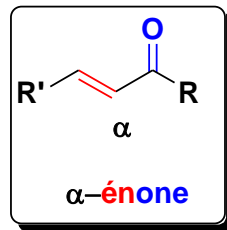


Les alpha-énones

1. Introduction
2. Structure électronique et géométrique
3. Action des organométalliques
4. Réduction des énones
5. Addition de Michaël
6. Réaction de Baylis-Hillman
7. Réaction de Nazarov

1. Introduction

Les α -énones sont des substrats intéressants en synthèse organique car ils donnent lieu à des réactions variées.

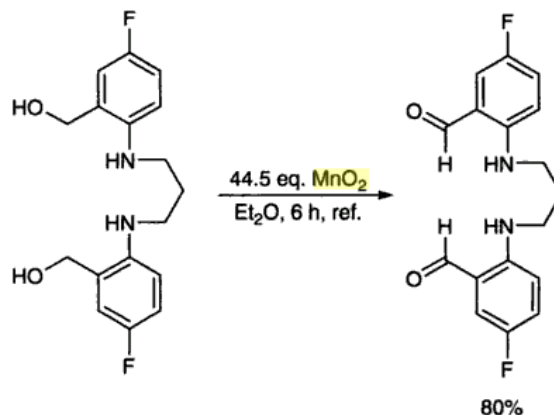


On les obtient par plusieurs voies, citons en cinq :

1.1 Oxydation des alcools allyliques (y compris les alcools tertiaires, avec transposition du squelette)

❑ Les alcools allyliques et benzyliques sont plus réactifs que les alcools saturés (une manifestation de la mobilité protonique en position allylique). Ils sont oxydés par le dioxyde de manganèse MnO_2 (oxydant peu puissant donc sélectif des alcools « réactifs ») dans des conditions douces (température ambiante).

❑ Le mécanisme présumé est soit de type radicalaire soit de type ionique (ces deux aspects seront vus en détail dans le chapitre alcool)

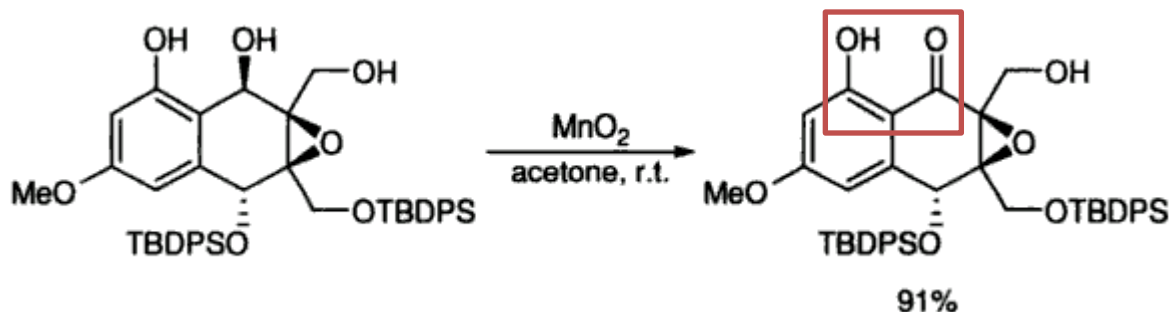


A partir d'alcool benzylique, on obtient des aldéhydes **aromatiques**

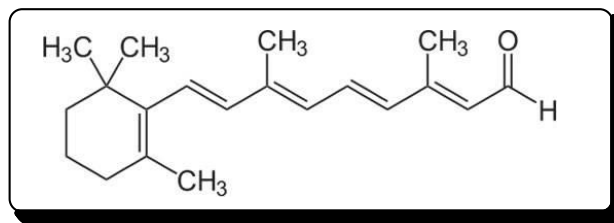
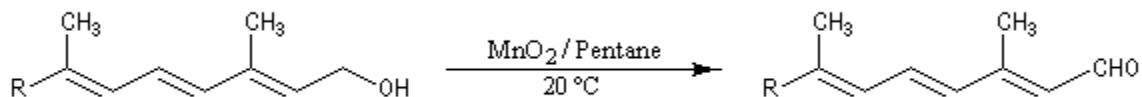
1. Introduction

1.1 Oxydation des alcools allyliques

❑ Excellente sélectivité d'oxydation



❑ A partir du rétinol (vitamine A) on peut ainsi obtenir le rétinol, un composé important dans la chimie de vision (association avec une protéine, l'opsine, pour former la Z- Rhodopsine, base de Schiff)



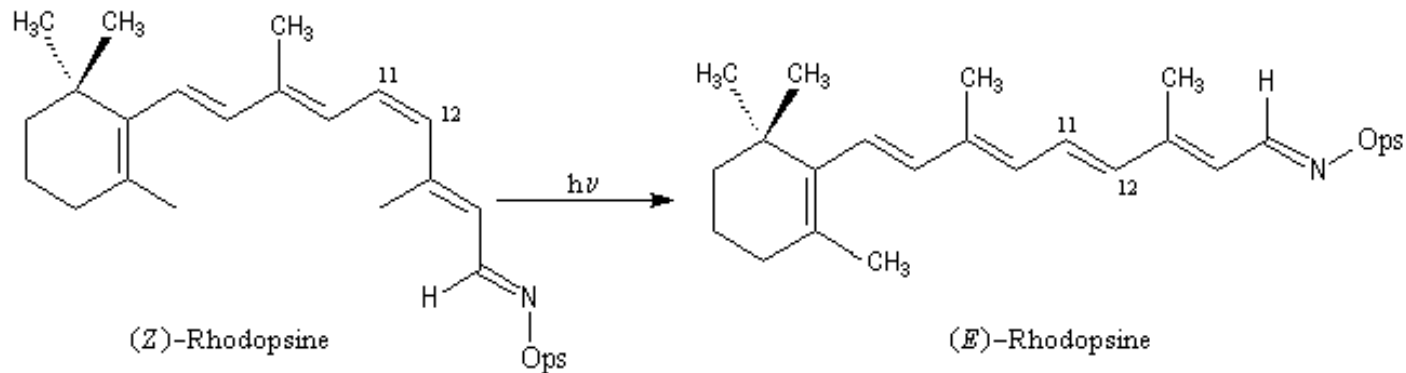
rétinal

A partir d'alcool allylique α , β -insaturés

1. Introduction

La Z-Rhodopsine est une molécule qui réagit à la lumière (pigment). Elle va permettre de transformer le signal lumineux en signal chimique puis électrique.

La Z-Rhodopsine sous l'action de la lumière, s'isomérise en 10^{-12} s pour donner l'isomère E (instable 10^{-9} s) qui reforme du rétinol (cascade à l'origine de l'influx nerveux)



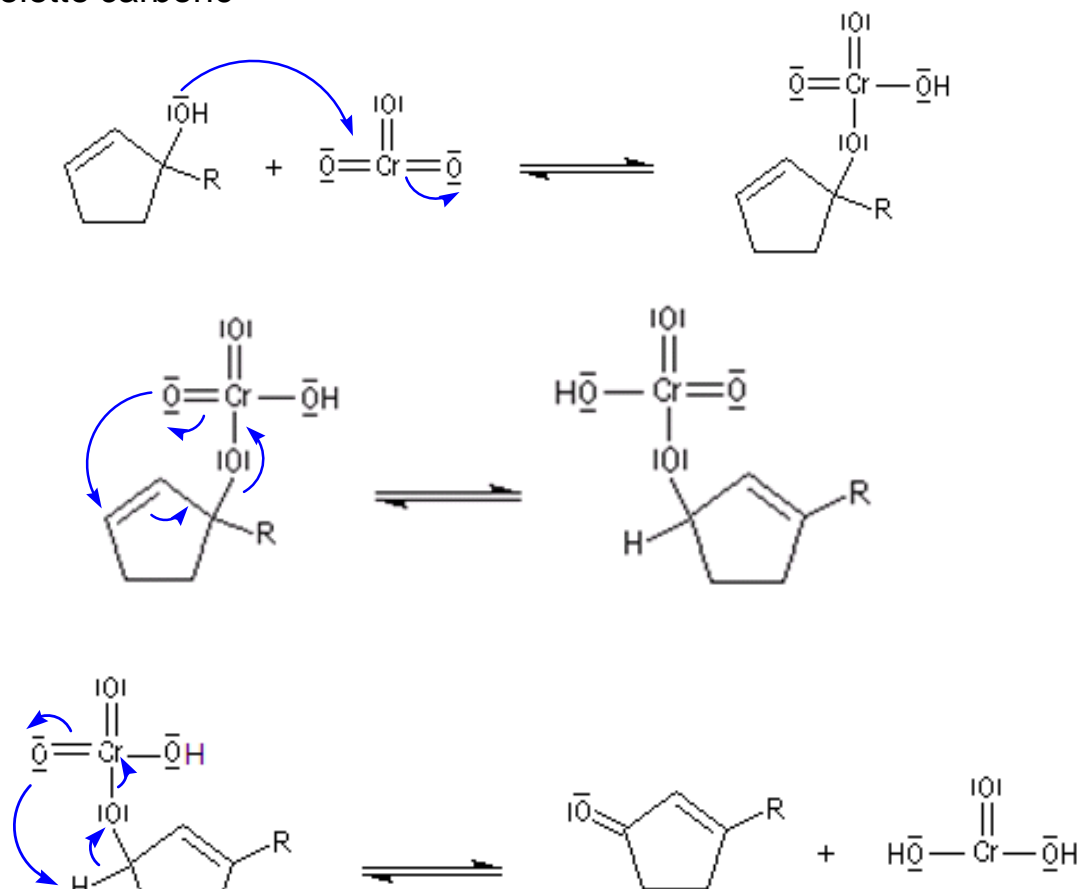
Implant développé par le MIT

[illegible]

1. Introduction

1.1 Oxydation des alcools allyliques

□ L'oxydation des alcools tertiaires allyliques est une réaction très utile en synthèse qui conduit à une énone après transposition du squelette carboné

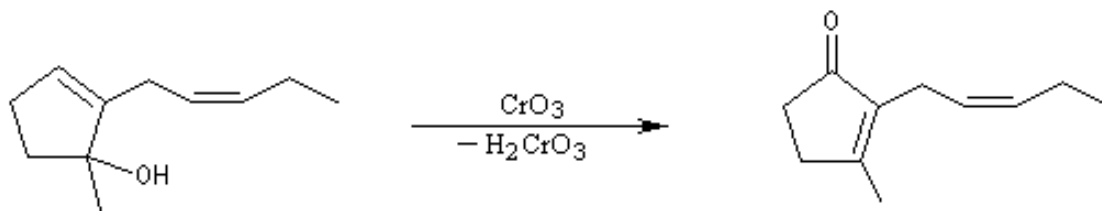


Cétone conjuguée

1. Introduction

1.1 Oxydation des alcools allyliques

Transposition : dernière étape de la synthèse de la Jasmone (odeur de Jasmin) (*J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2021)



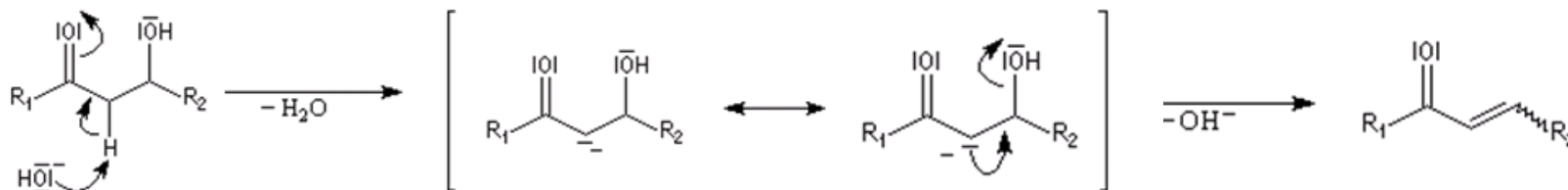
1.2 Déshydratation des aldols (et des cétoles)

Comme vu précédemment, les aldols subissent assez facilement une réaction de déshydratation (crotonisation). donc cela constitue une voie d'accès aux α -énones.

Rappel : réaction en milieu acide ou en milieu basique.

Force motrice : formation d'un carbonyle conjugué avec une double liaison éthylénique.

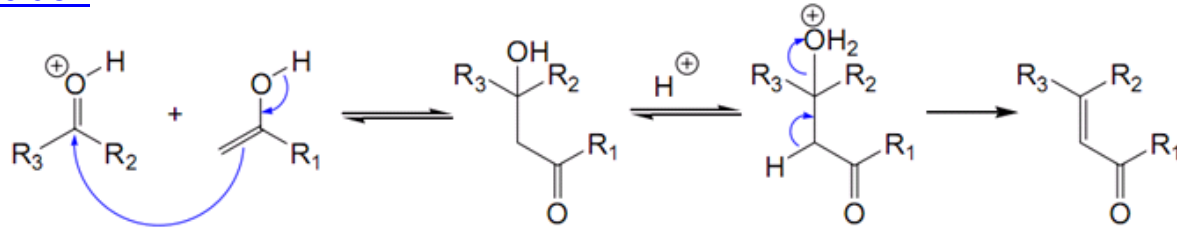
Rappel: en milieu basique :



1. Introduction

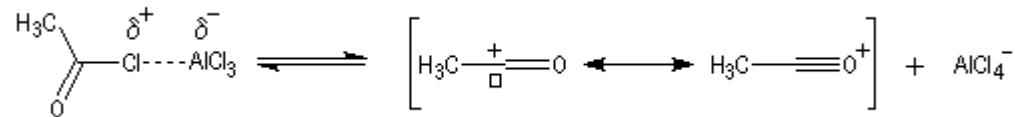
1.2) Déshydratation des aldols (et des cétoles)

Rappel: en milieu acide :

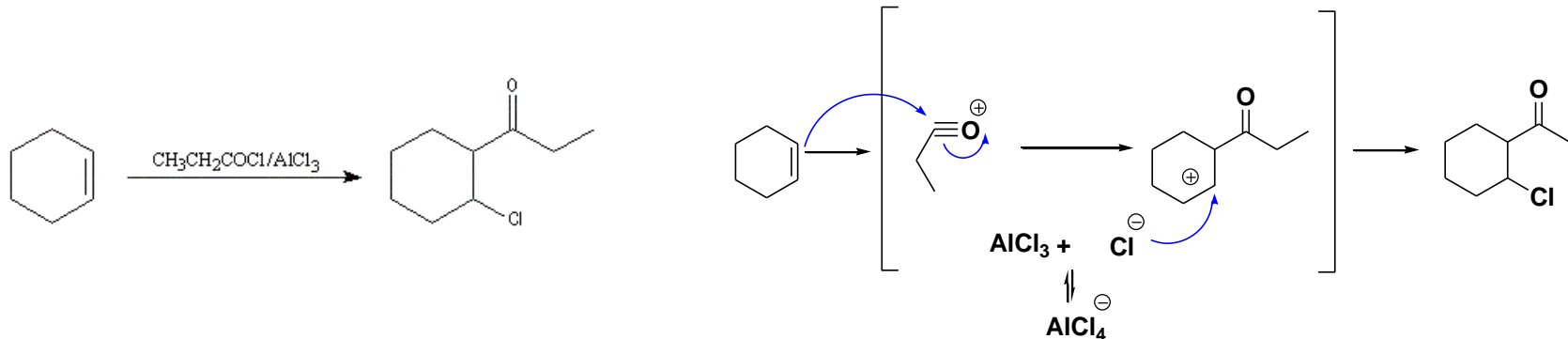


1.3) réaction d'addition d'ions acylium (issus de chlorures d'acyles) sur les doubles liaisons éthyléniques suivie d'élimination.

□ En présence d'un acide de Lewis comme AlCl_3 , un chlorure d'acyle est une source de cation acylium

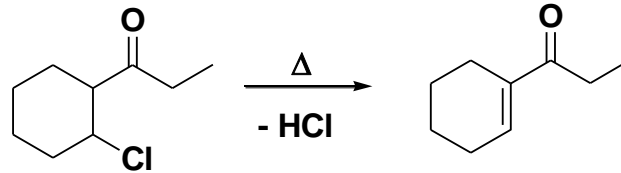


□ En tant que bons électrophiles, ils réagissent avec les doubles liaisons conduisant à une alpha-chlorocétone.

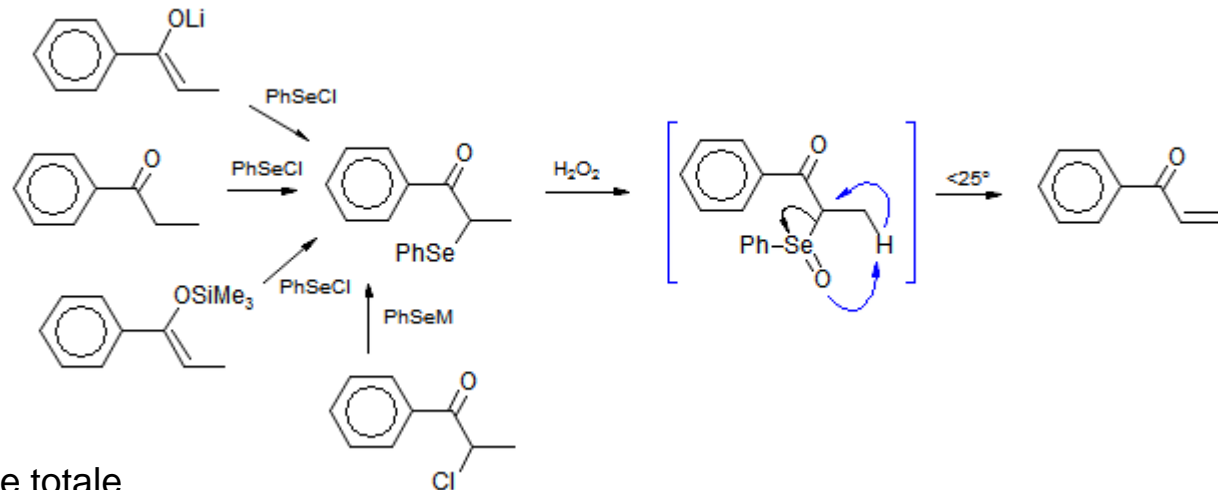


1. Introduction

1.3) réaction d'addition d'ions acylium (issus de chlorures d'acyles) sur les doubles liaisons éthyléniques suivie d'élimination.



