

PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

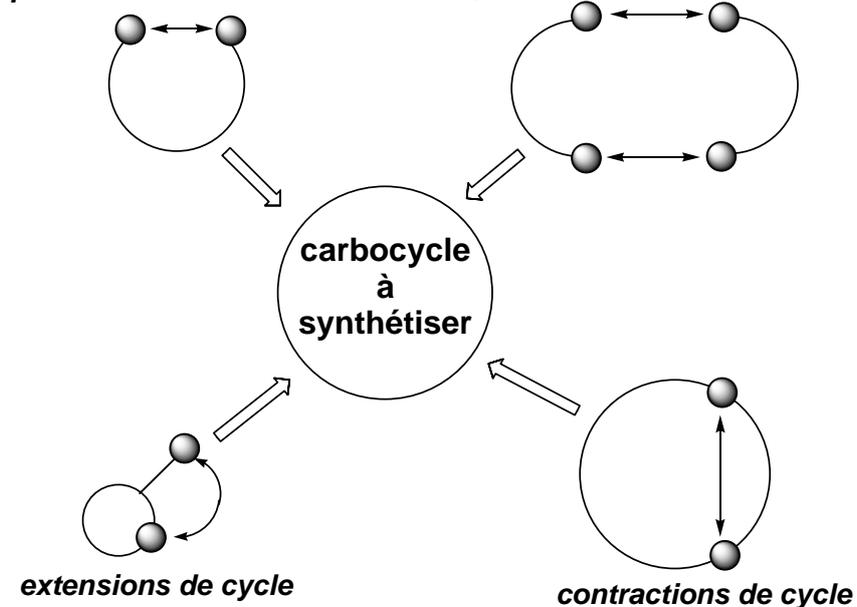
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

CYCLISATIONS DE MOLECULES LINAIRES

processus intramoléculaire

processus intermoléculaire



REARRANGEMENTS DE CYCLE

● = centre réactif

PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

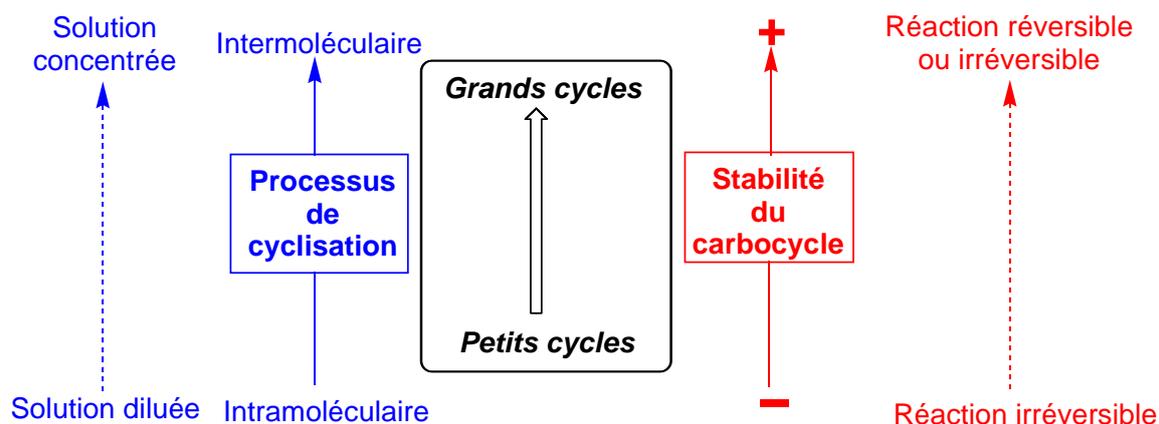
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

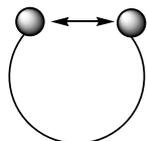
➤ méthode de synthèse → 2 paramètres essentiels:

Processus de cyclisation

Stabilité du carbocycle



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

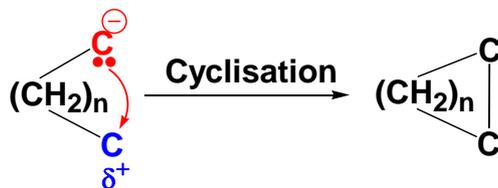
4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

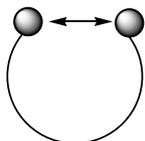
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

Principe : formation d'un **carbanion** puis attaque sur un **C électrophile**



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

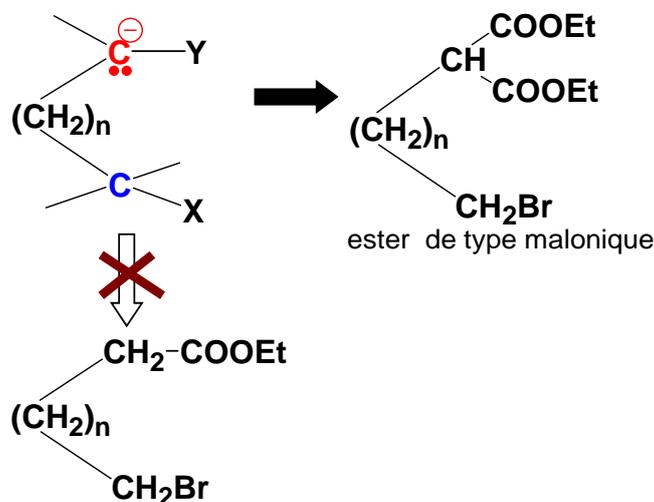
5- Contractions de cycle

➤ **carbanion** obtenu par déprotonation sur 1 C en α d'un groupe¹ mésomère attracteur (Y)

➔ stabilisation du carbanion formé

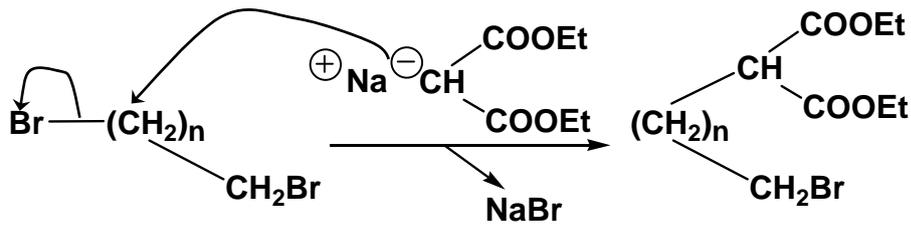
➔ Y le plus courant : COOR

➔ centre **électrophile** ➔ généralement un C substitué par un halogène (X)

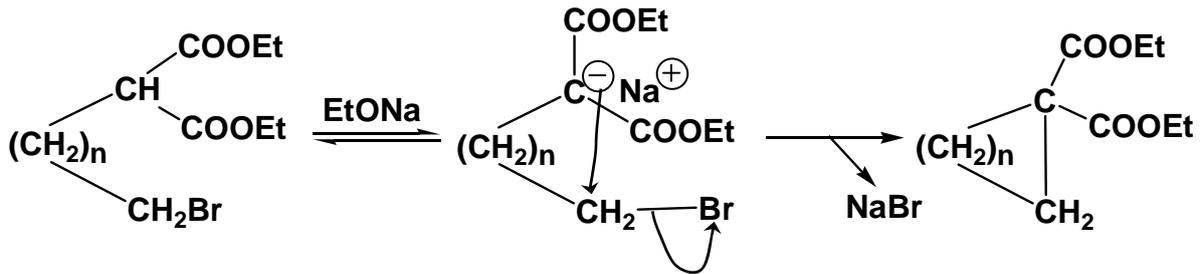


Mécanisme: → 2 temps

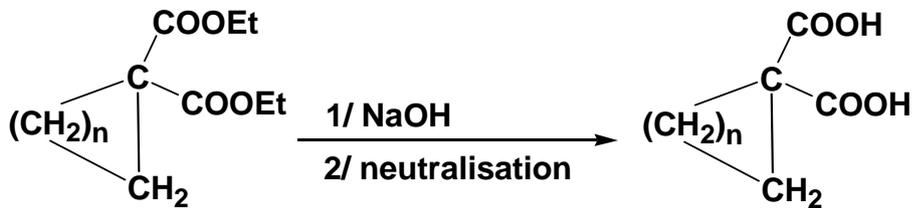
- Préparation de l'ester malonique:



