



# RÉSONANCES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

---

exemples et illustrations

Pierre LASZLO



ÉCOLE POLYTECHNIQUE



Pierre LASZLO

Professeur à l'École polytechnique

21542 1/2

BL221



# RÉSONANCES DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE

exemples et illustrations

ÉCOLE  
POLYTECHNIQUE



## TABLE DES MATIÈRES

<b>CHAPITRE I</b>	
	<b>Le groupement carbonyle, Addition, addition-fragmentation</b> .....
1. Armes chimiques des insectes .....	11
2. Activité biologique et chiralité .....	11
3. Chimie et finance .....	12
4. Fabrication du plectéol .....	13
5. Accessibilité et sélectivité .....	14
6. Utilisations biochimiques des bases de Schiff .....	15
7. Mécanisme de la vision .....	18
8. La vision des couleurs .....	20
9. Furtivité, nouvelle manière .....	21
10. Les polyamides .....	22
<b>CHAPITRE II</b>	<b>Le groupement carbonyle, Énolisation, Condensation de Michael</b> .....
1. Hummer un écol .....	23
2. Dans la mouvance des émoulatés .....	23
3. Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : formaldéhyde .....	24
4. Le miracle de San Gennaro .....	24
5. La balélie .....	25
6. Une substance naturelle $\alpha, \beta$ -insaturé .....	25
7. Étude en rouge .....	26
8. Comment le vivant améliore une basketé .....	27
9. Utilisation de la réaction de Michael à des synthèses de stéroïdes .....	29
10. Un bel effet de solvant, dans l'annulation de Robinson .....	30
11. Sélectivité dans l'annulation de Robinson .....	30
12. Application de l'annulation de Robinson à la synthèse industrielle (Proussel-Uclaf) de l'oestroue .....	32
13. Le sacrilège des hosties ensinglamées .....	33
<b>CHAPITRE III</b>	<b>Le groupement aldol</b> .....
	<b>Condensation aldol</b> .....
1. Reconnaissance de fragments moléculaires synthétisables par réaction aldol .....	35
2. Paternité 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 .....	42
9. Produits chimiques d'importance majeure pour l'industrie : acétate de vinyle .....	43
10. Déficience en thiamine et syndrome de Korsakov .....	43
11. De l'exploration sous-marine aux biotechnologies .....	45
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>Quelques solutions au problème de la sélectivité (chimio, régio, stéréo)</b> .....
1. Mode d'action de la fumarase .....	47
2. Comment on fabrique un zombic .....	48
3. Un grain d'artificiel (Roald Hoffmann) .....	52
<b>CHAPITRE V</b>	<b>Protection et régénération. Exemple des groupements alcool et carbonyle. Le renversement de polarité</b> .....
1. Déplacement nucléophile dans une molécule à carbonyle très réactif .....	59
2. Le début de la synthèse du longifère par Corey .....	60
3. Protection d'un carbonyle dans une synthèse industrielle .....	61
4. Mécanisme de la formation enzymatique d'acétone .....	62
5. L'odeur du jasmin .....	63
6. Naturel / artificiel .....	63
7. Synthèse de cétones cycliques par la méthode aux dihalanes .....	64
<b>CHAPITRE VI</b>	<b>L'activation</b> .....
1. Stable (Roald Hoffmann) .....	65
2. Explosifs nitrés .....	65
3. Désactivation de l'état initial : catalyse par transfert de phase .....	72
4. La bioluminescence, ou la communication dans le monde du silence .....	73
5. Chimoluminescence, ou comment déterminer la présence du fer .....	75
6. Étude en jaune .....	75
7. Stabilisation de l'état final : éthers d'énols silylés .....	76
8. Catalyse biologique des réactions organiques .....	77
9. Activation des hydrocarbures saturés .....	79
<b>CHAPITRE VII</b>	<b>Construction de cycles</b> .....
1. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (I) .....	81
2. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder (II) .....	82

3. Diérophiles activées par tension de cycle .....	83
4. Diels-Alder avec ouverture de l'adduit .....	84
5. Matière synthétique de la réaction de Diels-Alder, suite 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 série rétro .....	88
10. Benzocyclopropène .....	88
11. L'obscure-toxique .....	89
12. Synthèse d'un poison du café .....	90
13. Synthèse biomimétique de la photo-daphniphylline .....	90

**CHAPITRE VIII Aménagement fonctionnel : substitutions**

1. Allongement d'une chaîne carbonée .....	91
2. Début de la synthèse d'un poison .....	91
3. Activation d'un carbonyle par substitution .....	92
4. Le gaz moutarde .....	92
5. Les colles époxy .....	93
6. Un réactif biologique de méthylation .....	94
7. Chromatisme des bactéries, ou le 100 microns nage libre .....	94
8. Substitution avec participation et transposition .....	96
9. Alkylation énantiosélective, par les oxazolines .....	97
10. Obtention d'acides aminés $\alpha$ -allylés .....	98

**CHAPITRE IX Aménagement fonctionnel : réductions**

1. Accès à un amine aromatique .....	99
2. Sélectivité dans l'hydrogénation catalytique des doubles liaisons .....	99
3. Utilisation industrielle du catalyseur de Lindlar : rétinolides .....	100
4. Comparaison entre deux procédés d'hydrogénation .....	100
5. Stéréosélectivité dans la réduction de Birch .....	101
6. Exemples d'hydrogénation catalytique industrielle .....	102
7. Hydrogénation catalytique énantiosélective .....	103
8. Quelques applications de la réduction de Birch .....	104
9. Sélectivités dans les réductions par les hydrures .....	105
10. Stéréosélectivité dans la réduction par les hydrures inorganiques .....	106
11. Augmenter la productivité des vites à saie .....	107

**CHAPITRE X Aménagement fonctionnel : oxydations**

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

**CHAPITRE XI Additions et éliminations**

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

**CHAPITRE XII Aménagement fonctionnel : conversion de carbonyles en oléfines par la réaction de Wittig**

1. Contrôle de la stéréochimie du produit .....	143
2. Autre voie d'accès aux sels de phosphonium .....	143
3. Une alternative non-énolisante à la réaction de Wittig .....	146
4. Utilisation industrielle de la réaction de Wittig .....	147
5. Autre utilisation industrielle de la réaction de Wittig .....	148
6. Synthèse de phéromones .....	148
7. Autre synthèse de phéromone par la réaction de Wittig .....	149
8. Synthèse énantiosélective de la fragoline .....	150

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

## INDEX

153	153
153	154
154	155
155	158
157	159
159	160

## CHAPITRE XIV Synthons-synthons donneurs

161	161
161	162
162	163
163	164
164	164
164	166
166	169
169	170

## CHAPITRE XV Synthons accepteurs

171	171
171	173
173	174
174	175
175	176

## CHAPITRE XVI Analyse rétrosynthétique

179	179
179	180
180	181
181	182
182	183
183	185
185	185
185	185

## APPENDICE

C60 .....	185
Prohistoire .....	185
Auto-assemblage .....	185
Homologues supérieurs .....	185