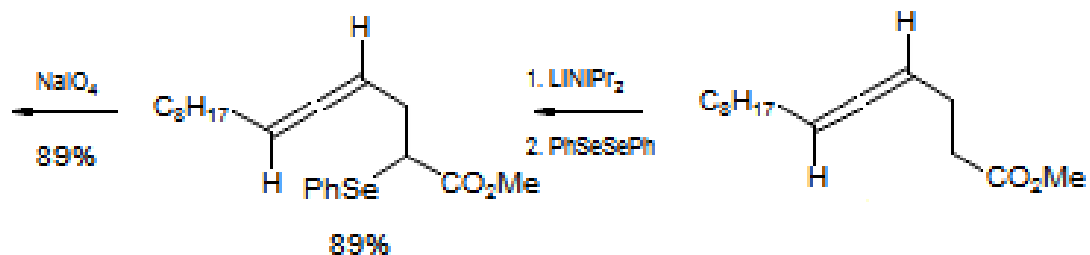
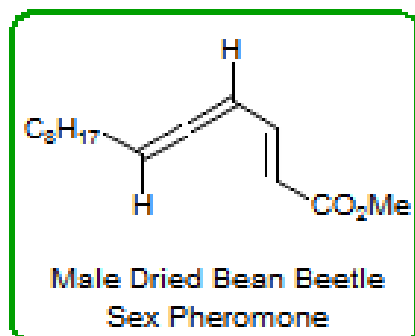
1.4) Elimination de sélénoxide (Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5434)



- ☐ Très utilisée en synthèse totale
- ☐ Réaction à partir d'énols, d'énolate, d'éther d'énol silylés, de cétones α halogénés.
- ☐ Oxydation en sélénoxide très rapide et élimination s'effectuant dans des **conditions douces** (sans chauffer)
- ☐ Élimination **SYN**

1. Introduction

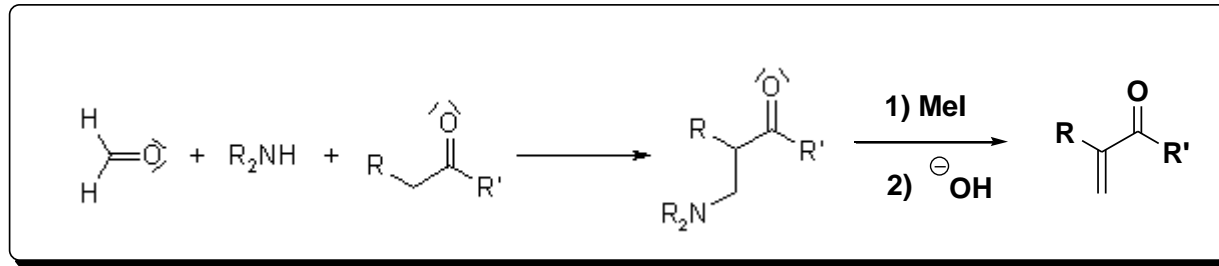
1.4) Elimination de sélénosé



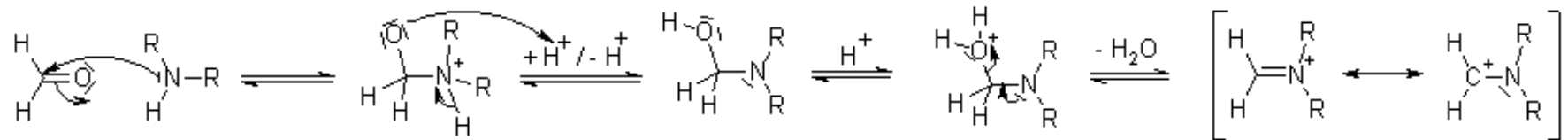
Phéromone sexuelle de la **Bruche du Haricot** (insecte coléoptère ravageur)

1. Introduction

1.5) Réaction de Mannich suivie d'élimination



1. Synthèse du réactif de Mannich : Iminium très réactif



Condensation d'une amine secondaire sur le formaldéhyde (aqueux ou généré en "cassant" le polymère).

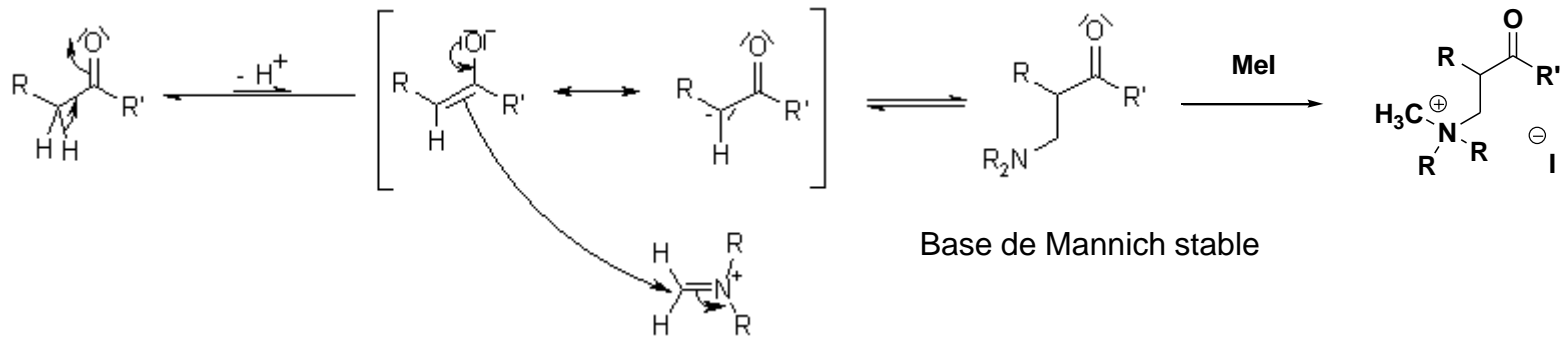
Elimination d'eau, formation de l'iminium en milieu acide.

Le dérivé iminium (base de Schiff) provenant de l'aldéhyde est un très bon électrophile (généré in situ).

1. Introduction

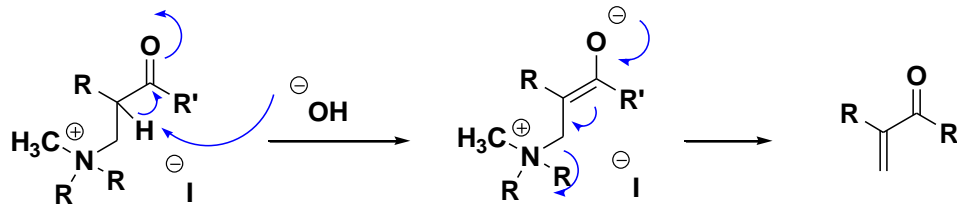
1.5) Réaction de Mannich suivie d'élimination

2. Addition de l'énolate sur le réactif de Mannich



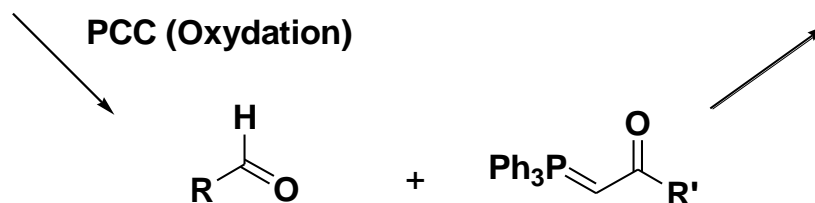
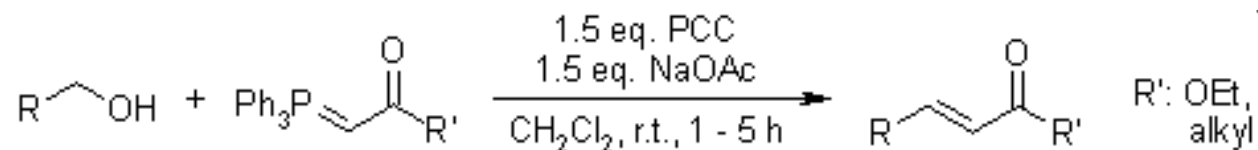
Formation de l'ammonium par alkylation de l'amine : devient un bon groupement partant

3. Elimination de l'ammonium



1. Introduction

Il en existe d'autres (oxydation ménagée, Wittig-Horner, élimination d'Hoffman etc...) mais moins courantes.



Réactions dominos :

1 Oxydation de l'alcool en aldéhyde

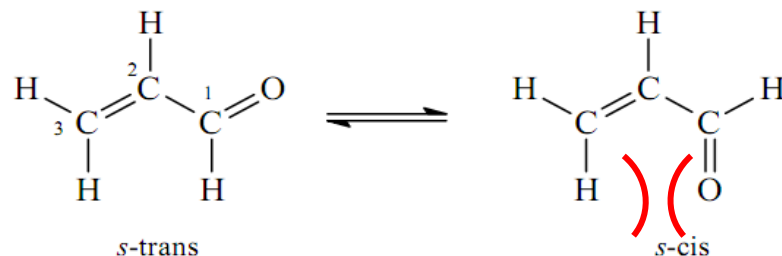
2 Réaction de Wittig pour former l'énone E (ylure stabilisé)

2. Structure géométrique et électronique

Structure géométrique :

- ❑ Les α -énones (et les α -énals) sont des composés carbonylés possédant au moins une double liaison C=C conjuguée avec le groupe carbonyle.
- ❑ Le propenal (l'acroléine) : l' α -énal le plus simple.
- ❑ La structure est **plane** (sauf empêchement stérique).
- ❑ Deux conformations sont possibles **s-cis et s-trans**.

La conformation **s-trans** est en général **plus stable** que la conformation s-cis (comme le butadiène).

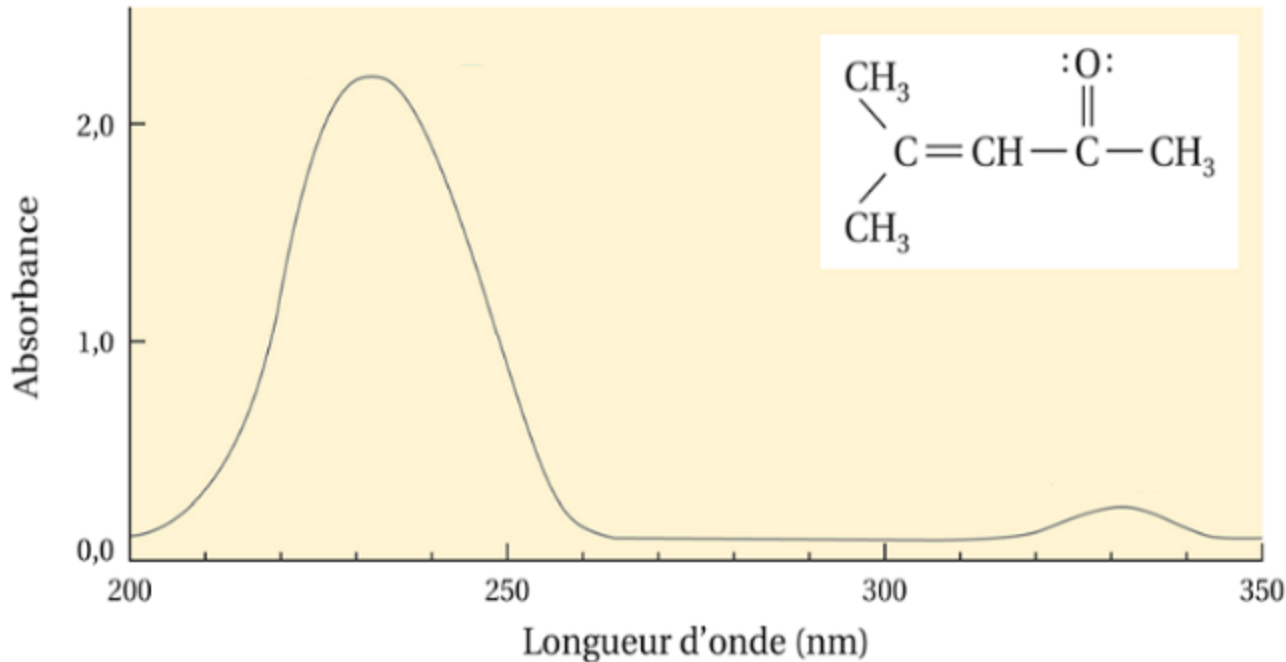


Dans le cas de l'oxyde de mésityle, la conformation s-cis est plus stable que la s-trans à cause de la répulsion entre les méthyles (écart à la planéité avec un angle dièdre de 38°)



2. Structure géométrique et électronique

Spectroscopie ultraviolette (180 à 400 nm, le visible : 400-800 nm)

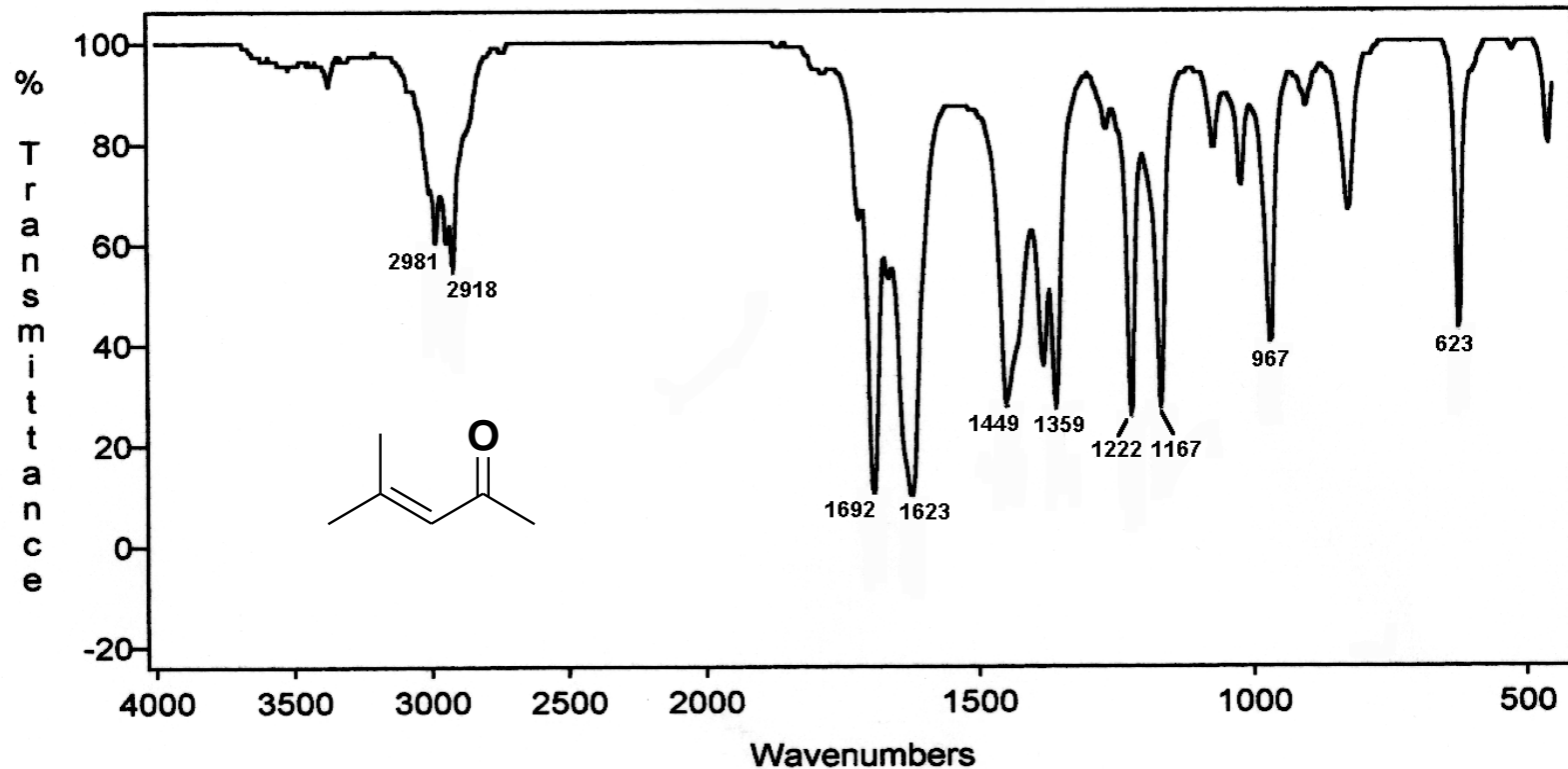


composé	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	Transition $n \rightarrow \pi^*$
propanone	188 nm	279 nm
oxyde de mésityle	236 nm	315 nm

Par rapport à un carbonyle non conjugué comme la propanone (acétone), on observe un déplacement des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome).