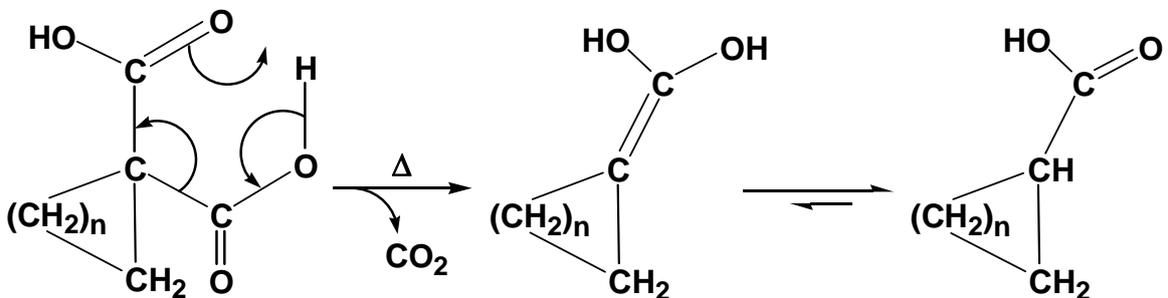
- Alkylation:



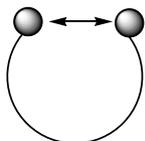
- Saponification:



- Décarboxylation:



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

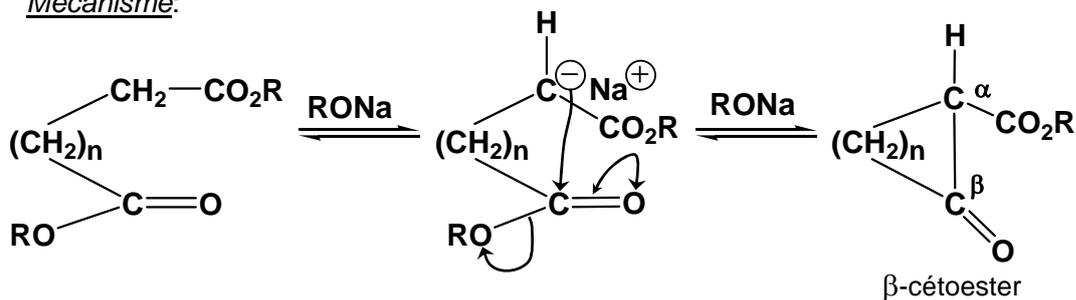
Description: réaction de **Claisen** appliquée à la synthèse des carbocycles.

➤ produit de départ → diester

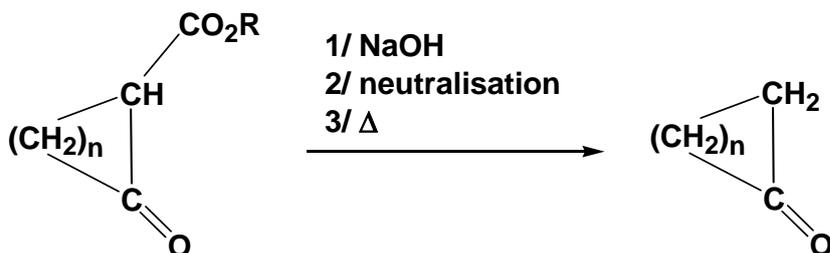
➔ **carbanion** obtenu par déprotonation d'un C en α d'un des groupe^{ts} ester

➔ centre **électrophile** → C du carbonyle du 2^{ème} groupe^t ester

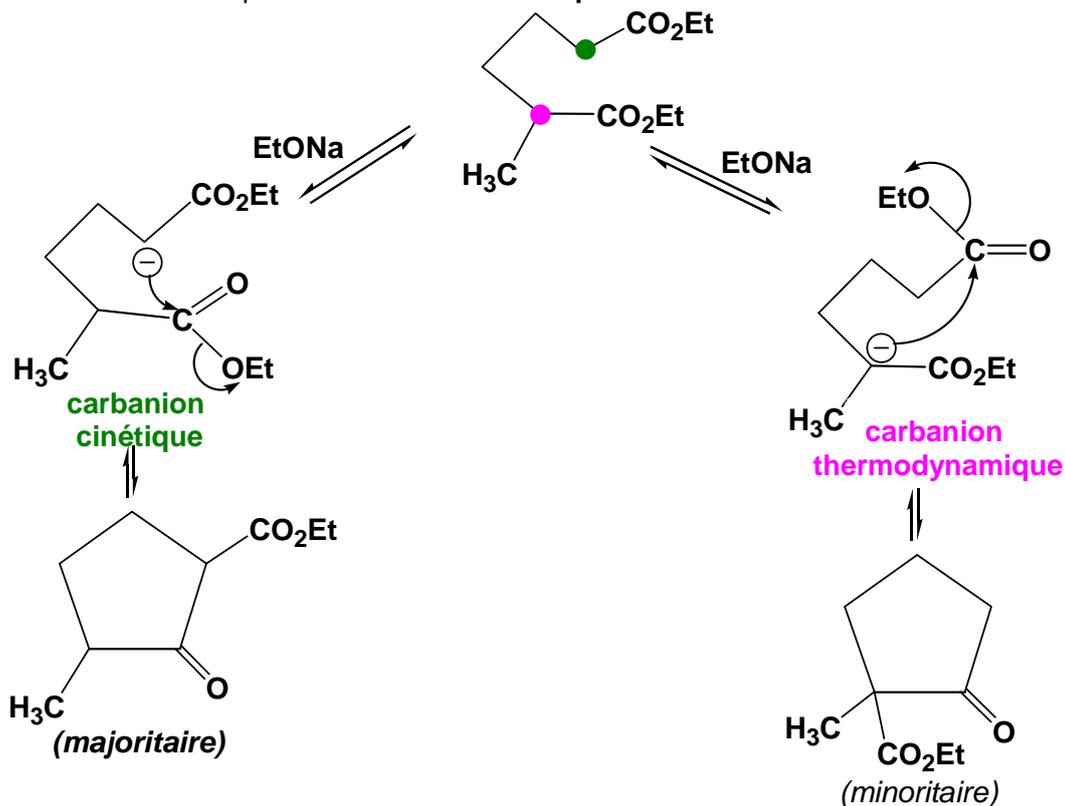
Mécanisme:



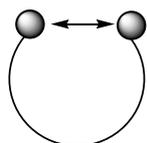
Possibilité de saponification puis décarboxylation → cétone



Remarque: dans le cas de diesters dissymétriques, le produit qui se forme *majoritairement* est issu du **carbanion** correspondant à l'**énolate cinétique**



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

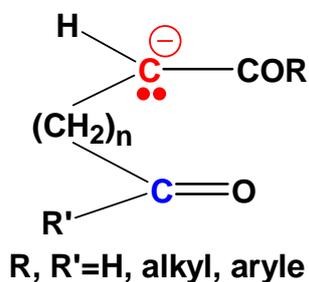
4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

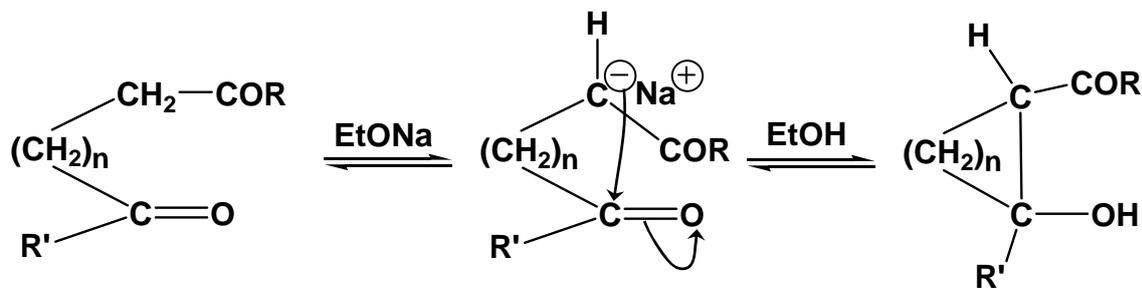
Description: attaque d'un ion énolate sur le C d'un C=O appliquée à la synthèse des carbocycles.

