Mécanisme de la formation enzymatique d'actone	62
5.	L'odeur du jasmin	63
6.	Naturel / artificiel	63
7.	Synthèse de cétones cycliques par la méthode aux dihalogènes	64
CHAPITRE VI	L'activation	65
1.	Stable (Reald Hoffmann)	65
2.	Explosifs nitrés	72
3.	Désactivation de l'état initial : catalyse par transfert de phase	73
4.	La bioluminescence, ou la communication dans le monde du silence	73
5.	Chimiluminescence, ou comment déterminer la présence du fer	75
6.	Étude en jaune	75
7.	Stabilisation de l'état final : éthers d'énoles silylés	76
8.	Catalyse biologique des réactions organiques	77
9.	Activation des hydrocarbures saturés	79
CHAPITRE VII	Construction de cycles	81
1.	Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (I)	81
2.	Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (II)	82

3. Diénophiles activés par tension de cycle	83
4. Diels-Alder avec ouverture de l'adduit	84
5. Utilité synthétique de la réaction de Diels-Alder, suivie d'une autre réaction de Diels-Alder	85
6. Étape d'une synthèse de la morphine	85
7. Autres utilisations de Diels-Alder dans de grandes synthèses	86
8. Contrôle stéréochimique dans la réaction de Diels-Alder	87
9. Diels-Alder en style retro	87
10. Benzocyclopropène	88
11. L'oiseau-toxique	88
12. Synthèse d'un poison du café	89
13. Synthèse biomimétique de la photo d'aphyphylline	90

CHAPITRE VIII Aménagement fonctionnel : substitutions	91
1. Allongement d'une chaîne carbonée	91
2. Début de la synthèse d'un poison	92
3. Activation d'un carbonyle par substitution	92
4. Le gaz moutarde	93
5. Les colles époxy	93
6. Un réactif biologique de méthylation	94
7. Chimiarisme des bactéries, ou le 100 microns nagé libre	94
8. Substitution avec participation et transposition	96
9. Alkylation énantiosélective, par les osasoolines	97
10. Obtention d'acides aminés α -alkyles	98

CHAPITRE IX Aménagement fonctionnel : réductions	99
1. Accès à un annulateur aromatique	99
2. Sélectivité dans l'hydrogénation catalytique des doubles liaisons	99
3. Utilisation industrielle du catalyseur de Lindlar : rétroaldols	100
4. Comparaison entre deux procédés d'hydrogénation	100
5. Stéréosélectivité dans la réduction de Birch d'une double liaison C=C	101
6. Exemples d'hydrogénation catalytique industrielle	102
7. Hydrogénation catalytique énantiosélective	103
8. Quelques applications de la réduction de Birch	104
9. Sélectivité dans les réductions par les hydrures	105
10. Stéréosélectivité dans la réduction par les hydrures métalliques	106
11. Augmenter la productivité des vers	107

CHAPITRE X Aménagement fonctionnel : oxydations	113
1. Oxydations par SeO_2 de liaisons C-H activées	113
2. Amélioration de l'oxydation allylique par SeO_2	114
3. Oxydation du propène en acroléine	114

4. Oxydation de l'éthylène en oxyde d'éthylène	115
5. Sélectivité dans l'époxydation	115
6. L'époxydation énantiosélective de Sharpless	116
7. Dihydroxylation énantiosélective d'oléfines	119
8. Sélectivité dans l'ozonolyse	120
9. Oxydation sélective des alcools	121
10. Oxydation biologique des sucres	121
11. Et l'enzyme pour la difficulté	122
12. Production d'acétaldéhyde par oxydation d'éthylène	123
13. Un goût de terre dans la bouche	124