2. Structure géométrique et électronique

Spectroscopie infrarouge

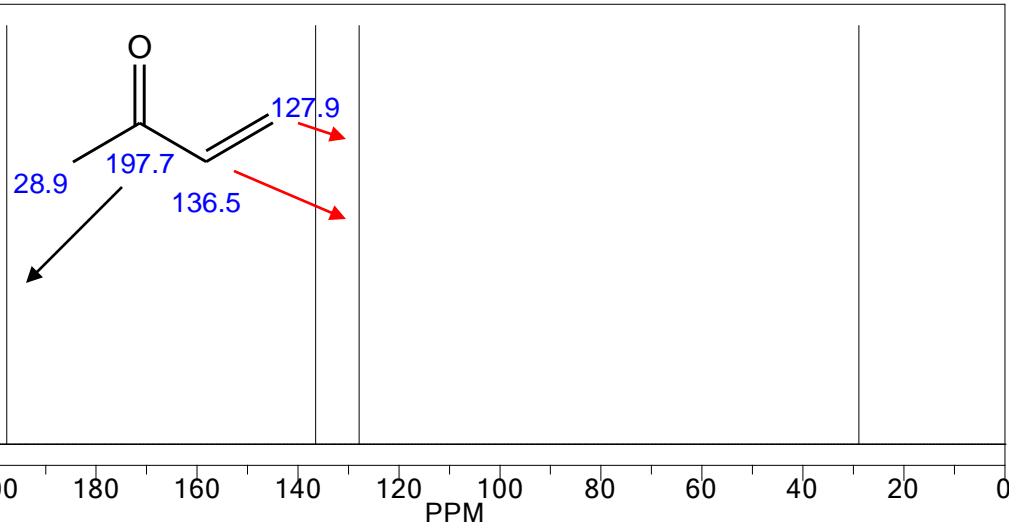


Deux bandes caractéristiques : C=C vers 1615 cm⁻¹ et C=O vers 1680 cm⁻¹

Par rapport à une cétone non conjugué : valeur de la fréquence du C=O et C=C réduite d'environ 30 cm⁻¹
(Buténone : 1719 cm⁻¹)

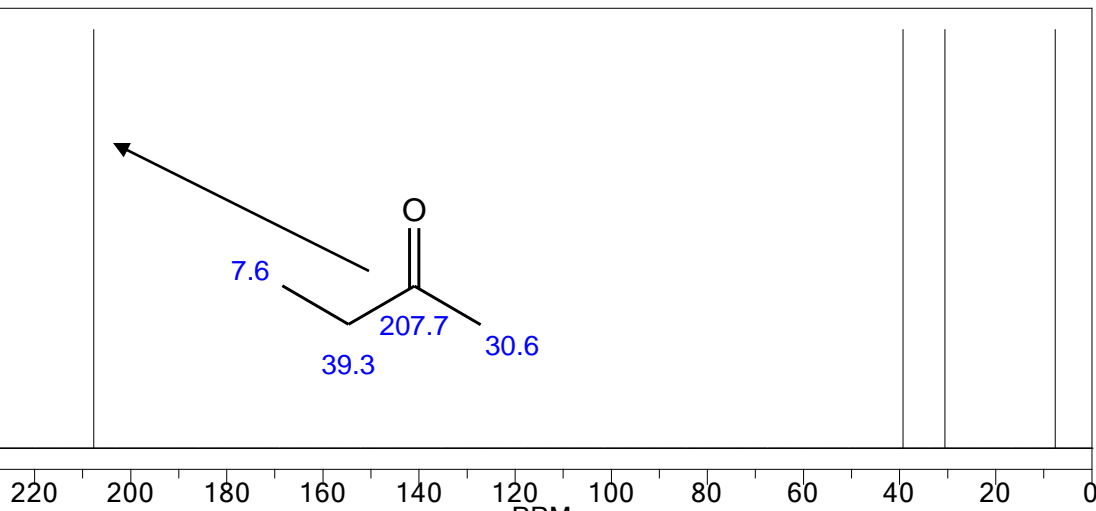
2. Structure géométrique et électronique

Spectroscopie RMN (carbone 13)



La présence d'une conjugaison avec une double liaison abaisse la valeur du pic du C=O

La valeur du signal est plus blindé



2. Structure géométrique et électronique

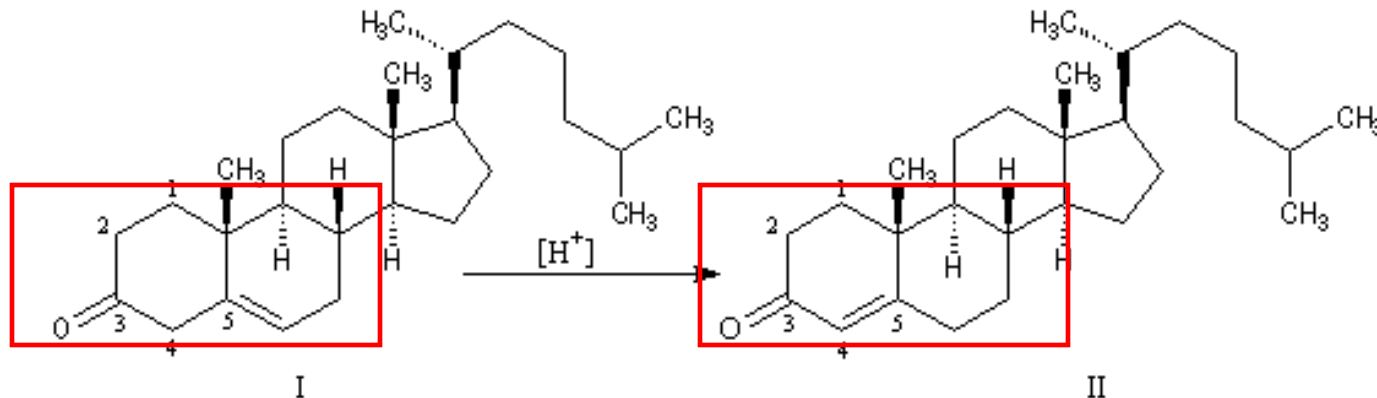
Stabilité des étones:

Du fait de leur caractère conjugué, les α -étones sont plus stables que les β -étones.

Ainsi celles-ci ont tendance à conduire aux premières par isomérisation (quand les conditions le permettent).

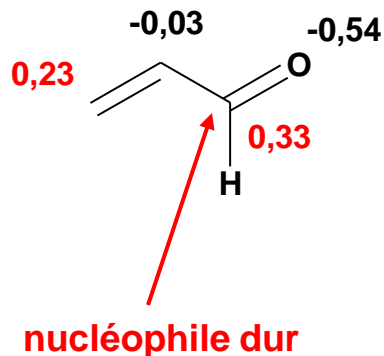
La migration de la double liaison est catalysée par les acides.

Exemple l'isomérisation de la cholest-5-ène-3-one (I) en cholest-4-ène-3-one (II) plus stable.



2. Structure géométrique et électronique

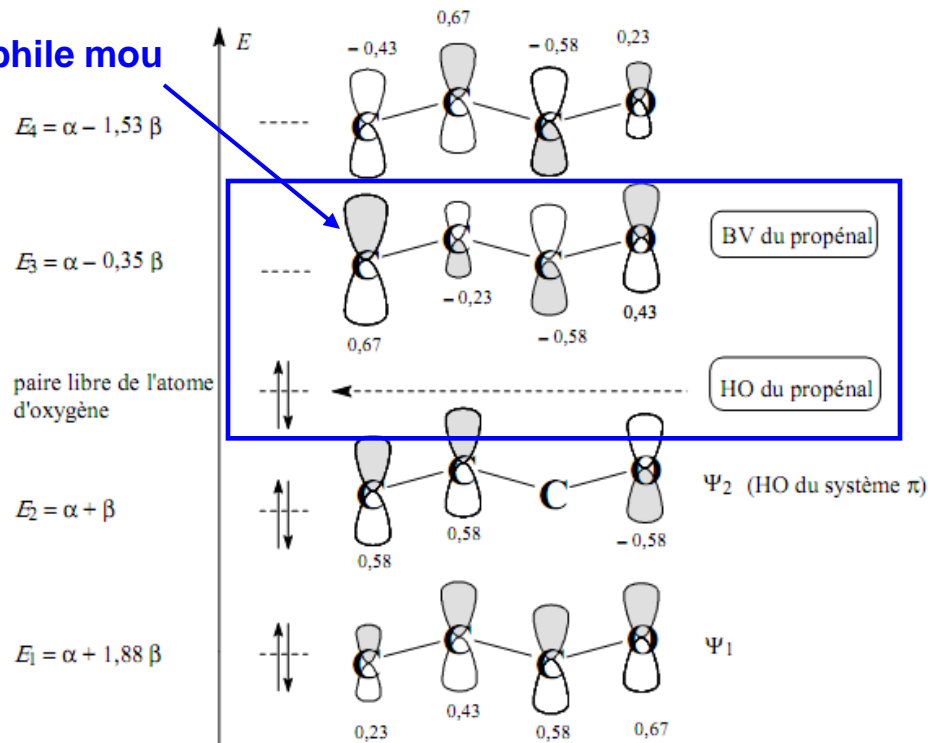
Les charges nettes des différents atomes (BV)



Les énones réagiront principalement en tant **qu'électrophiles**

Diagramme des énergies des orbitales frontières de l'acroléine :

Nucléophile mou



• un **nucléophile dur** réagira *sous contrôle de charge* sur l'atome de carbone 2 qui développe la **plus grande densité électronique** (réaction en 1,2).

• un **nucléophile mou** réagira de préférence *sous contrôle orbitalaire* sur l'atome qui possède le **plus gros coefficient dans la BV** c'est-à-dire sur l'atome de carbone 4 (réaction en 1,4).

2. Structure géométrique et électronique

Rappel :

Principe HSAB de Pearson :

les **acides durs** ont tendance à s'associer aux **bases dures** tandis que les **acides mous** ont tendance à s'associer **aux bases molles**.

<u>Acide</u>	dur	petite taille, fortement électropositif, difficile à réduire
	mou	grande taille, peu électropositif, facile à réduire

durs	intermédiaires	mous
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , $AlCl_3$, RCO^+	Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , R_3C^+ , SO_2	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Br^+ , I^+ , , carbènes

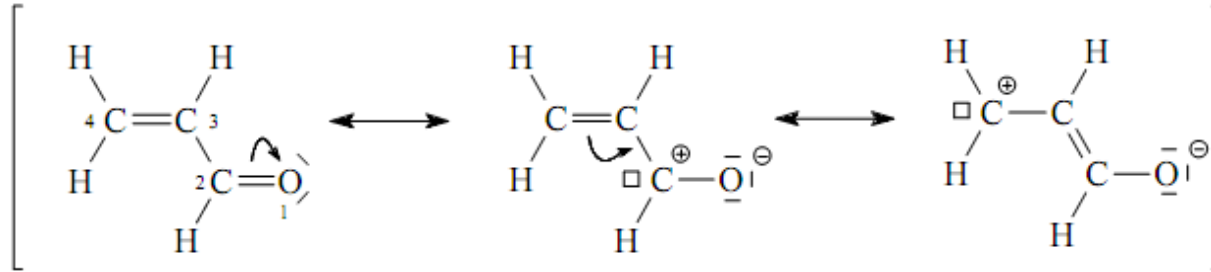
2. Structure géométrique et électronique

Principe HSAB de Pearson

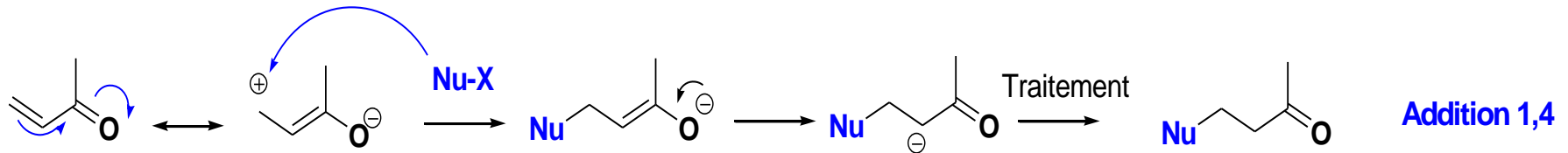
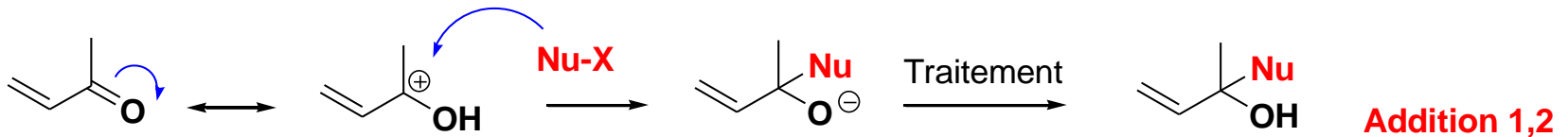
<u>Base</u>	dure	Fortement électronégative, peu polarisable, difficile à oxyder (fortement chargée, orbitales contractées)
	molle	faiblement électronégative, très polarisable, facile à oxyder

dures	intermédiaires	molles
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , AcO^- , RO^- H_2O , NH_3 , NR_3 , ROH , R_2O , RNH_2	ArNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^-	H^- , I^- , R_3P , C_6H_6 , C_2H_4 , CN^- , SCN^- , R_2S , RSH , RS^- , SO_3^{2-}

2. Structure géométrique et électronique



La méthode de la mésomérie fait apparaître 2 **sites électrophiles** (en 2 et en 4)



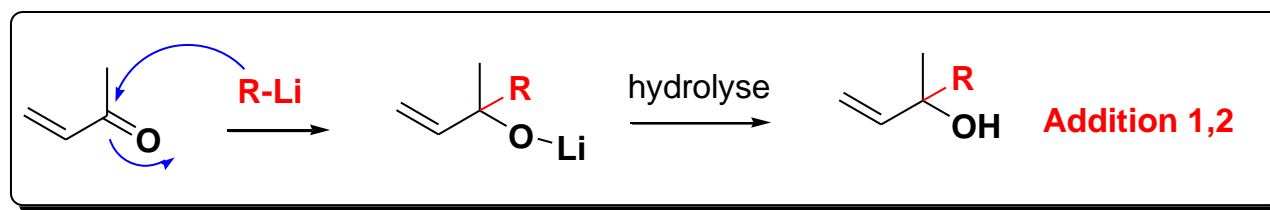
3. Action des organométalliques

Addition des organométalliques :

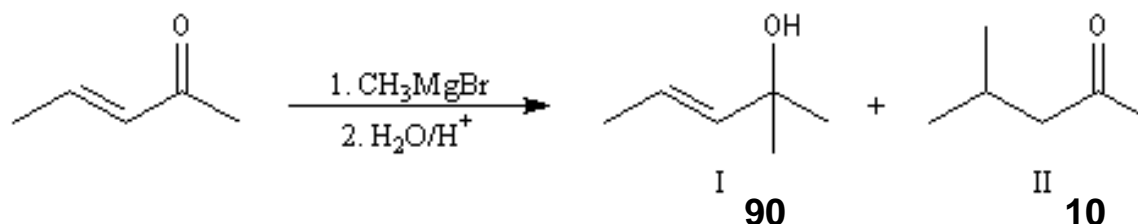
□ **Les organolithiens** fournissent préférentiellement le produit **d'addition 1, 2**.

Le cation lithium (**petit et peu polarisable**) est un acide dur. Son association avec l'atome d'oxygène du groupe carbonyle qui est une base dure est à l'origine du phénomène d'activation électrophile.

La réaction est **sous contrôle de charge**.

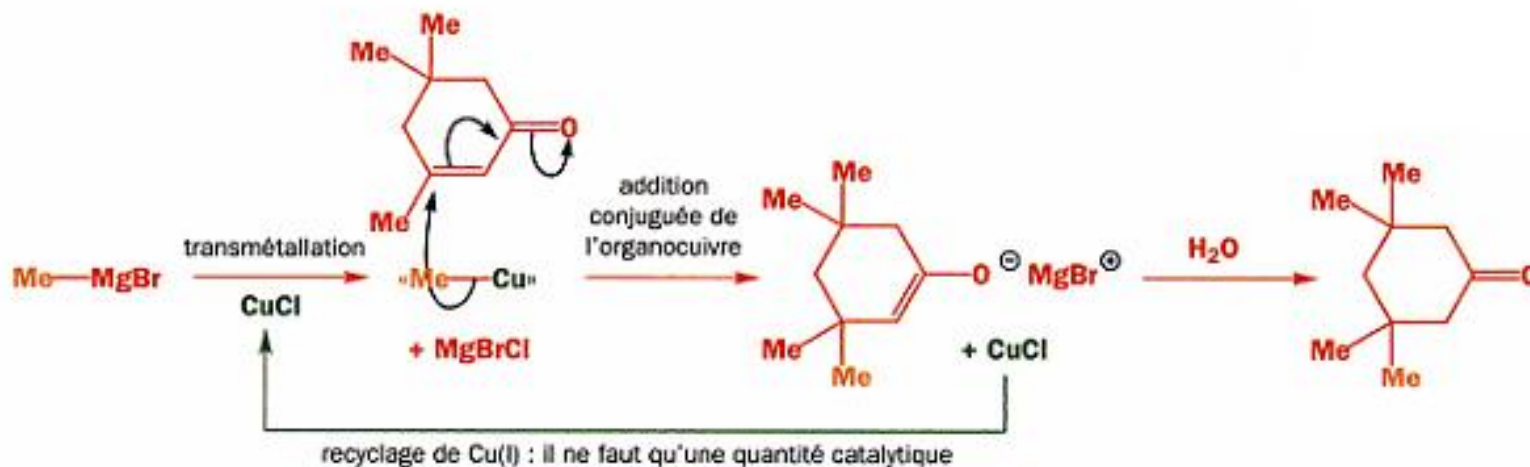


□ **Les organomagnésiens** : Mg^{2+} est classé dans les **acides durs**, mais son action sur l'oxygène du carbonyle est altérée par le Br (base intermédiaire). Les organomagnésiens fournissent donc généralement **un mélange** de produits d'addition 1, 2 (majoritaire) mais aussi d'addition 1, 4 (minoritaire). **L'encombrement stérique** joue un rôle important.