- produit de départ → composé dicarboxylé
 - **carbanion** obtenu par déprotonation d'un C en α d'un C=O
 - centre **électrophile** → C du 2^{ème} C=O

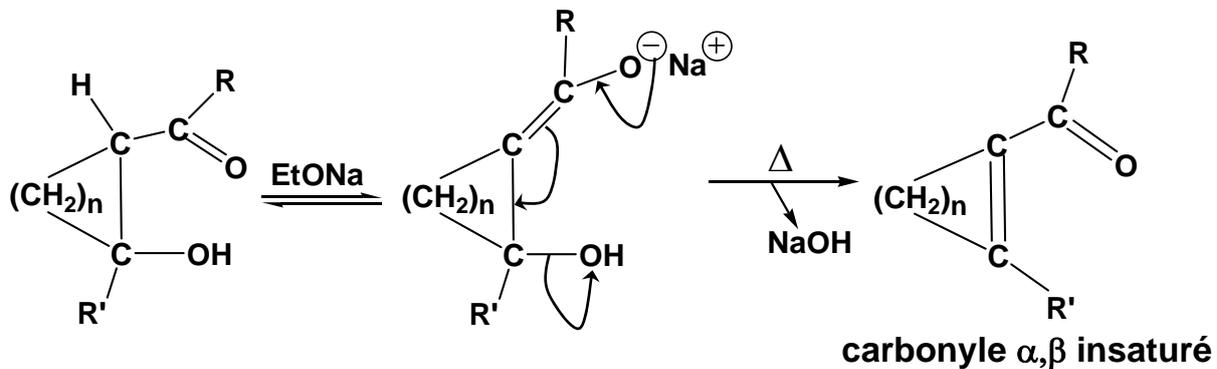


Mécanisme:

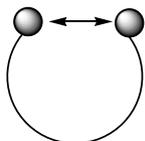
- Cyclisation:



- Déshydratation:



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

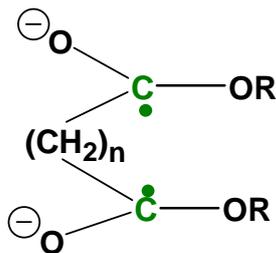
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

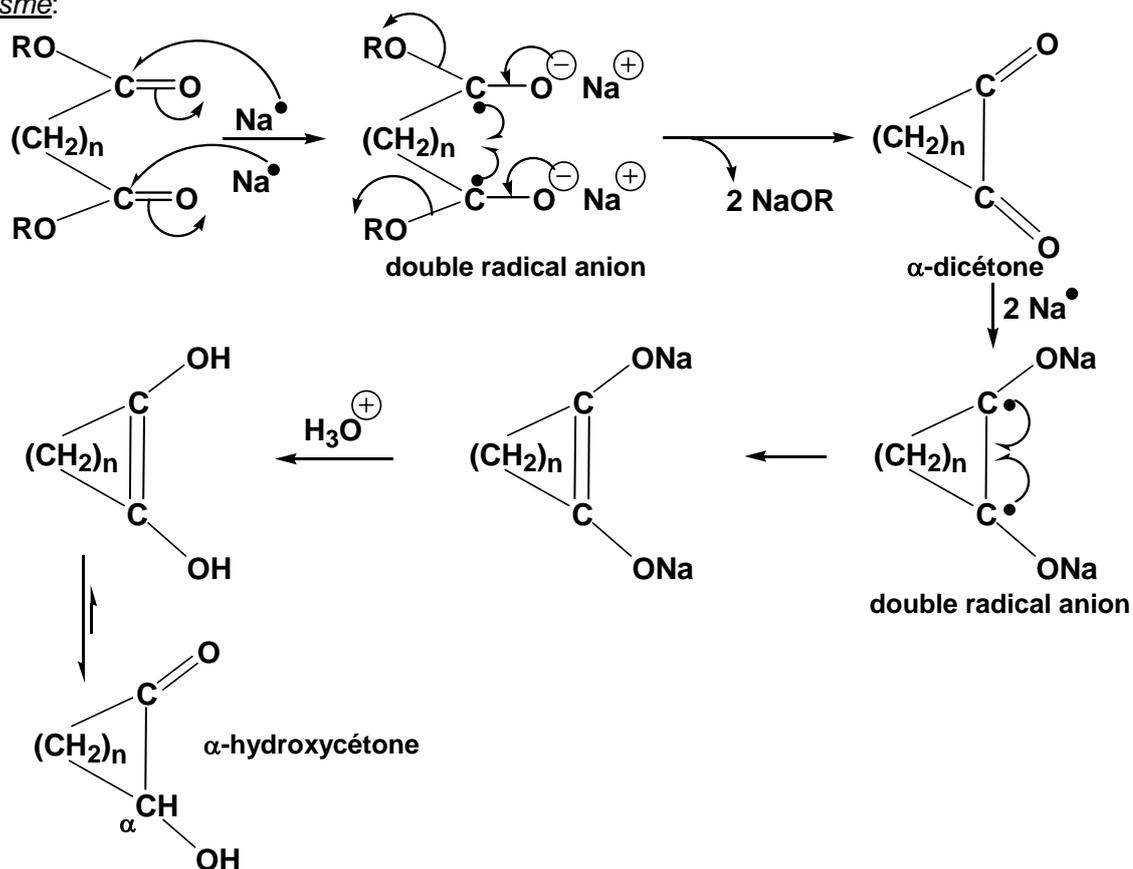
Description:

➤ produit de départ → diester

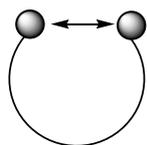
➔ **centres réactifs** à caractère **radicalaire** et situés sur les C des 2 groupe^{ts} ester



Mécanisme:



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétone)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

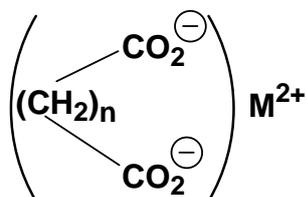
4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

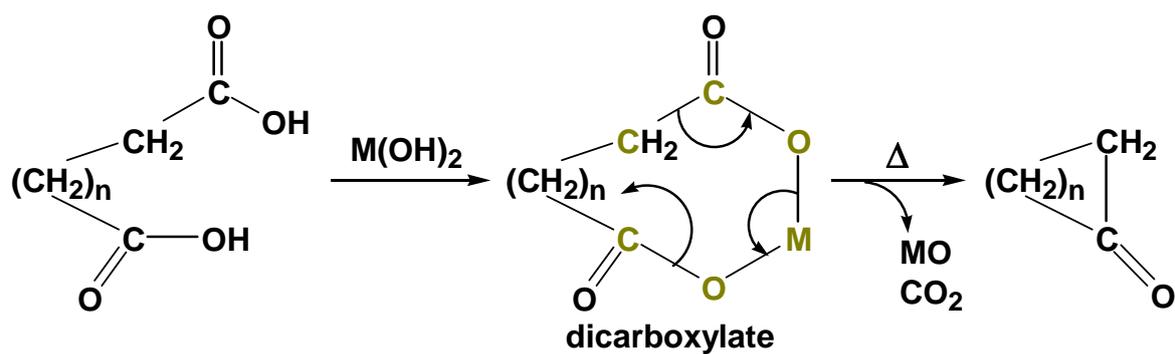
Description:

- produit de départ → diacide
→ cyclisation à partir du dicarboxylate à haute T°C

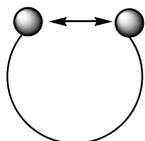


Mécanisme:

Après réaction entre le diacide et une base de type $M(OH)_2$ (ou $M=Ca^{2+}$, Ba^{2+} ou Th^{2+}), le dicarboxylate obtenu conduit à une cétone cyclique à la suite d'un mécanisme concerté.