CHAPITRE XI Additions et éliminations	125
1. Polyéthylène	125
2. De quelques additions industrielles à l'éthylène	126
3. Le marche de quelques matières plastiques	129
4. Le vieillissement des vins	131
5. Diastomés aux multiples fonctions phytochimiques	132
6. L'odeur des roses	133
7. Utilisation d'haloéthylènes en synthèse	134
8. Une étape dans la synthèse de la quinine par Woodward	135
9. Le style de R. B. Woodward (1917-1978)	135
10. Halogénéation, suivie de deshydratation	137
11. Deshydratation énantiosélective	138
12. Sélectivité dans l'hydroboration	138
13. Le début d'une synthèse de l'éthanol	140
14. De nouveaux réactifs électrophiles utiles	140
15. Addition du tétrahydrofur de lecture	142

CHAPITRE XII Aménagement fonctionnel : conversion de carbonyles en oléfines par la réaction de Wittig	143
1. Contrôle de la stéréochimie du produit	143
2. Autre voie d'accès aux sels de phosphonium	146
3. Une alternative non-énoisante à la réaction de Wittig	147
4. Utilisation industrielle de la réaction de Wittig	148
5. Autre utilisation industrielle de la réaction de Wittig	148
6. Synthèse de phéromones	149
7. Autre synthèse de phéromone par la réaction de Wittig	150
8. Synthèse énantiosélective de la frontaline	151

Symétrie et structure 186
 Complexes organométalliques 186
 Composés d'inclusion 187
 Conductivité et supraconductivité 187
 Des roches à l'espace interstellaire 188
 Et au delà ? 189

INDEX

CHAPITRE XIII Transpositions 153
 1. Formation du cyclobutène 153
 2. Migrations-1,2 154
 3. Contraction de cycles, par traitement d'oléfines au trinitrate de thallium 155
 4. L'arôme du tabac de Virginie 156
 5. Des petites grenouilles qui font un effet boeur : ou à quoi sert la transposition de Beckmann 157
 6. Quelques utilisations de la fraction de Remberg et Bäcklund 159
 7. Création de petits cycles par transposition 160
 8. Les grands de la chimie mondiale 161

CHAPITRE XIV Synthons-synthons donneurs 161
 1. La synthèse du stéroïdal-a par Büchi 161
 2. Le début de la synthèse du calésterol par Corey 162
 3. Synthèse d'un insecticide naturel 163
 4. Michael énantiosélective 164
 5. Pines guépes 166
 6. Charité de C₁ 169
 7. Servitude et grandeur biotechnologiques 170
 8. Les Français et leur cœur 171

CHAPITRE XV Synthons accepteurs 171
 1. Enxesses structurales et activité biologiques: le méthotrexate 173
 2. Variations fonctionnelles sur un thème structural 174
 3. L'industrie des parfums et des saveurs 175
 4. Synthèse industrielle de la L-DOPA 176
 5. Synthèses biomimétiques de stéroïdes 179

CHAPITRE XVI Analyse rétrosynthétique 179
 1. Rétrosynthèse symétrisante 180
 2. Utilité des connexions dans les raisonnement rétrosynthétiques 181
 3. Contrôle stéréochimique par un groupement auxiliaire 182
 4. Rétrosynthèse oxydante 183
 5. Protéger, mais forcé. Synthèse de la fraxaline racémique 185

APPENDICE C₆₀ 185
 Préhistoire 185
 Auto-assemblage 186
 Homologues supérieurs 185

Les exemples concrets rassemblés ici ont pour objectif :

- fournir aux étudiants des illustrations du cours pour exercer leur compréhension des concepts et des grandes réactions exposés dans le premier tome, **Logique de la synthèse organique** ;
- montrer comment la chimie organique irradie hors de ses frontières, fertilisant la chimie industrielle ou la biochimie, donnant à la vie son langage, qu'il s'agisse de phénomènes, d'olfaction ou d'enzymes, expliquant aussi de nombreux aspects de la vie courante ;
- et enfin, offrir quelques-unes des plus belles réalisations de la grande chimie contemporaine.

Chacune de ces illustrations a été réduite à l'essentiel.



ISBN 2-7298-9326-1