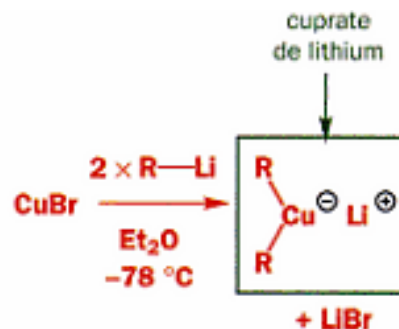
3. Action des organométalliques

- ❑ **Les organocuprates** : L'ajout de **CuBr** (quantité catalytique) augmente considérablement l'addition 1, 4, Cu^+ est un acide mou. On forme in situ le cuprate magnésien (Cuprate de Normant)



Ici noté « Me-Cu » : structure précise non connue

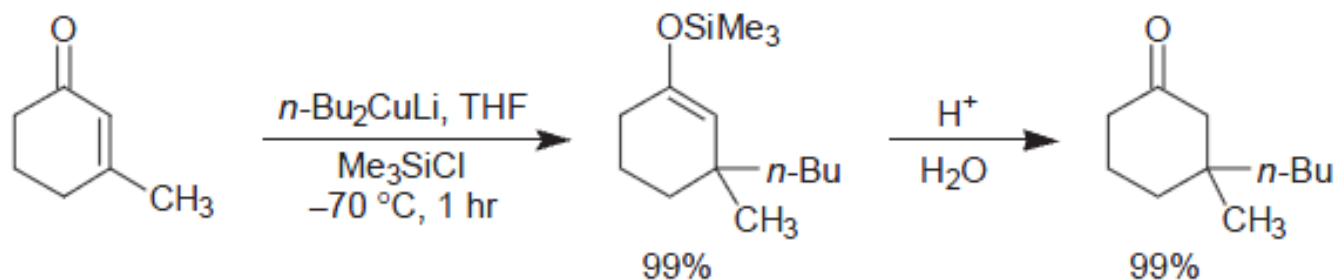
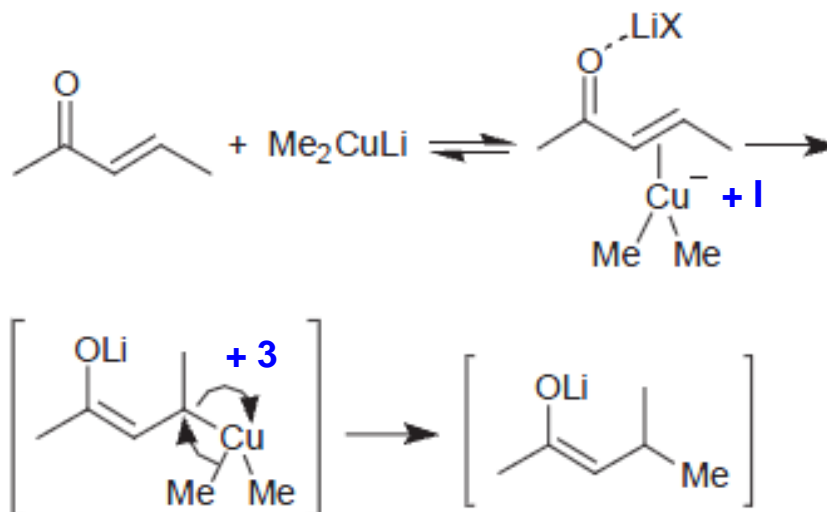
Formation de cuprate (structure connue) : les cuprates lithiens de Gillman:



3. Action des organométalliques

□ Addition de cuprates : (mécanisme sujet à controverse, radicalaire, complexe π)

1. Association oléfine-cuprate réversible
2. Addition oxydative (+1 à +3)
3. Elimination réductrice (+3 à +1)



La réaction s'effectue avec une très grande sélectivité
Ajout de TMSCl pour accélérer l'addition

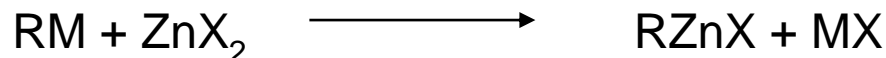
3. Action des organométalliques

❑ Les orgazinciques :

Les organozinciques sont généralement préparés par une réaction entre un dérive halogène et le zinc.

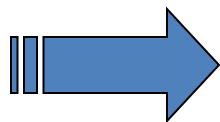


On peut aussi les préparer par réaction entre l'organomagnésien correspondant et $ZnCl_2$ catalysé par le palladium

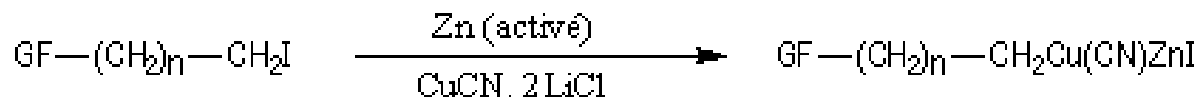


• A la différence des magnésiens ordinaires, les organozinciques **sont compatibles** avec une grande variété de groupes fonctionnels (ester, nitrile, amine etc).

Mais **ils sont peu nucléophiles**.



Solution : ajout de Cu : $CuCN$, 2 $LiCl$ conduit au cuprate de Knochel (Munich) beaucoup plus réactif.



Cuprate de Knochel : addition 1,4



3. Action des organométalliques

Résumé des produits d'additions majoritaires en fonction des organométalliques :

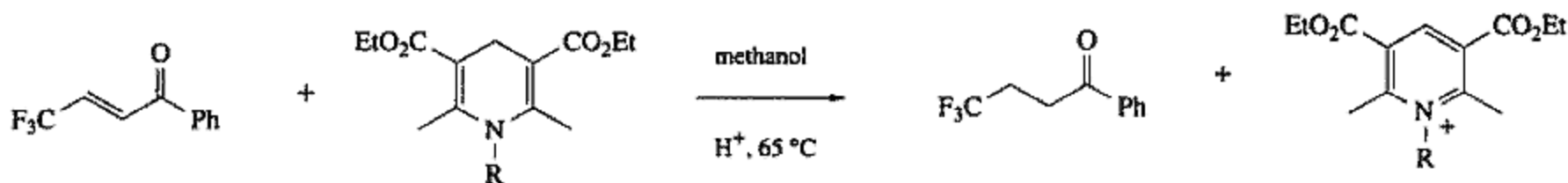
Nucleophile	1,2-Addition	1,4-Addition
RLi	+	—
RMgX	+	—
R ₂ CuLi	—	+
RMgX • CuX	—	+
GF — (CH ₂) _n — CH ₂ Cu(CN)ZnI	—	+

4. Réduction des énones

□ Réduction sélective en position 1,4 :

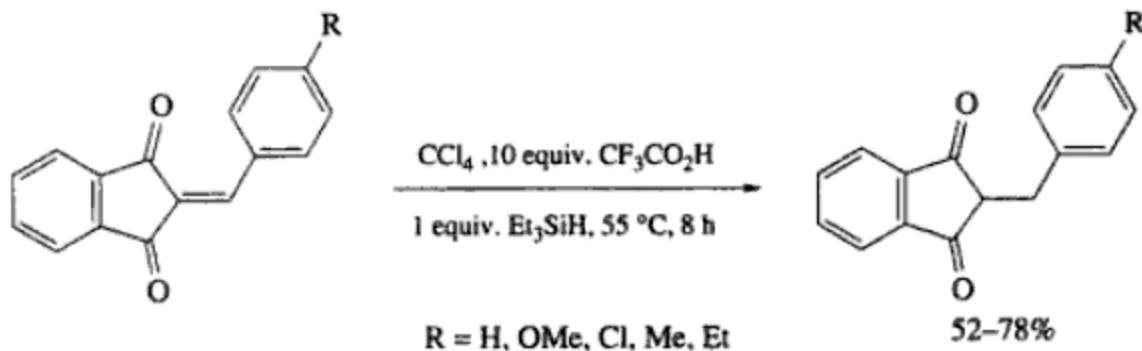
1. Réduction biomimétique modèle NADPH

Déjà vu précédemment. Il s'agit d'un transfert d'hydrure de la 1,4 dihydropyridine vers la double liaison de l'énone (réaction douce)



2. Réduction avec les silanes :

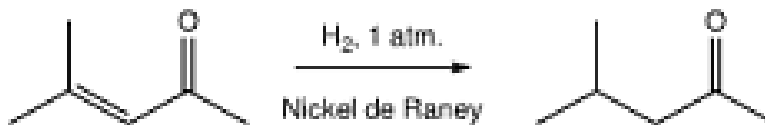
En n'utilisant qu'un seul équivalent de dérivé silane, il est possible de réduire sélectivement la liaison $\text{C}=\text{C}$



4. Réduction des énones

3. Réduction par hydrogénation (en présence de métal: Ni, Pd, Pt) :

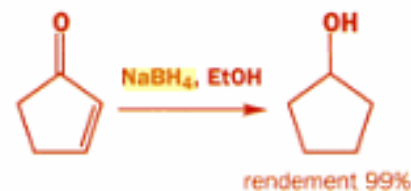
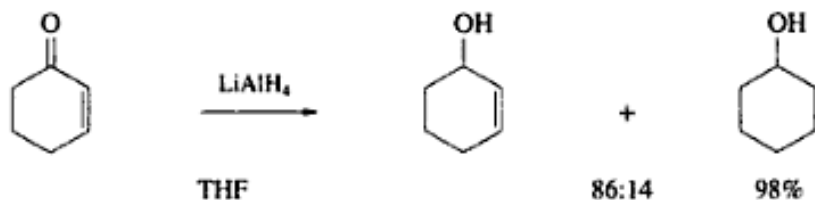
L'hydrogénation d'une C=O est beaucoup moins rapide de celle d'une C=C : hydrogénation sélective



❑ Réduction non sélective :

Avec les hydrures NaBH_4 (favorise 1,4 mais réduit aussi en 1,2) et LiAlH_4 (favorise 1,2), les réactions de réductions ne sont pas sélectives.

Il y a souvent des **mélanges de produits**, 1,4-1,2 ainsi que des doubles réductions



D'abord C=C puis C=O

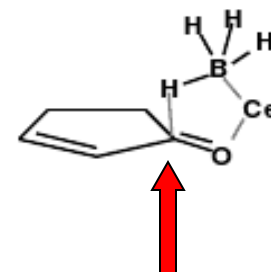
Solution : Réaction de LUCHE

4. Réduction des énone

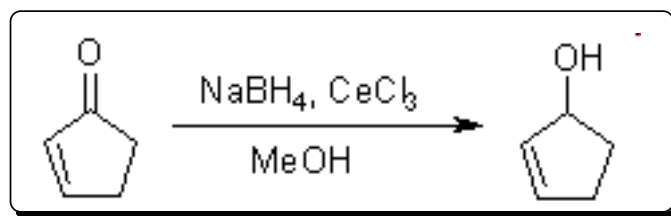
□ Réduction sélective en position 1,2

Utilisation de CeCl_3 (acide de Lewis) pour **activer le carbonyle**.

Le cérium est très oxophile, il vient chélater l'oxygène du carbonyle

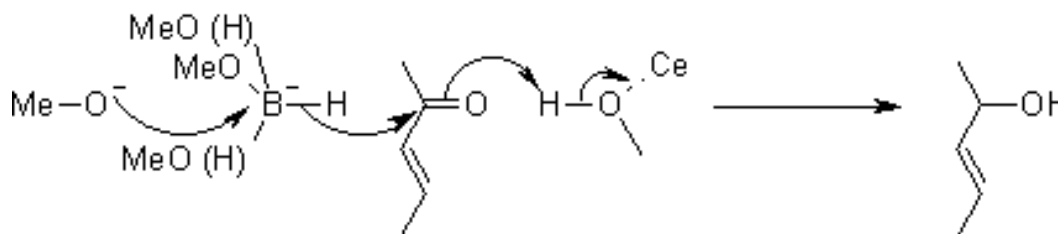
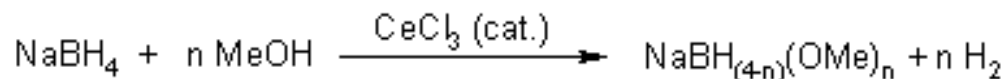


Augmentation de l'électrophilie



Dans le méthanol, le cérium active l'hydroxyle.

L'association du méthanol avec NaBH_4 en présence de CeCl_3 permet de conduire au methoxyborohydrure de sodium (réactif plus dur selon HSAB), donc une attaque 1,2 renforcée.



5. Addition de Michaël



L'addition conjuguée d'un nucléophile sur un substrat α , β -éthylénique a été mise en évidence par Arthur Michael en 1887.

Cette réaction est très utile pour réaliser des allongements de chaînes carbonées

❑ Elle met en jeu des **nucléophiles variés** :

- 1- ion énolate,
- 2- ion cyanure,
- 3- dithiane lithié,
- 4- énamine (voir chapitre amine)
- 5- ylures de sulfoxonium

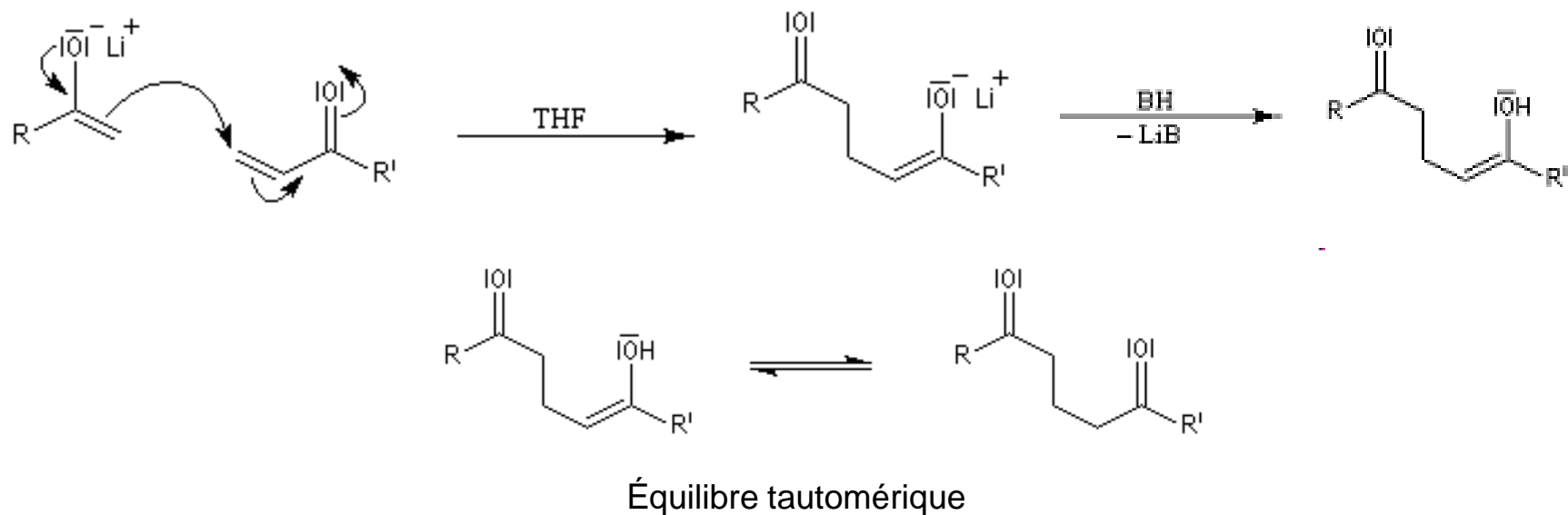
❑ De même des substrats divers peuvent être utilisés comme accepteurs de Michael :

- 1- aldéhydes,
- 2- cétones,
- 3- esters,
- 4- nitriles etc.