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

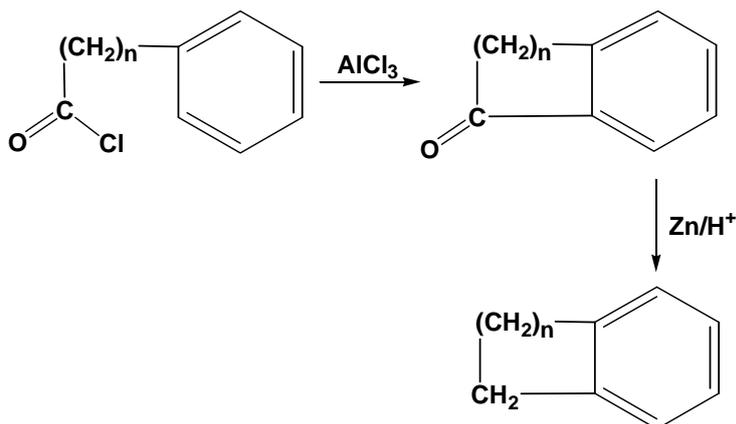
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

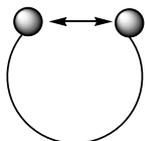
Description: réaction de **Friedel et Craft** appliquée à la synthèse des carbocycles

➤ produit de départ → aromatique substitué par une chaîne alkyle terminée par une fonction **COCl**

→ formation d'un centre **électrophile** par action de **AlCl₃**



PREPARATION DES CARBOCYCLES



1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

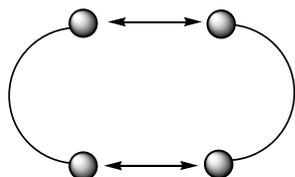
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

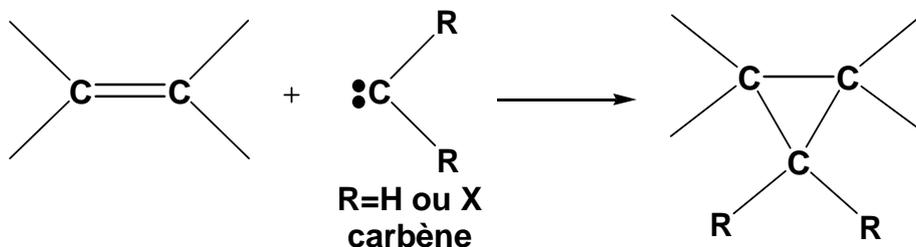
4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



Réaction entre une double liaison et un **carbène**



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

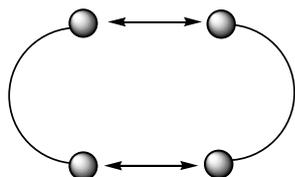
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



➤ molécules extrêmement réactives (durée de vie $<$ à 1 s) dont la structure a été mise en évidence en 1959

➔ dérivés **divalents** et **neutres** du C

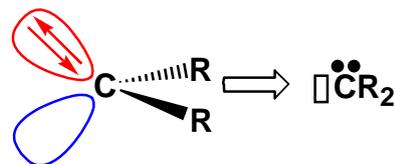
➔ peuvent exister sous 2 formes

forme singulet: lorsqu'un carbène est généré, il l'est généralement sous cette forme.

➔ 2 électrons sont appariés dans la même orbitale

➔ une orbitale vacante.

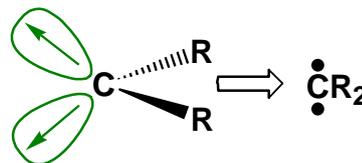
➔ caractère à la fois **nucléophile** et **électrophile**



forme triplet: si le carbène singulet ne réagit pas rapidement, il se transforme en carbène triplet par désappariement des électrons

➔ chacun des électrons, de spin identique se retrouve dans une des deux orbitales

➔ caractère de **bi-radical**



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

- 1-1- Aspects théoriques
- 1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

- 2-1-1- Alkylation
- 2-1-2- Réaction de Dieckman
- 2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

- 3-1-1- Principe général
- 3-1-2- Nature des carbènes
- 3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison
- 3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

- 3-2-1- Généralités
- 3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité
- 3-2-3- Régiochimie
- 3-2-4- Stéréochimie

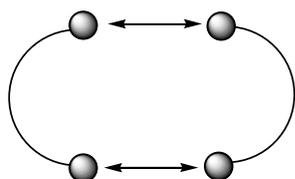
4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

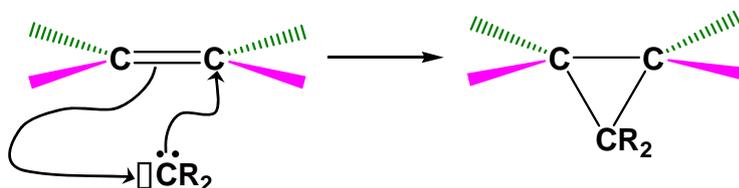
- 4-1-1- Description en série aliphatique
- 4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



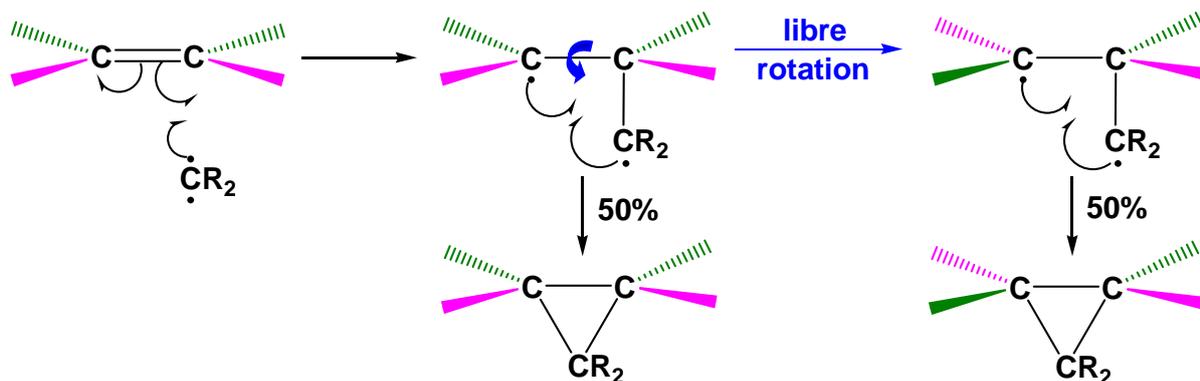
forme singulet: addition par un mécanisme concerté \rightarrow caractère **stéréospécifique**



forme triplet: \rightarrow à la suite d'une 1^{ère} réaction radicalaire on aboutit à un bi-radical

\rightarrow libre rotation

\rightarrow après la 2^{ème} réaction radicalaire \rightarrow cyclopropanes de stéréochimie différentes



\rightarrow **absence de stéréosélectivité:**

PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

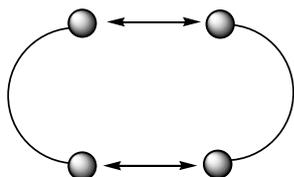
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

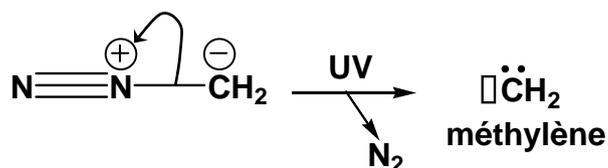
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



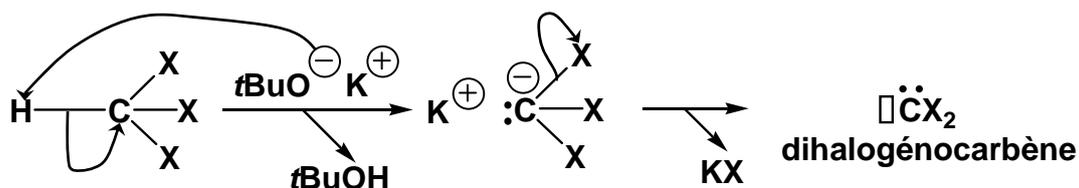
➤ à cause de leur très grande réactivité, les carbènes sont préparés *in situ*.