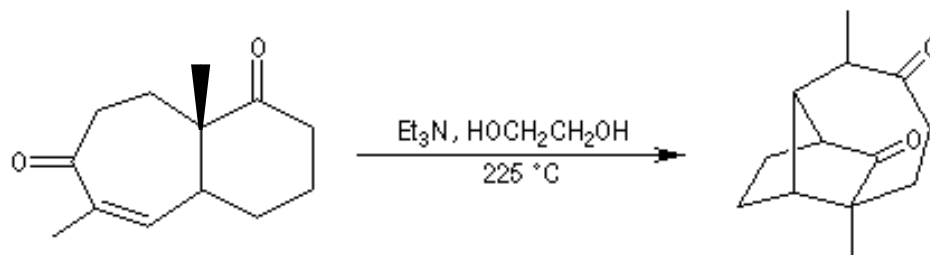
Point commun de ces substrats : ils possèdent une double liaison éthylénique rendue électrophile par un groupe attracteur conjugué avec elle.

5. Addition de Michaël

❑ Exemple d'addition d'un ion énolate avec une alpha énone:

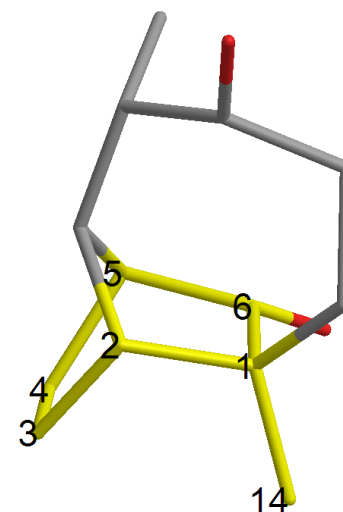
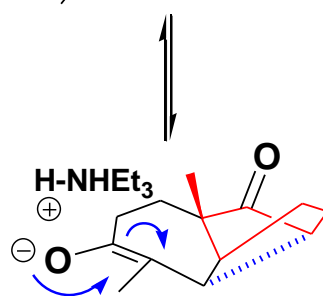
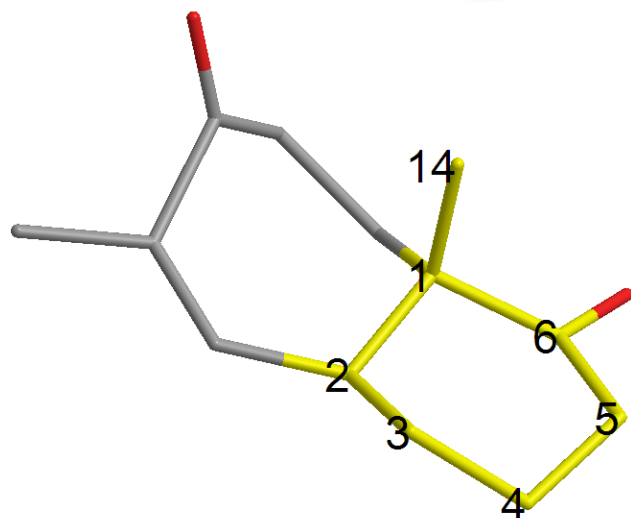
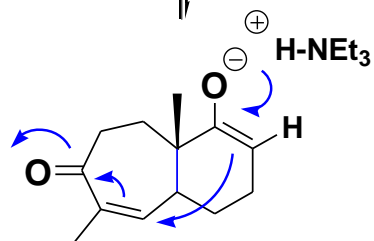
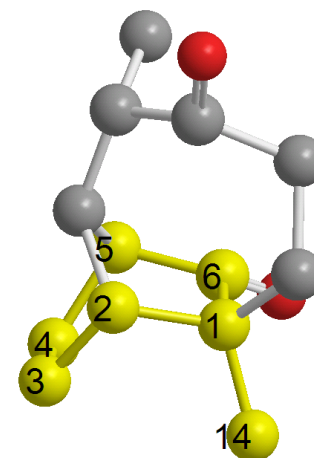
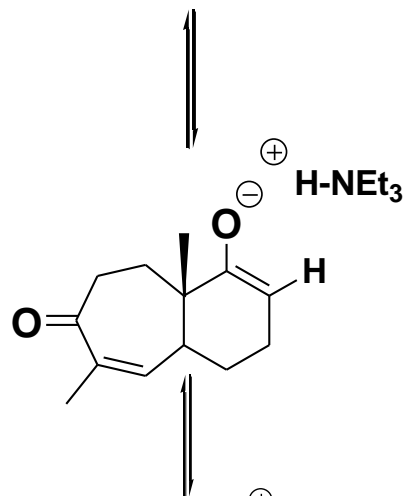
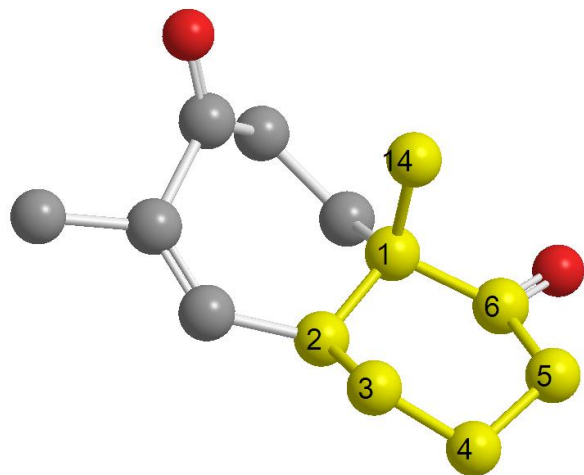
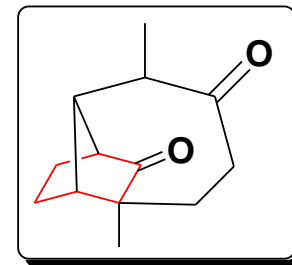
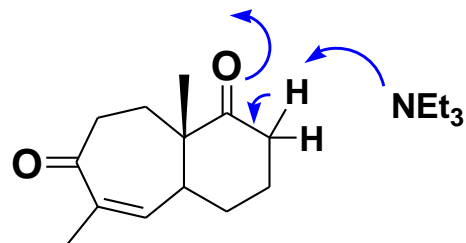
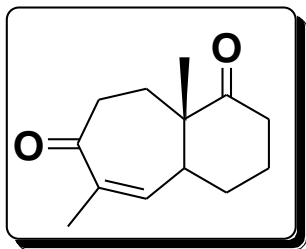


Lorsque la réaction implique deux composés carbonyles, l'un jouant le rôle d'accepteur et l'autre de nucléophile, on obtient **un système dicarbonylé 1,5**.



Exercice d'application : essayez de trouver le mécanisme de cette réaction.

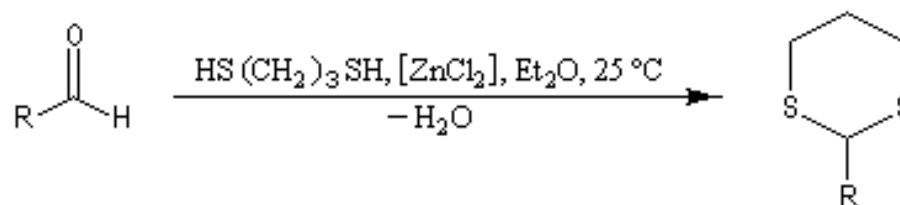
5. Addition de Michaël



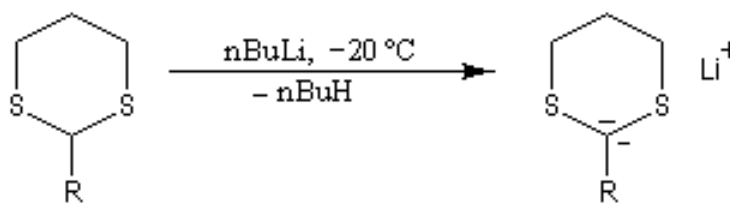
5. Addition de Michaël

❑ Exemple d'addition avec un dithiane lithié

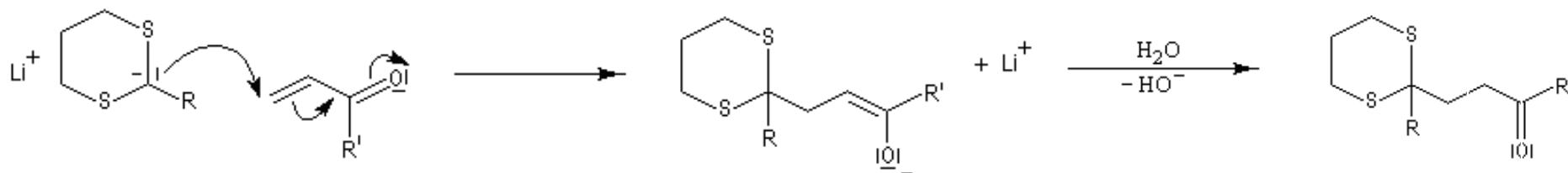
1. Formation du dithioacétal (voir cours carbonyle):



2. Déprotonation par le BuLi (Le soufre stabilise les charges négatives en α grâce à ces orbitales d)



3. Addition de Michaël

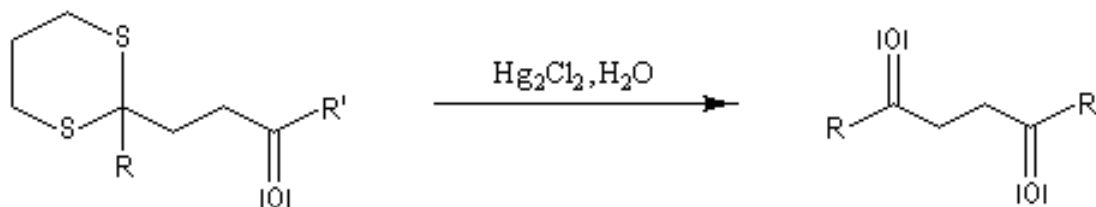


Note : il y a eu inversion de polarité de la molécule de départ (aldéhyde : électrophile, dithiane lithié : nucléophile)

Cela s'appelle **l'umpolung** selon Seebach.

5. Addition de Michaël

4. Déprotection du dithiacétal, régénération du carbonyl



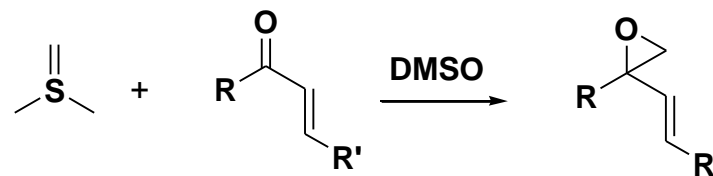
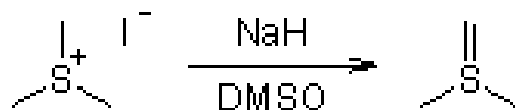
Obtention de dérivés dicarbonylés 1,4

❑ Exemple d'addition avec un ylure de soufre : Corey-Chaykovsky

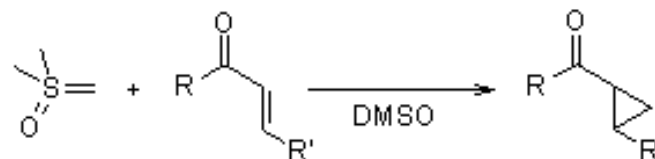
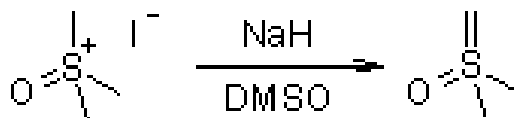
Avec l'ylure du **sulfonium** : Addition sur le carbonyl : obtention d'un **époxyde**

Avec l'ylure du **sulfoxonium** : Addition sur le carbone 4 : obtention d'un **cyclopropane**

Ylure de sulfonium



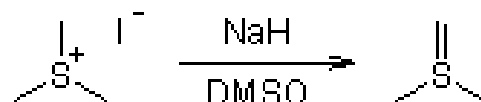
Ylure de sulfoxonium



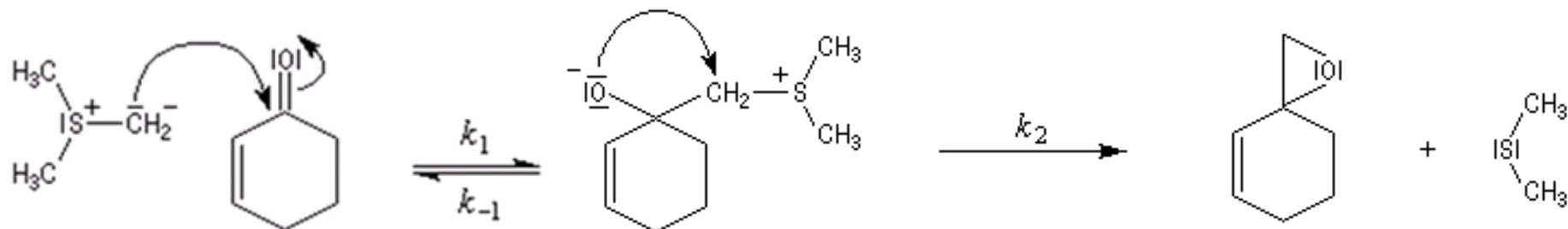
5. Addition de Michaël

Avec l'ylure du **sulfonium** : Addition sur le carbonyle : obtention d'un **époxyde**

L'ylure du **sulfonium** est un ylure « non stabilisé » dur (charge très localisée), il réagit avec le centre dur (le carbonyle)



La réaction entre l'ylure et le carbonyle est quasiment irréversible.

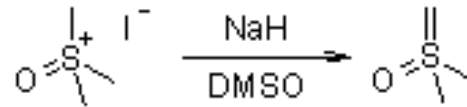


. En effet la substitution nucléophile interne est rapide (**interactions dur-dur**) et irréversible.

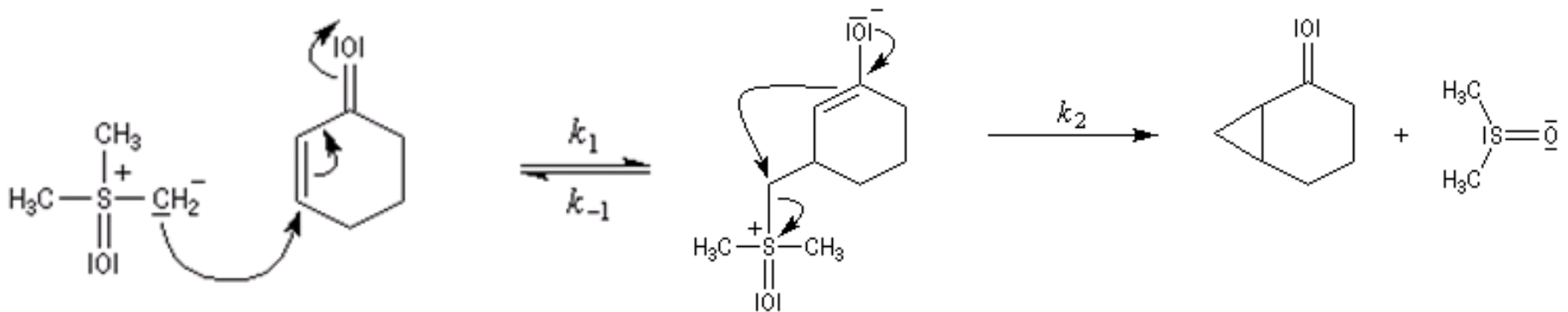
5. Addition de Michaël

Avec l'ylure du **sulfoxonium** : Addition sur le carbonyle : obtention d'un **cyclopropane**

L'ylure de sulfoxonium est un ylure « stabilisé » (dispersion de la charge grâce au S=O), il réagit avec le centre électrophile mou (la double liaison).



Cette fois, l'addition sur le carbonyle est réversible et la réaction de formation de l'époxyde est très lente (interactions dur-mou).



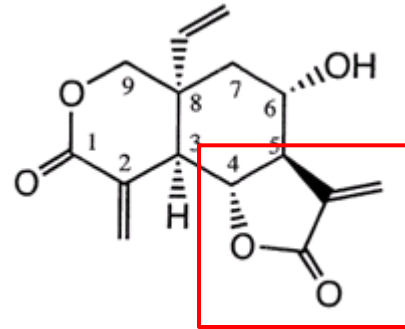
L'addition conjuguée est rapide et quasiment **irréversible** (interaction mou-mou)

5. Addition de Michaël

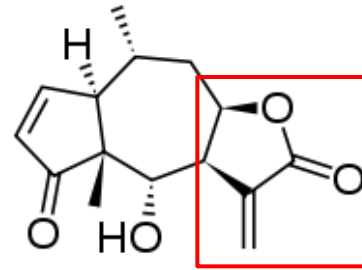
Addition de Michael : Médicament anticancéreux



Vernonia amygdalina :
Plante légumière (Cameroun)



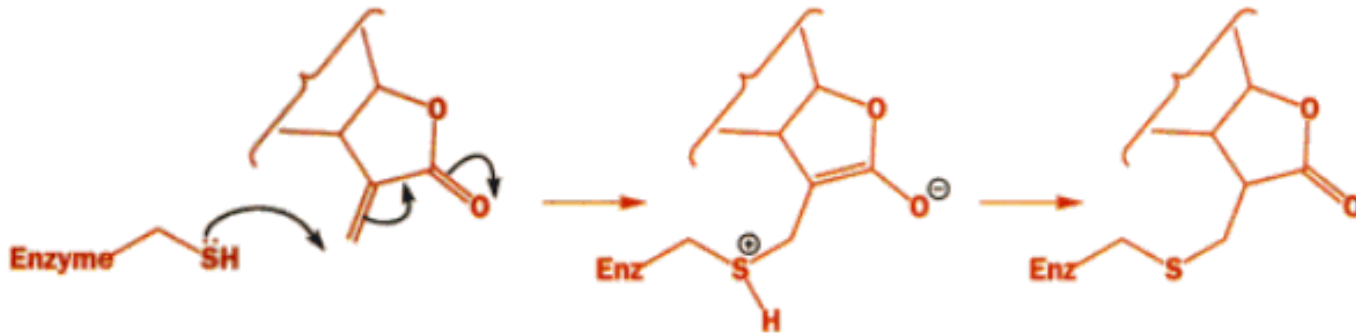
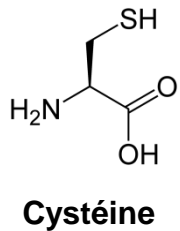
Vernolépine



Hélenaline



Arnica montana :
plante herbacée



Bloque l'ADN polymérase (copie l'ADN à chaque cellule).

Addition de Michael d'un groupement thiol d'une cystéine de l'enzyme sur la molécule

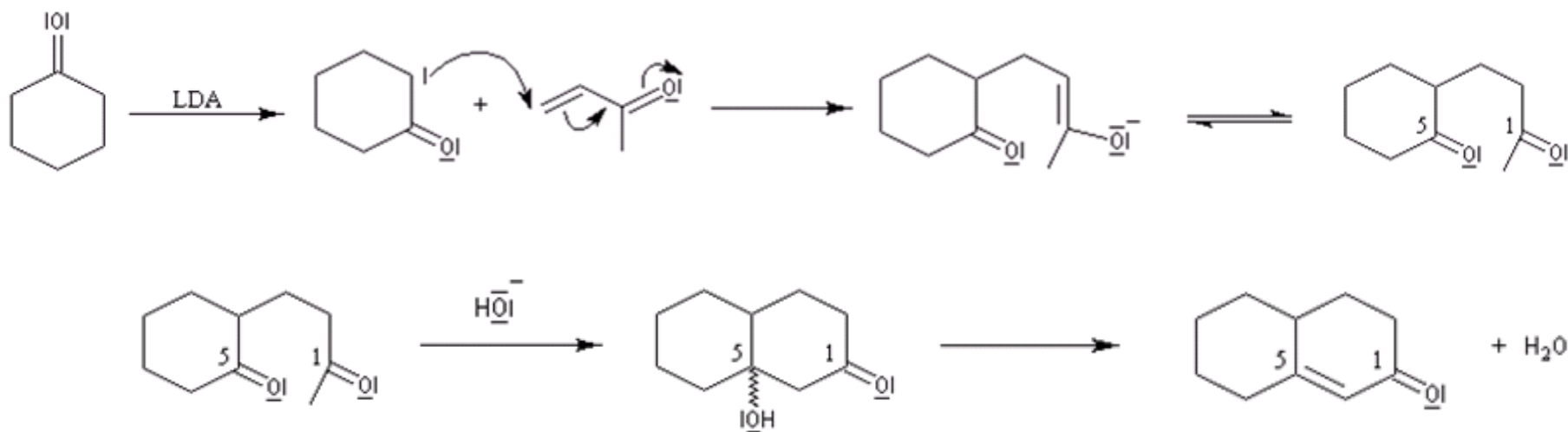
Réaction irréversible, inhibe le fonctionnement de l'enzyme.

5. Addition de Michaël

Combinaisons de réactions : Annélation de Robinson

L'annélation de Robinson (vue précédemment) se compose d'une addition de Michaël suivie d'une céto-lisation.

On commence par faire réagir l'énolate formé sur le réactif de Michaël. Puis une céto-lisation intervient pour former un cycle supplémentaire.



6. Réaction de Baylis-Hillman

Rapportée par le chimiste japonais K. Morita en 1968. Utilisation de **phosphines cyclohexyles** comme catalyseur, mais le rendement est très faible < 20 %.

En 1973, Baylis et Hillman utilisent **une amine tertiaire encombrée** comme catalyseur, le rendement est cette fois excellent.

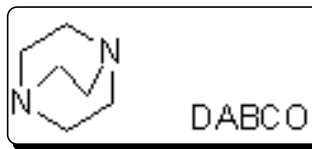
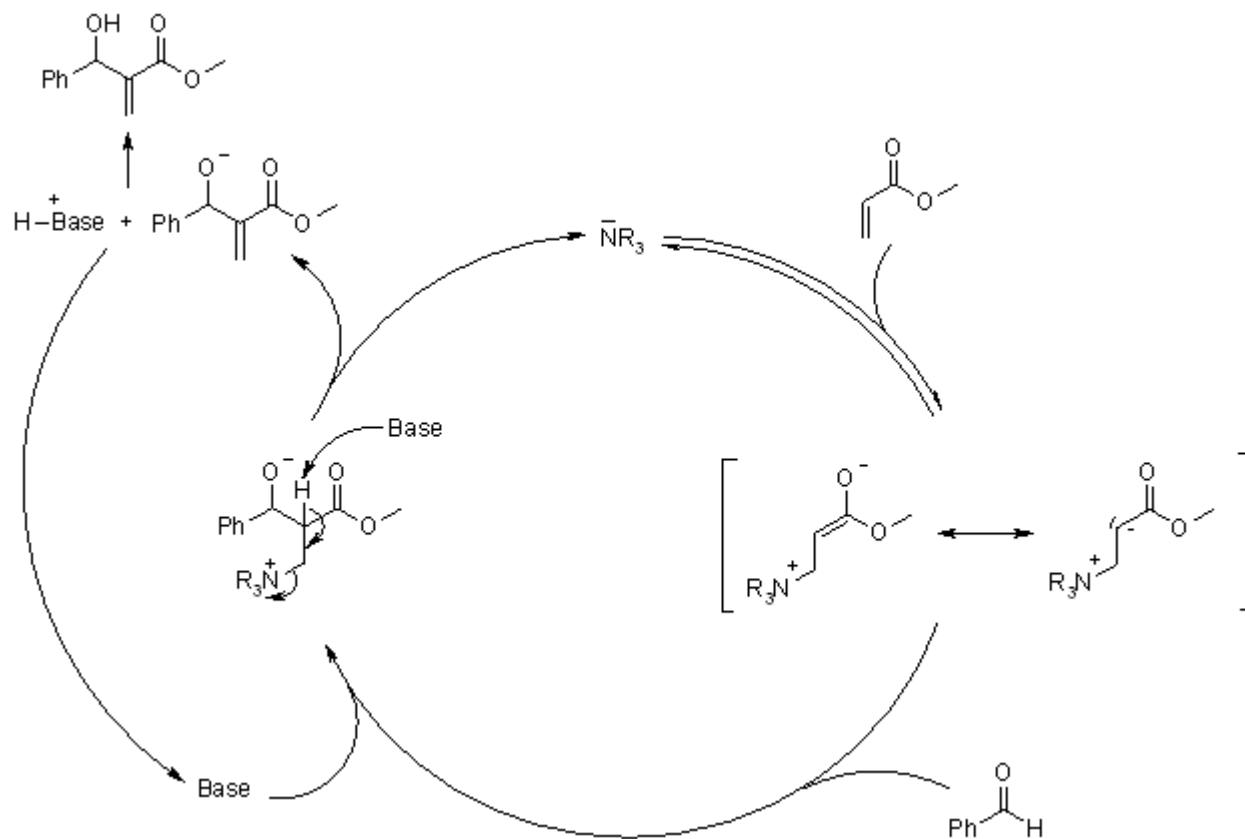
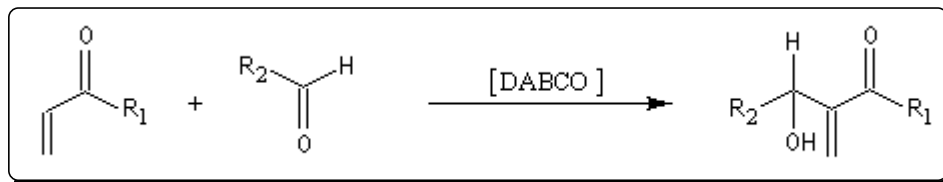
Dérivés conjugués :

R1 = OR (ester)

R1 = NR₂ (amide)

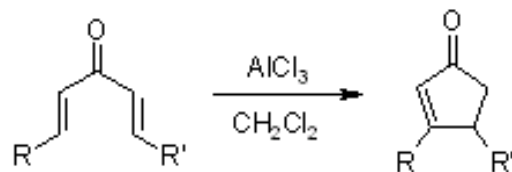
R1 = Alkyle

Acrylonitrile ...



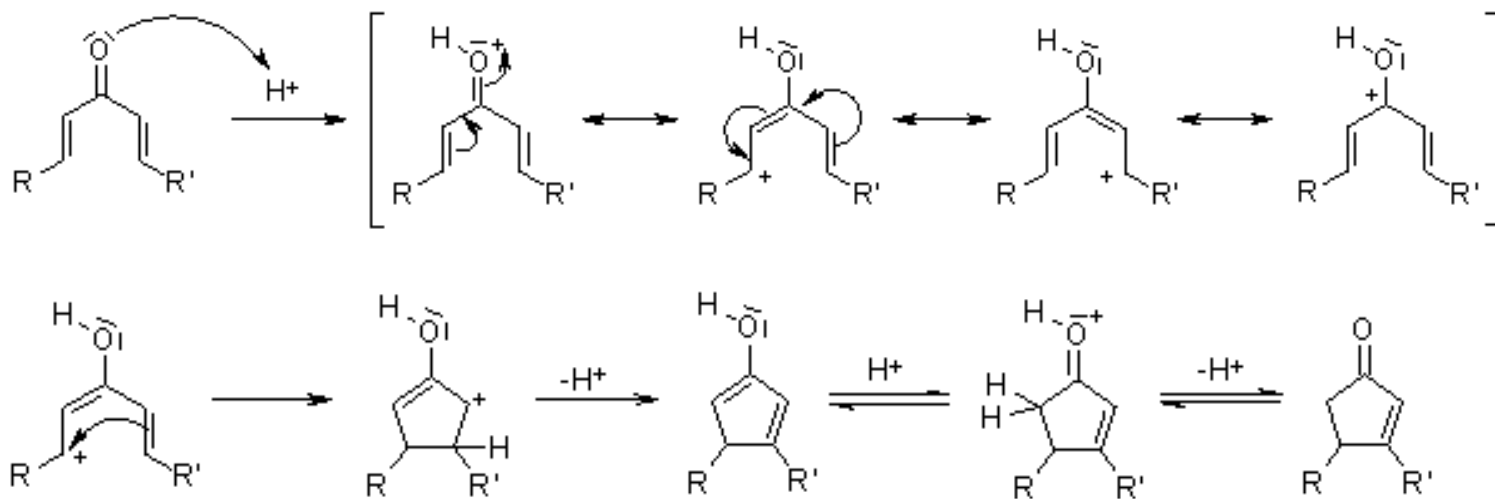
7. Réaction de Nazarov

□ La cyclisation de Nazarov permet d'obtenir des cyclopentenones à partir de divinyl cétones.



□ La réaction est catalysée par les **acides forts de Lewis** ou des acides de Brønsted (plusieurs équivalents d'acide sont souvent nécessaires)

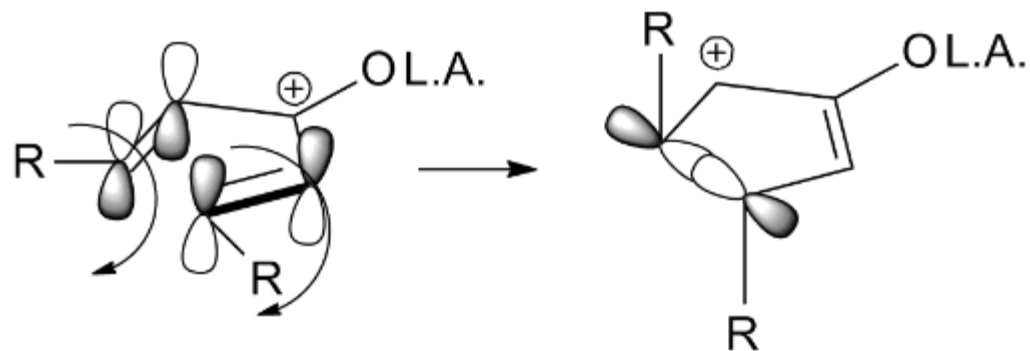
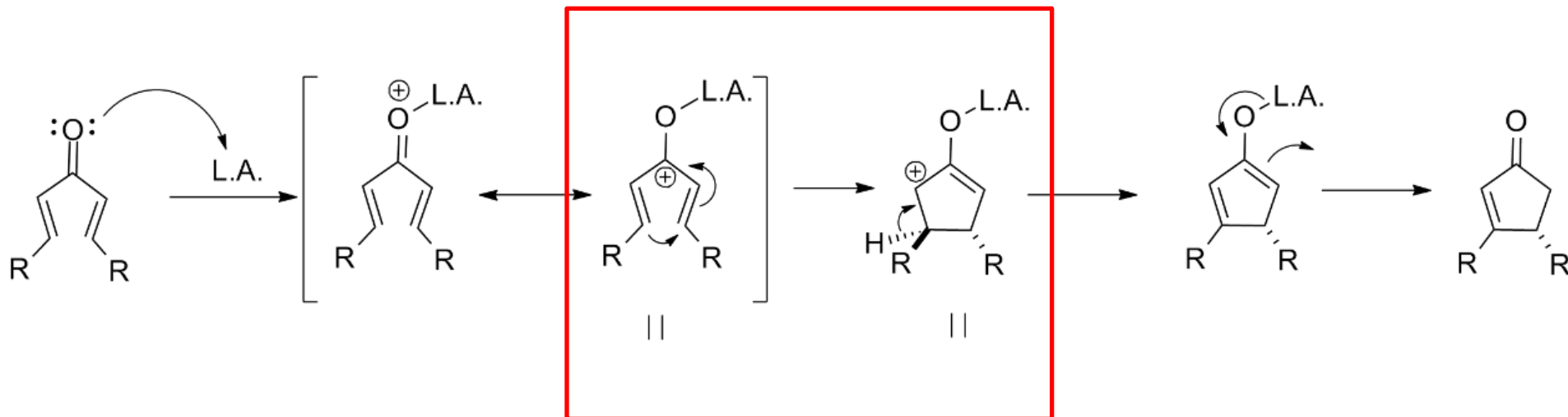
1. Activation du carbonyle, migration des doubles liaisons (formation du carbocation le plus stable)



2. Cyclisation 4 II conrotatoire

La régiosélectivité de la cyclisation est mauvaise si les chaînes latérales (R et R') sont similaires.

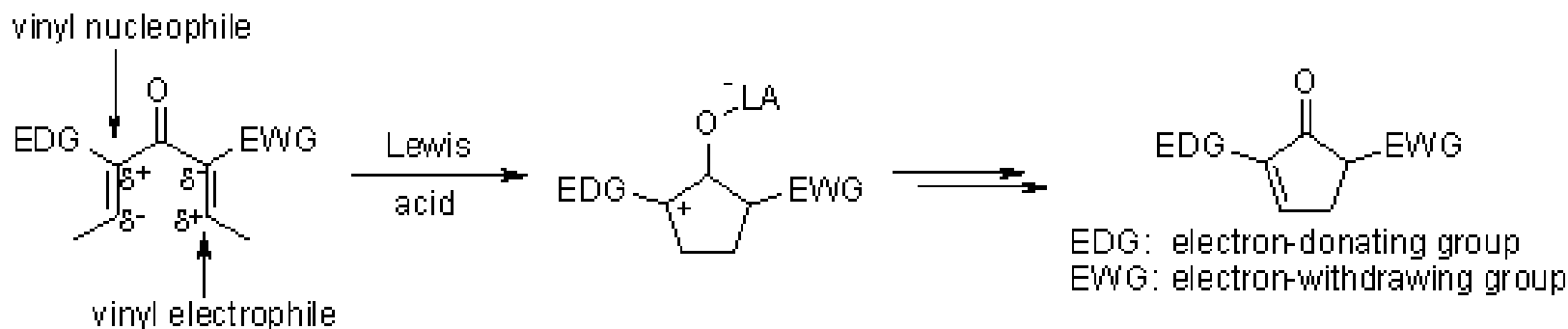
7. Réaction de Nazarov



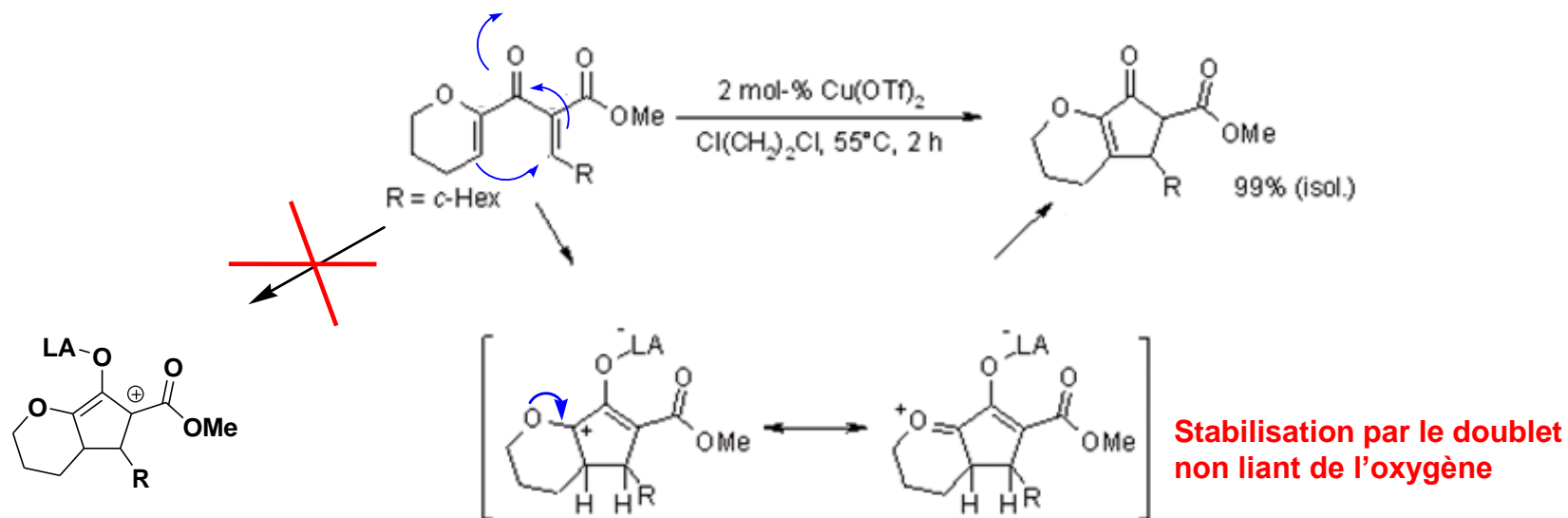
Conrotatoire = même sens

7. Réaction de Nazarov

□ Avec des substrats ayant des substitutions élevées : produit avec la **double liaison la plus substituée** (stable) ayant la plus **grande densité électronique**.