➔ méthylène (CH_2): le plus simple de tous ➔ préparé par décomposition photochimique du diazométhane:

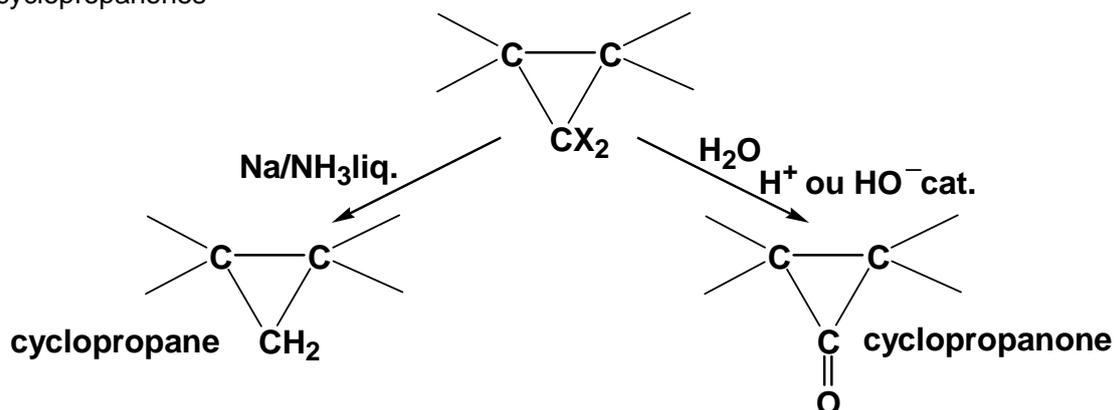


Remarque: le diazométhane est un gaz toxique et explosif qui doit être lui-même préparé *in situ*

➔ dihalogénocarbènes (CX_2): obtenus par action d'une base forte sur le CHCl_3 ou CHBr_3 en milieu anhydre



- les dibromo ou dichlorocyclopropanes peuvent être réduits en cyclopropanes ou hydrolysés en cyclopropanones



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

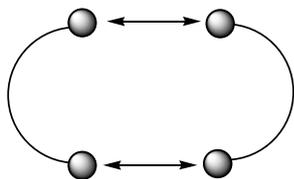
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

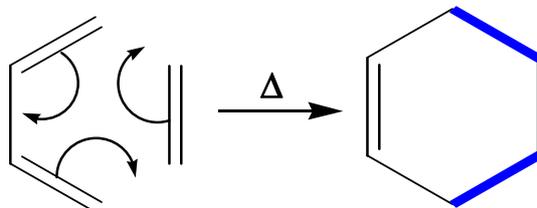
4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



- processus nécessitant Δ et mettant en jeu un **diène** conjugué et un éthylénique appelé **diénophile** → adduit cyclique (**cycloadduit**) de type cyclohexène
- cycloaddition [4+2] → nombre d'électrons π participant au mécanisme
→ 4 pour le diène et 2 pour le diénophile

Mécanisme :



Stéréochimie : le diénophile subit l'équivalent d'une addition

- de type *syn* (approche **suprafaciale**)
- stéréochimie *syn* des deux liaisons σ (———)
- réactions à **demande normale d'électrons** → diène riche en électrons + diénophile pauvre en électrons

PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

- 1-1- Aspects théoriques
- 1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

- 2-1-1- Alkylation
- 2-1-2- Réaction de Dieckman
- 2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

- 3-1-1- Principe général
- 3-1-2- Nature des carbènes
- 3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison
- 3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

- 3-2-1- Généralités
- 3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité
- 3-2-3- Régiochimie
- 3-2-4- Stéréochimie

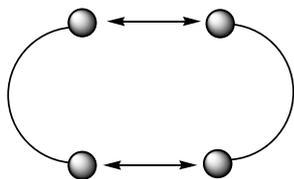
4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

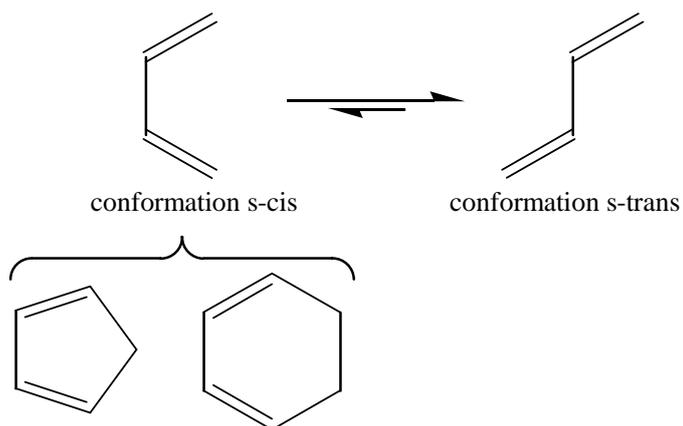
- 4-1-1- Description en série aliphatique
- 4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

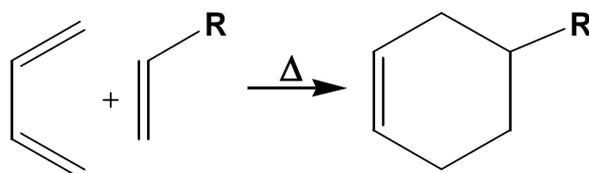


- la conformation *S-cis* du diène → nécessaire à l'état de transition de la réaction



- diènes cycliques souvent plus réactifs que les acycliques

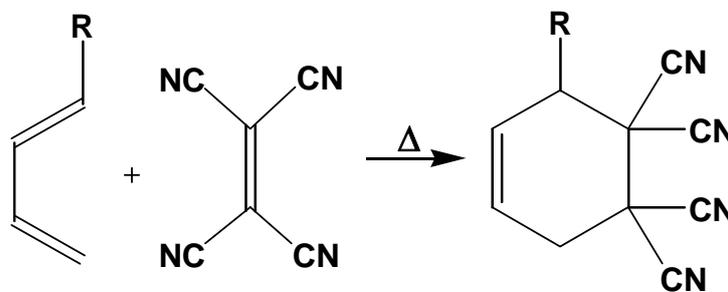
- substituant électroattracteur au niveau du diénophile → réaction facilitée



R = H, Δ : 200°C, Rendement = 20%

R = CHO, Δ : 100°C, Rendement = 100%

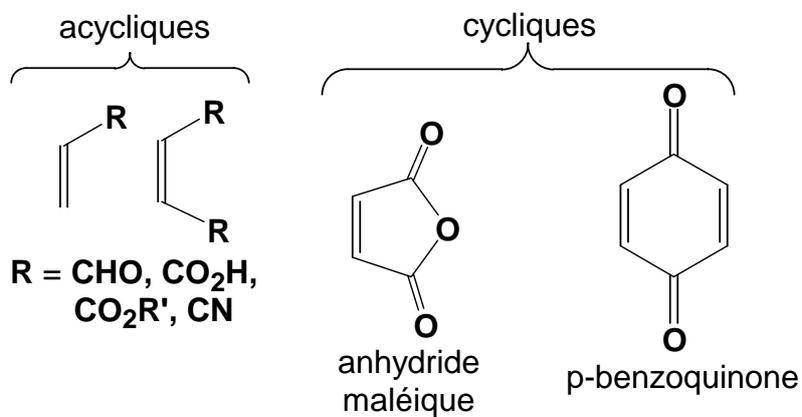
- substituant électrodonneur au niveau du diène → réaction facilitée



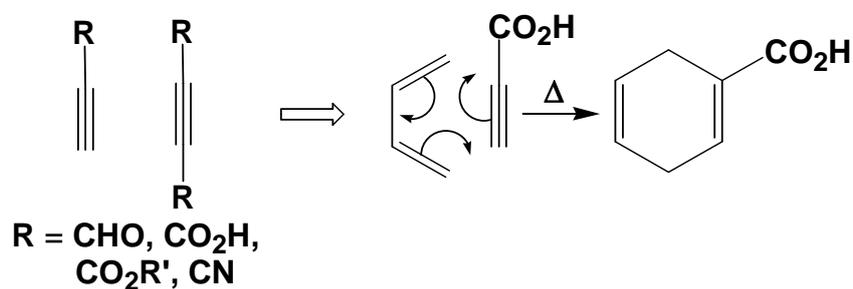
R = H, vitesse relative = 1

R = OCH₃, vitesse relative = $5 \cdot 10^9$

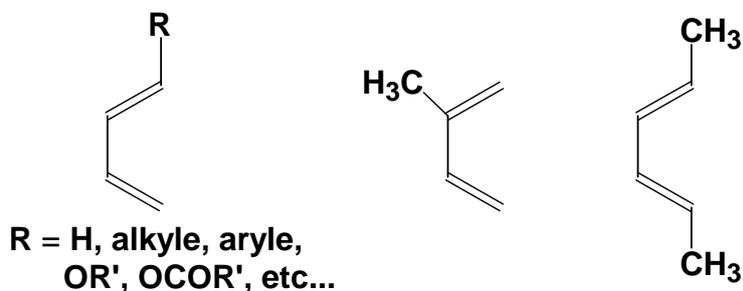
- exemples de composés couramment utilisés dans les réactions de Diels-Alder :
 ➔ diénophiles éthyléniques



- exemples de composés couramment utilisés dans les réactions de Diels-Alder :
 ➔ diénophiles acétyléniques



- exemples de composés couramment utilisés dans les réactions de Diels-Alder :
 → diènes



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

- 1-1- Aspects théoriques
- 1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

- 2-1-1- Alkylation
- 2-1-2- Réaction de Dieckman
- 2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétone)

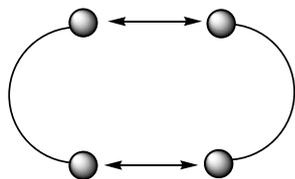
2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

- 3-1-1- Principe général
- 3-1-2- Nature des carbènes
- 3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison
- 3-1-4- Obtention des carbènes



3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

- 3-2-1- Généralités
- 3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité
- 3-2-3- Régiochimie
- 3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

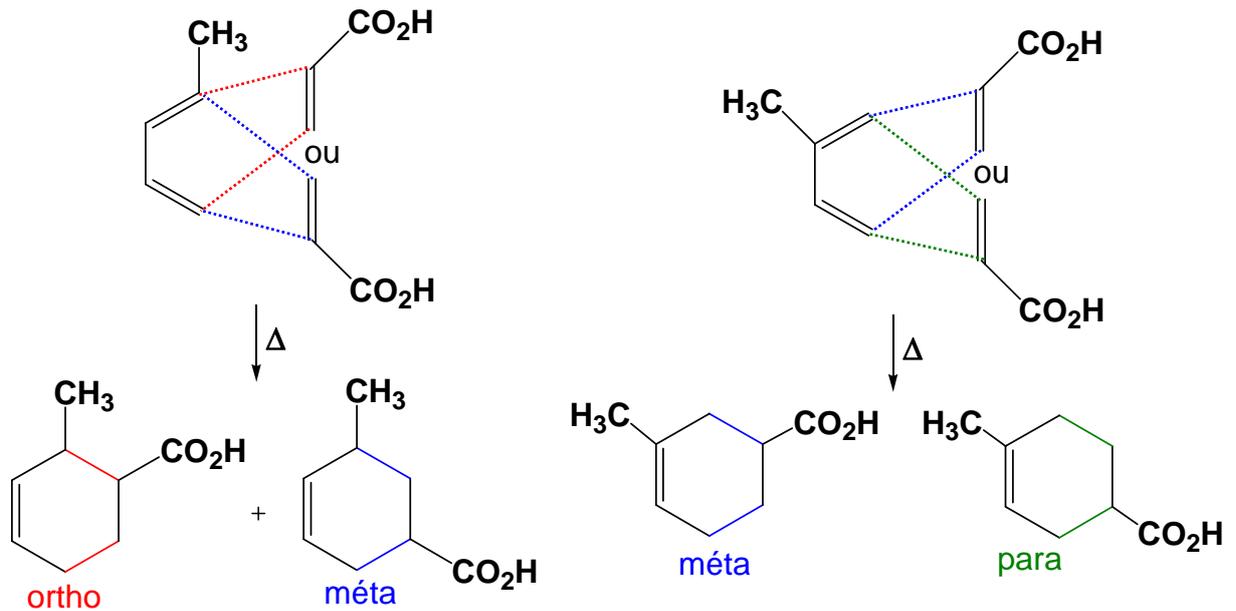
4-1- Réarrangements de carbocations

- 4-1-1- Description en série aliphatique
- 4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

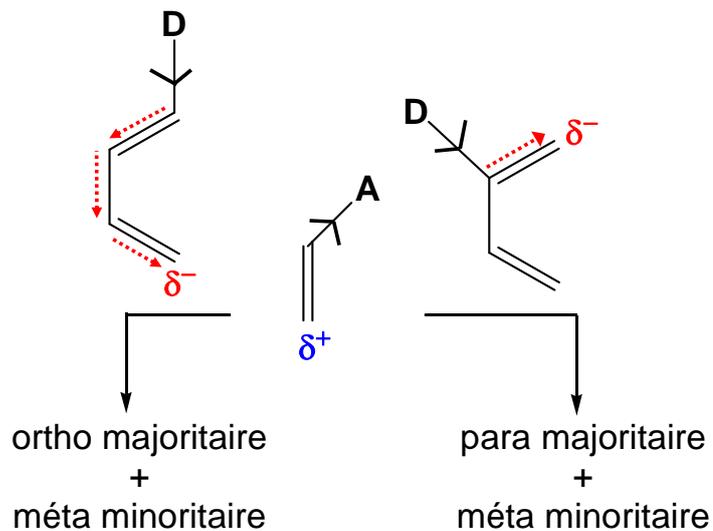
5- Contractions de cycle

- couple de réactif = deux composés dissymétriques
 - ➔ 2 approches possibles
 - ➔ 2 cycloadduits régioisomères



- mélange des régioisomères ➔ réactions régiosélectives

➤ prédiction de la régiochimie ➔ densité électronique ➔ nature des substituants du diène et du diénophile ➔ augmentation ou diminution de la densité électronique des C impliqués dans la création des liaisons σ



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

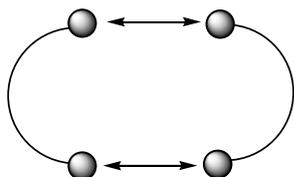
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