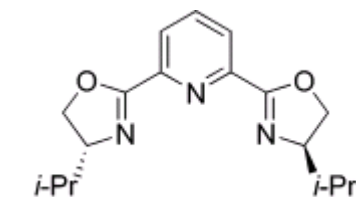
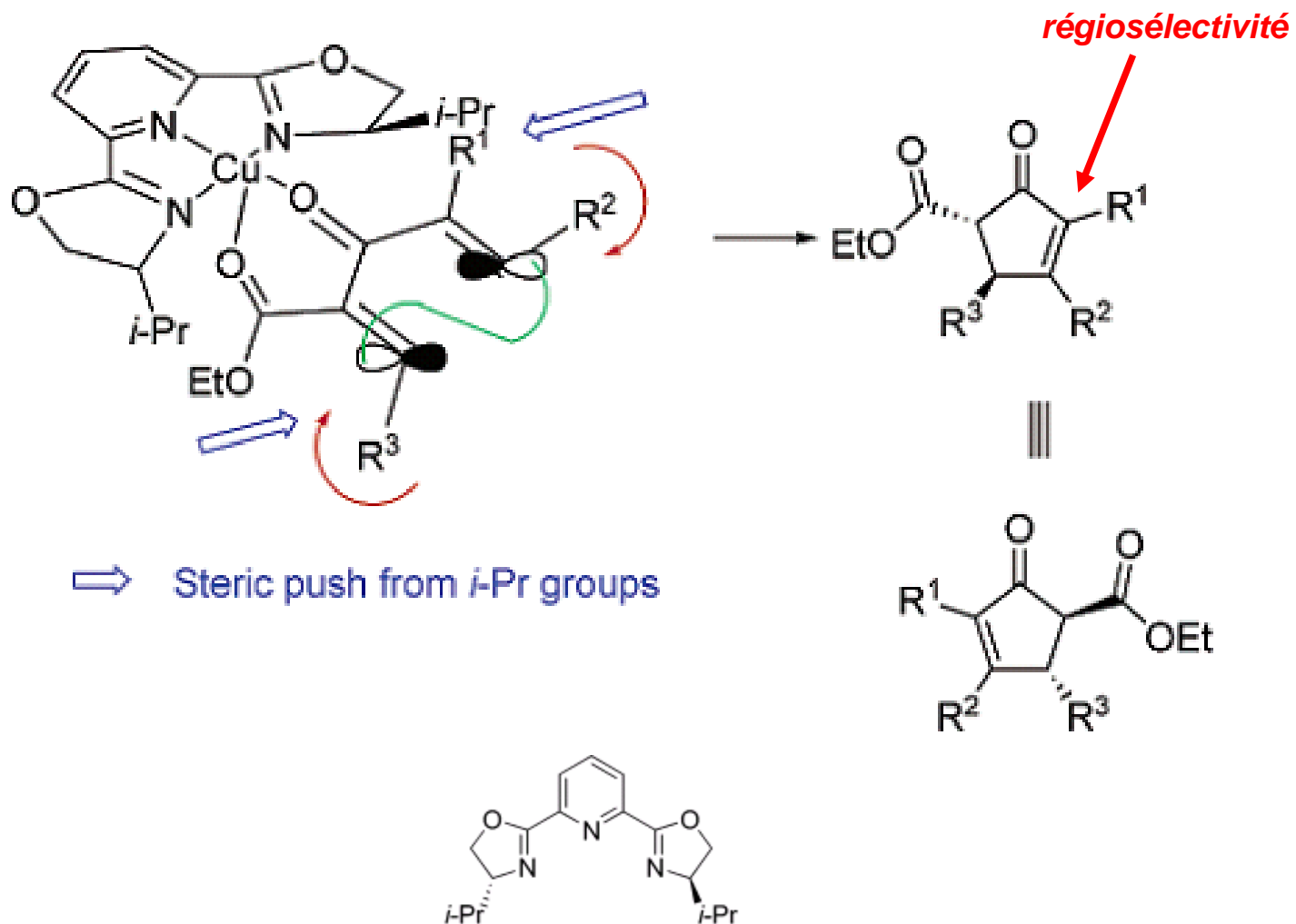
□ Origine de la régiosélectivité : stabilisation du carbocation intermédiaire



Carbocation pas stable
En α d'un groupe électroattracteur

7. Réaction de Nazarov

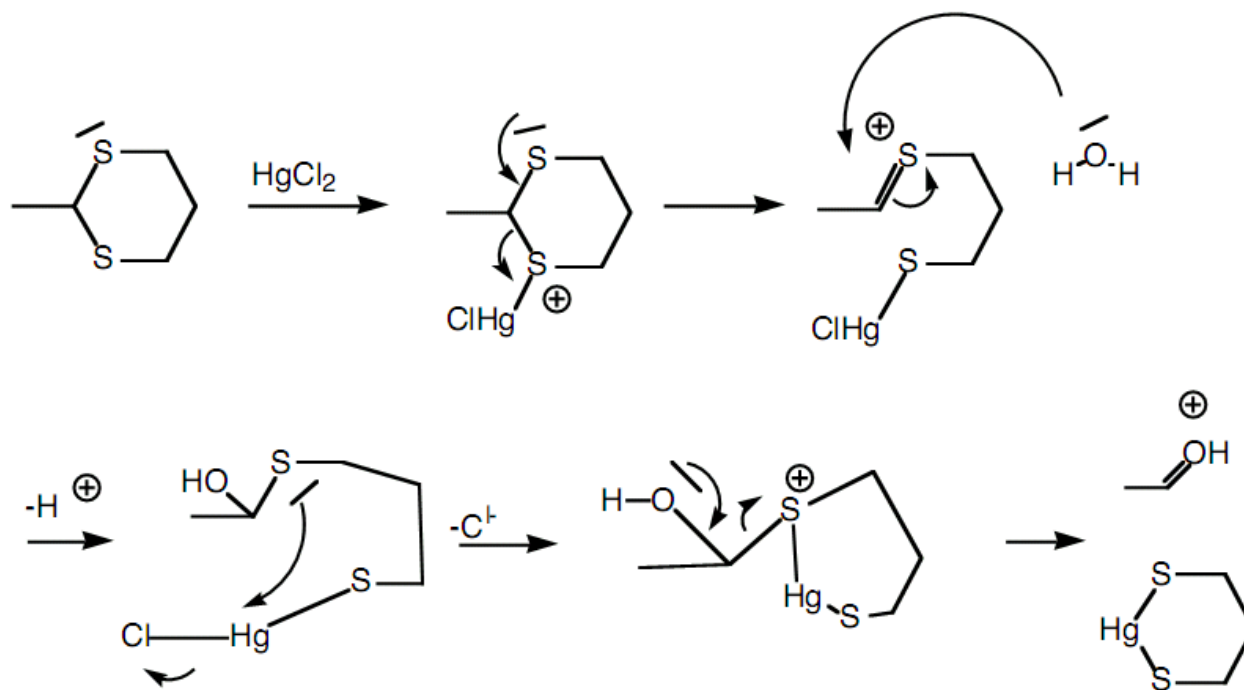
4 Π conrotatoire asymétrique avec acide de Lewis (rare) : on fige le système



Ligand chiral PyBOX

ANNEXES

Déprotection du dithioacétal par les sels de mercure (idem I₂) :

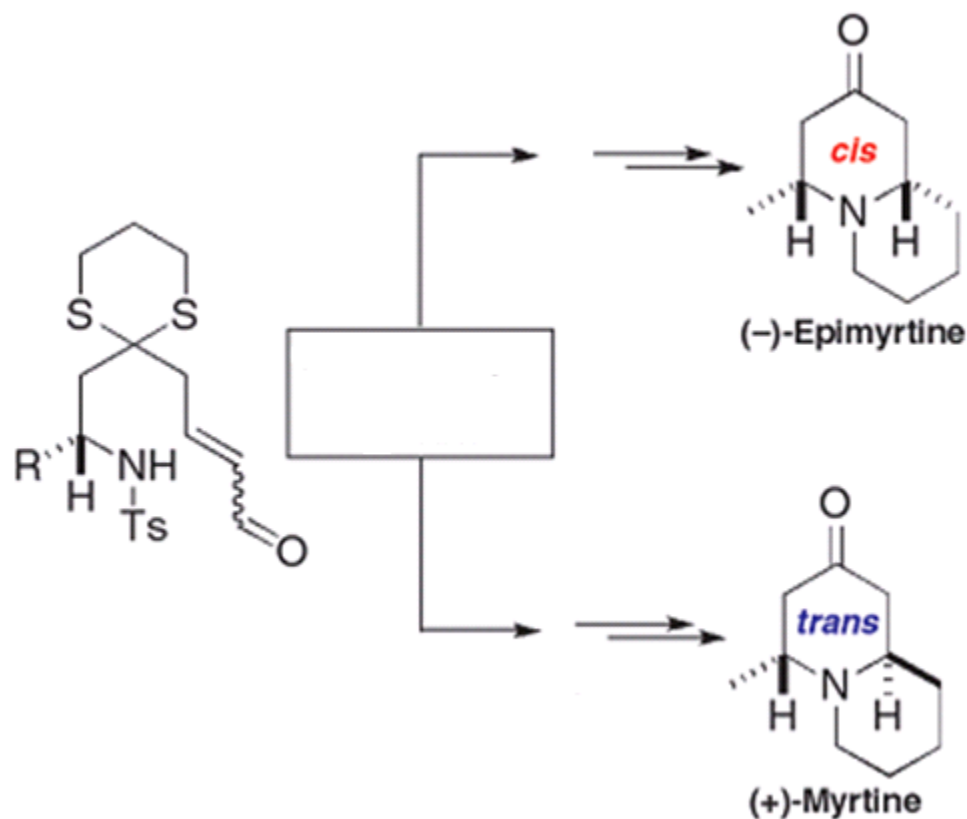


A Facile Synthesis of (+)-Myrtine and (–)-Epimyrine

Org. Lett., Vol. 13, No. 4, 2011

Yongcheng Ying, Hyoungsu Kim, and Jiyong Hong*

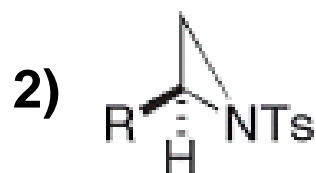
Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina 27708, United States



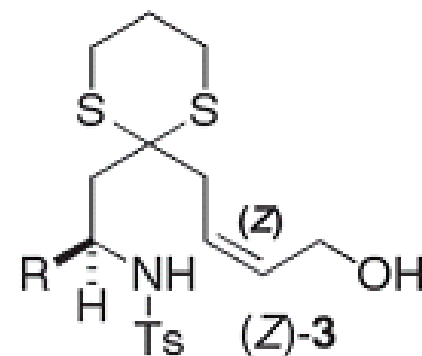
EXERCICE D'APPLICATION

B ??

1) *t*-BuLi (Nb éq????)



3) NH_4Cl

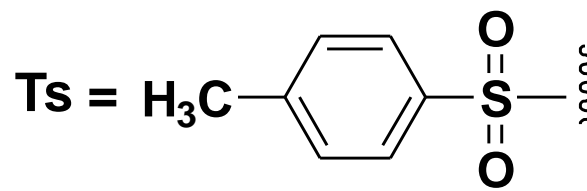


$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$

A ??

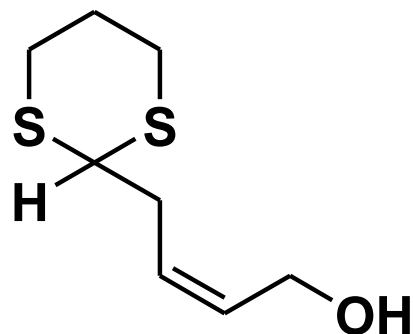
Aide : ouverture de l'aziridine



EXERCICE D'APPLICATION

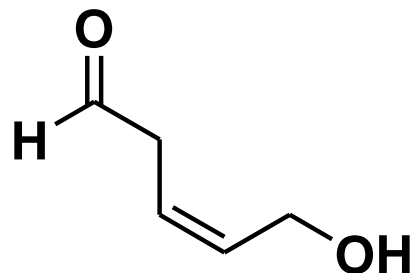
Correction :

B



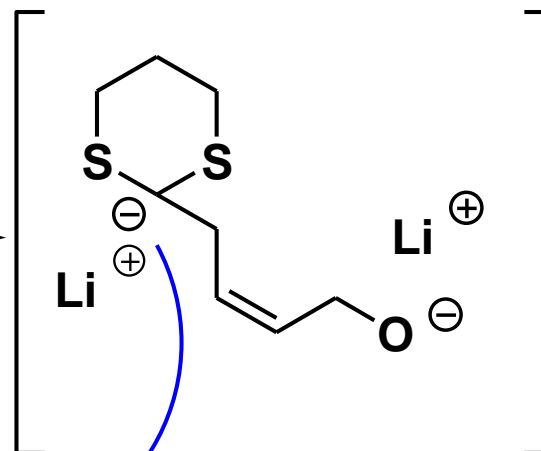
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

A

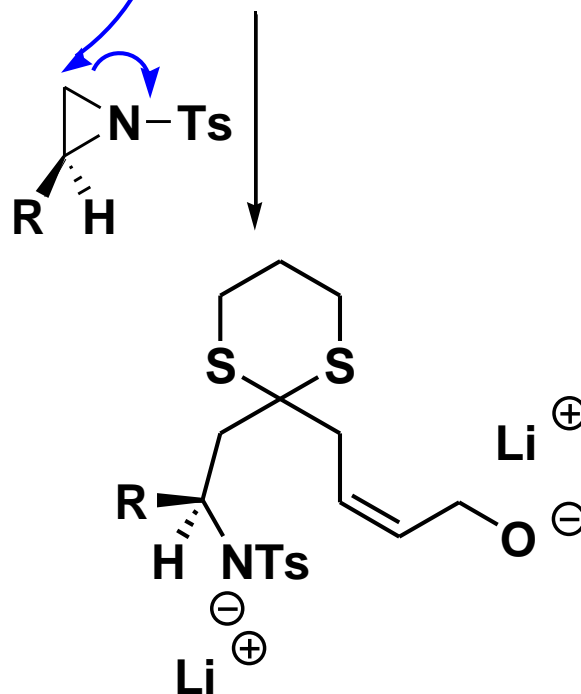


$t\text{-Buli}$

2 eq!!!