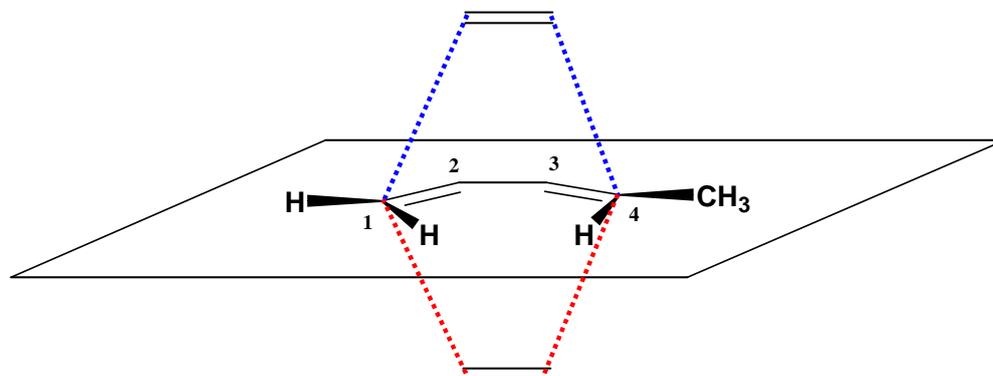
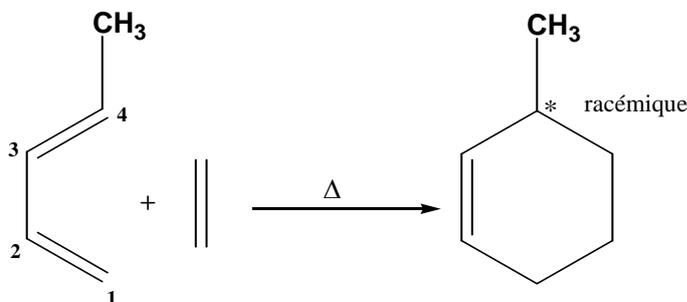
4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

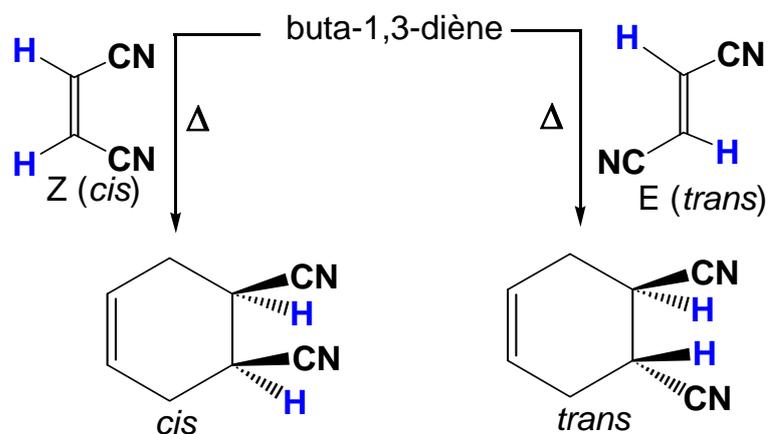


➤ deux approches suprafaciales possibles des réactifs



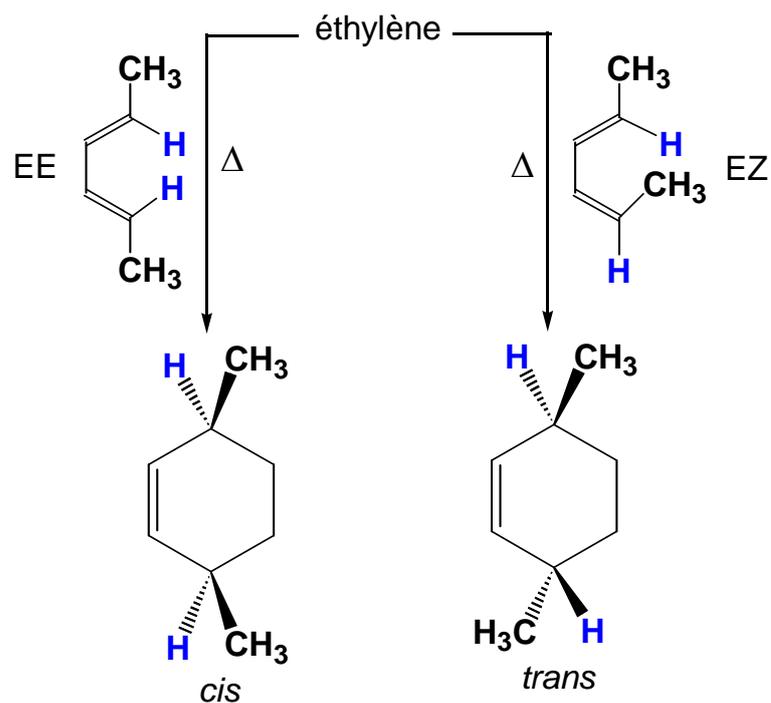
➤ approche suprafaciale → rétention des configurations des deux réactifs

➔ Rétention de la configuration du diénophile :



➤ approche suprafaciale → rétention des configurations des deux réactifs

➔ Rétention de la configuration du diène :



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

- 1-1- Aspects théoriques
- 1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

- 2-1-1- Alkylation
- 2-1-2- Réaction de Dieckman
- 2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

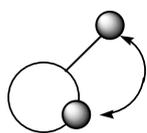
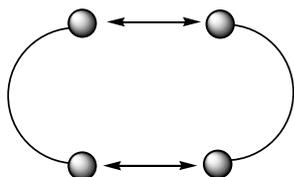
3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

- 3-1-1- Principe général
- 3-1-2- Nature des carbènes
- 3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison
- 3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

- 3-2-1- Généralités
- 3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité
- 3-2-3- Régiochimie
- 3-2-4- Stéréochimie



4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

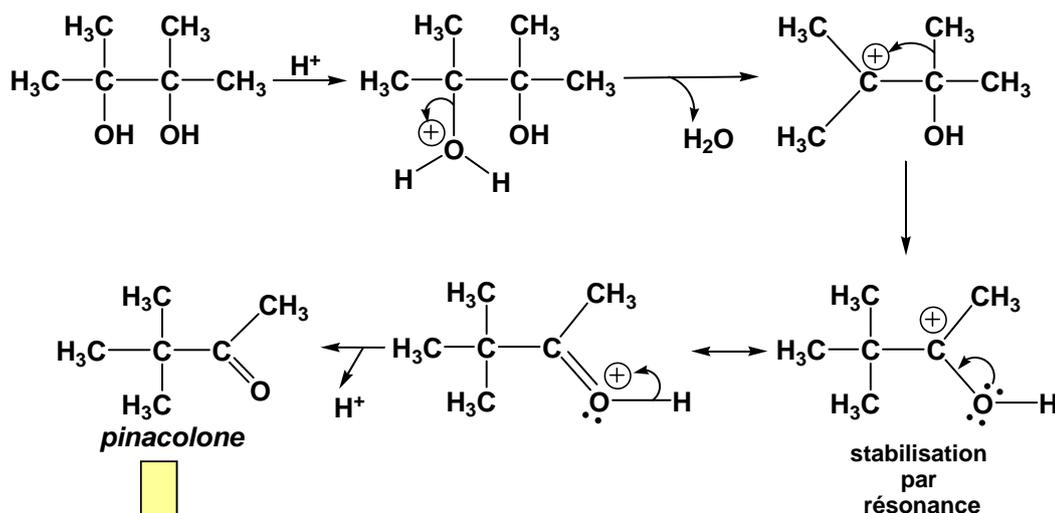
- 4-1-1- Description en série aliphatique
- 4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle

➤ réarrangements passant par un **carbocation**

➔ produits de départ : α -diol (*glycols*)



« transposition pinacolique »

PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

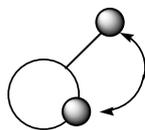
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

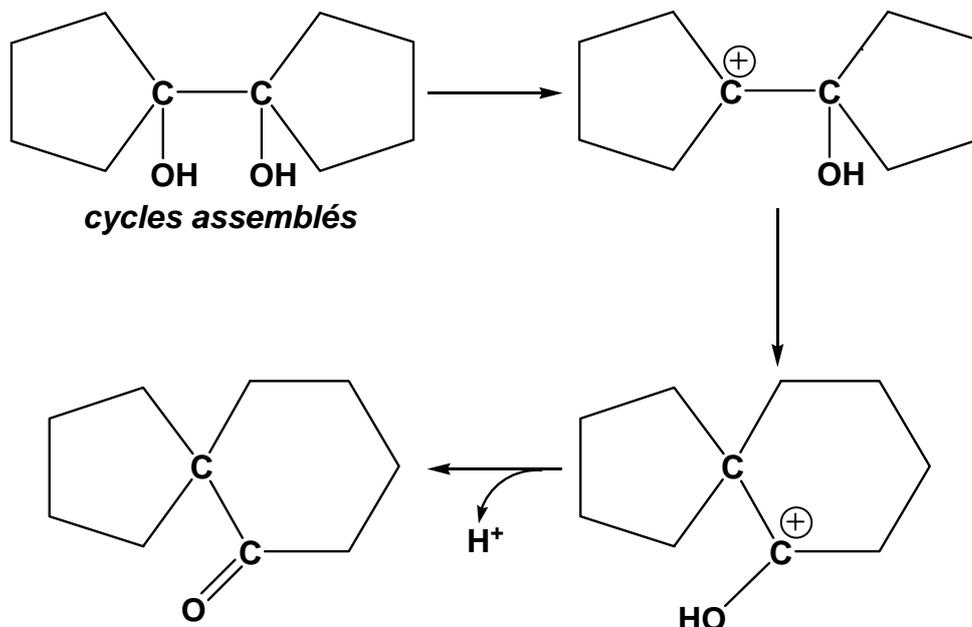
4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



➤ **substrats symétriques:** particulièrement utilisées pour préparer les composés spiraniques



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétones)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

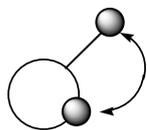
4- Extensions de cycle

4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

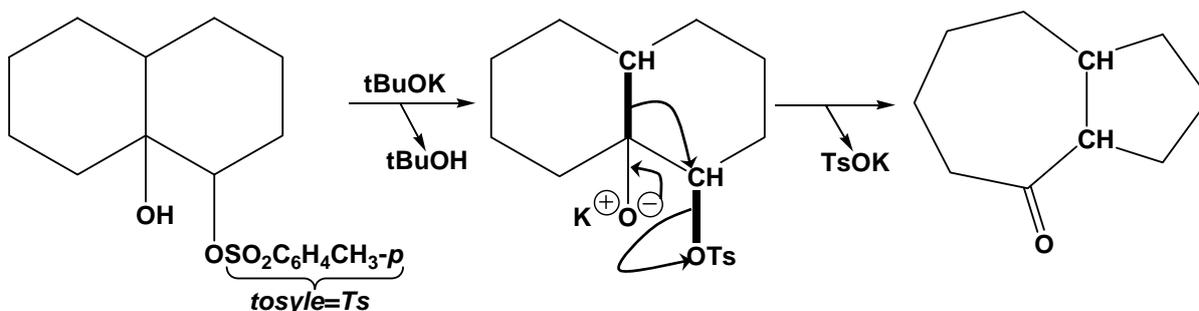
4-2- Réarrangements anioniques



5- Contractions de cycle

- alcools α -tosylés:

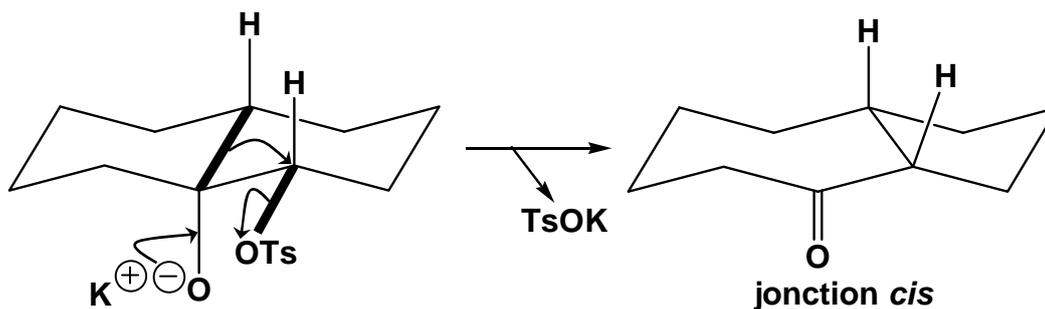
Mécanisme:



Stéréochimie:

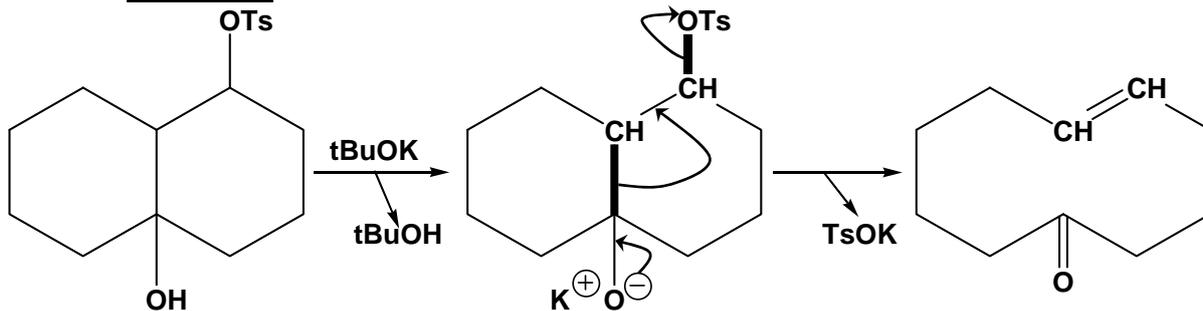
→ contrôle stéréoélectronique → liaison qui migre et liaison carbone-tosylate antiparallèles

→ seul le composé avec hydroxyle et tosylate en *cis* peut donner cette réaction

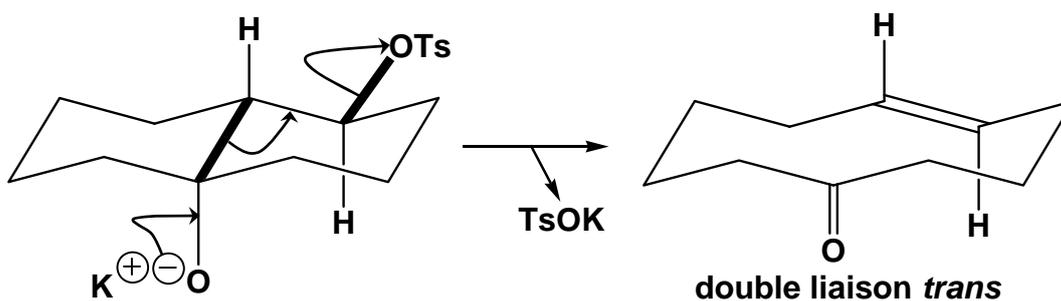


- alcools β -tosylés:

Mécanisme:



Stéréochimie:



PREPARATION DES CARBOCYCLES

1- Approche générale de la préparation des carbocycles

1-1- Aspects théoriques

1-2- Considérations d'ordre pratique

2- Cyclisations intramoléculaires

2-1- Action d'un carbanion sur un carbone électrophile

2-1-1- Alkylation

2-1-2- Réaction de Dieckman

2-1-3- Condensation aldolique

2-2- Formation d'acyloïnes (α -hydroxycétone)

2-3- Pyrolyse de sels de diacides (cyclisation de Ruzicka)

2-4- Substitution électrophile

3- Cyclisations intermoléculaires

3-1- Formation de cyclopropanes à partir d'une double liaison

3-1-1- Principe général

3-1-2- Nature des carbènes

3-1-3- Stéréochimie de l'addition d'un carbène sur une double liaison

3-1-4- Obtention des carbènes

3-2- Cycloadditions à mécanisme concerté de type [4+2]

3-2-1- Généralités

3-2-2- Principaux facteurs influençant la réactivité

3-2-3- Régiochimie

3-2-4- Stéréochimie

4- Extensions de cycle

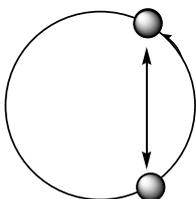
4-1- Réarrangements de carbocations

4-1-1- Description en série aliphatique

4-1-2- Application en série carbocyclique

4-2- Réarrangements anioniques

5- Contractions de cycle



Transposition pinacolique