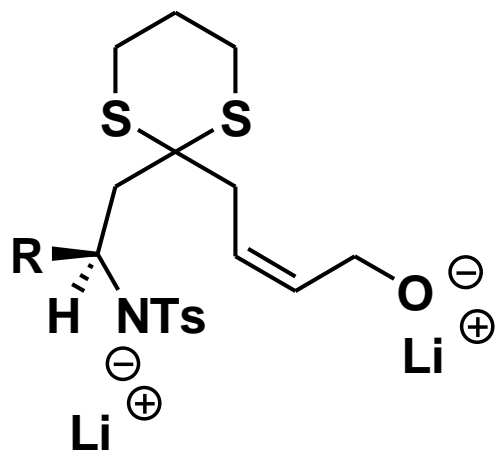
+ réactif que l'alcoolate



Rappel : Pka dithiane = 30 (stabilisation orbitale d du soufre)
Pka alcool = 16-19

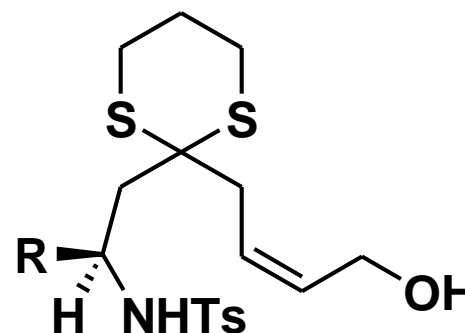
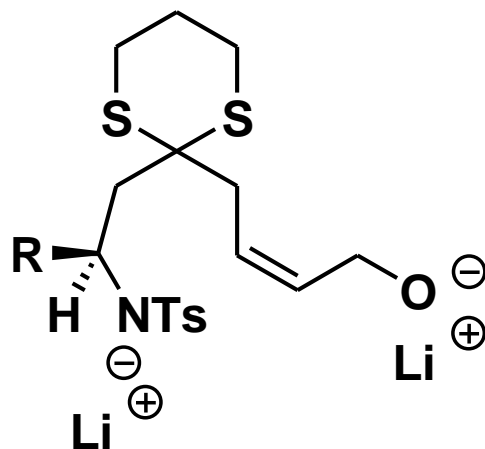
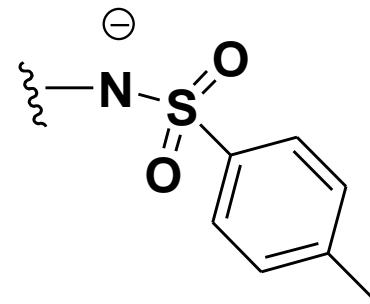
EXERCICE D'APPLICATION

Correction :



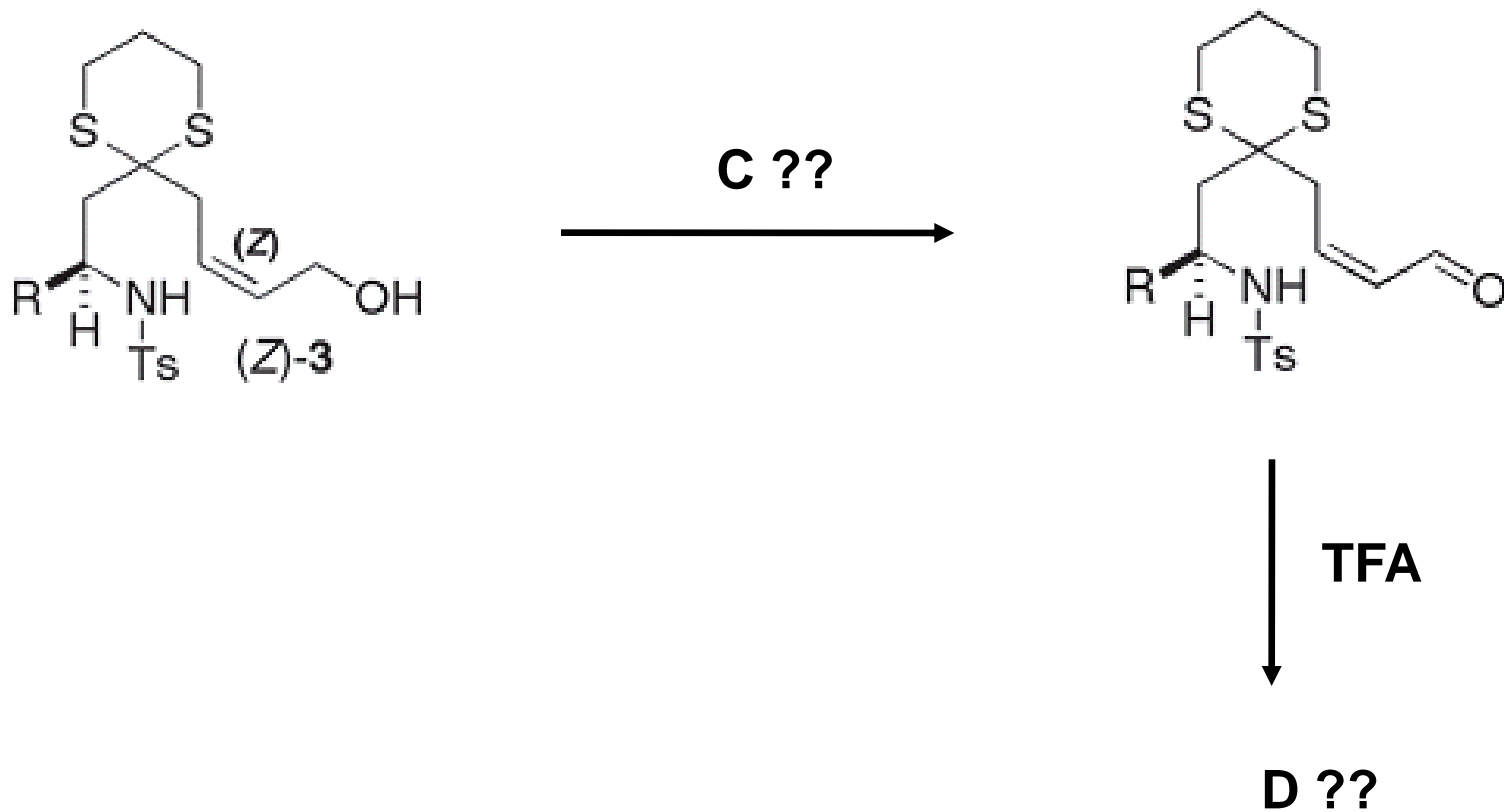
ouverture favorable du à Ts

Charge stabilisée par délocalisation



NH_4Cl = acide faible, $\text{pK}_a = 9$

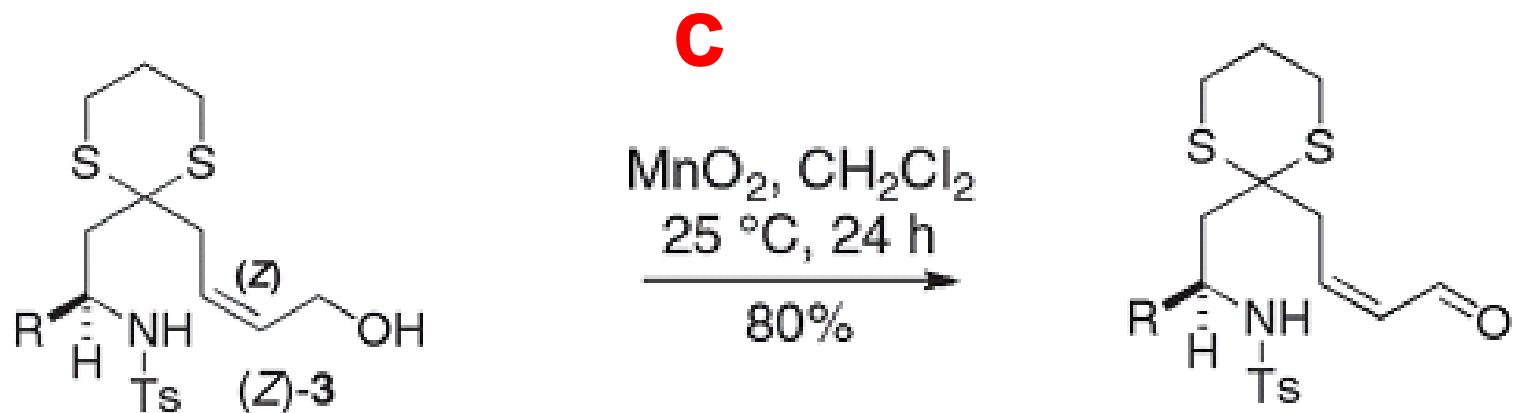
EXERCICE D'APPLICATION



TFA = acide trifluoroacétique (pKa = -0.2)

EXERCICE D'APPLICATION

Correction :

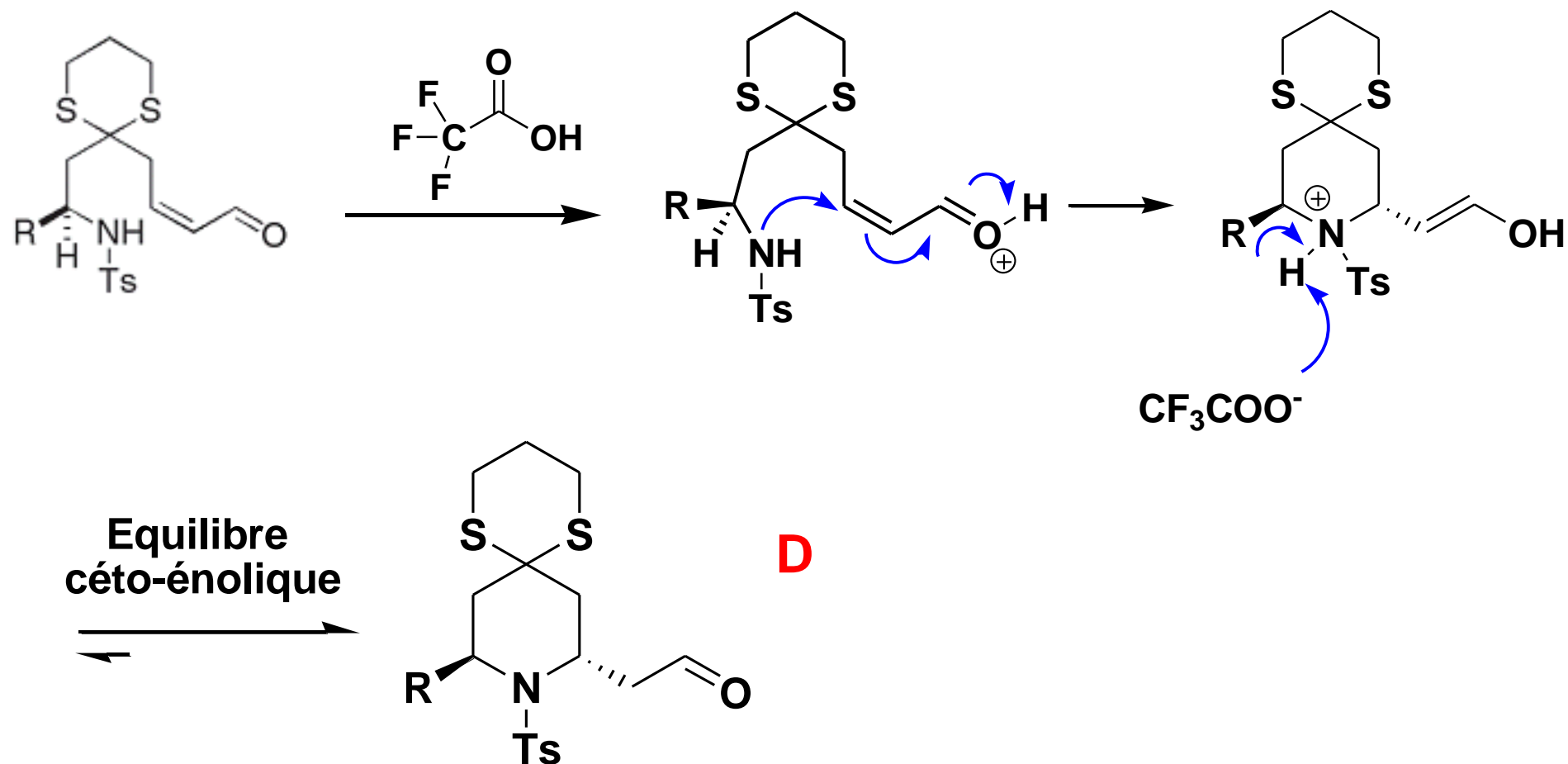


MnO₂ : oxydant **sélectif d'alcool allylique**

Si utilisation d'oxydant fort : risque d'oxyder les sulfures, l'amines etc...

EXERCICE D'APPLICATION

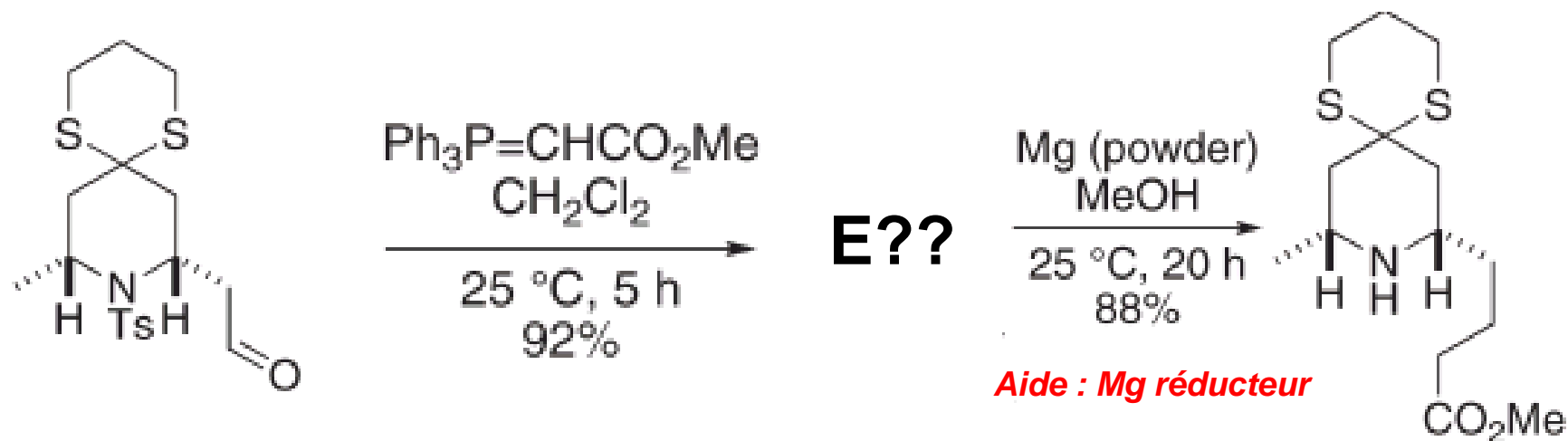
Correction :



TFA pour activer le carbonyle : nécessaire ici car le Ts désactive le doublet non liant de l'azote

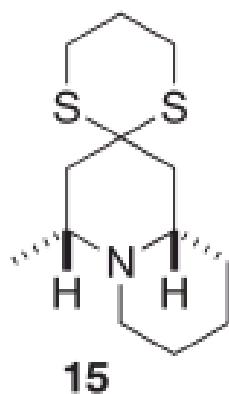
EXERCICE D'APPLICATION

Application du modèle à la synthèse de l'(-)-epi-Myrtine

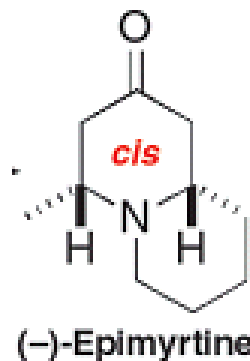


1) **F??**

2) MsCl , Et_3N , CH_2Cl_2
 -78°C , 1 h
 then, aq NaHCO_3
 25°C , 4 h
 70%



G ??

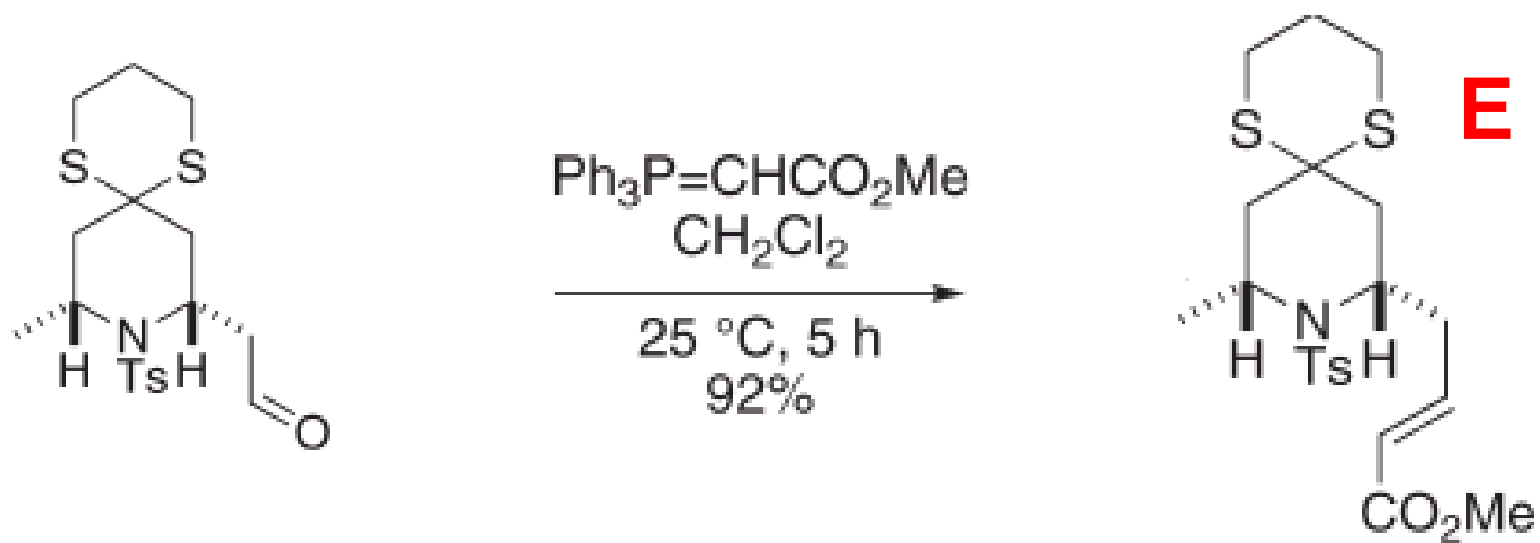


Aide : OMs Bon groupe partant

EXERCICE D'APPLICATION

Application du modèle à la synthèse de l' (-)epi-Myrtine

Correction :

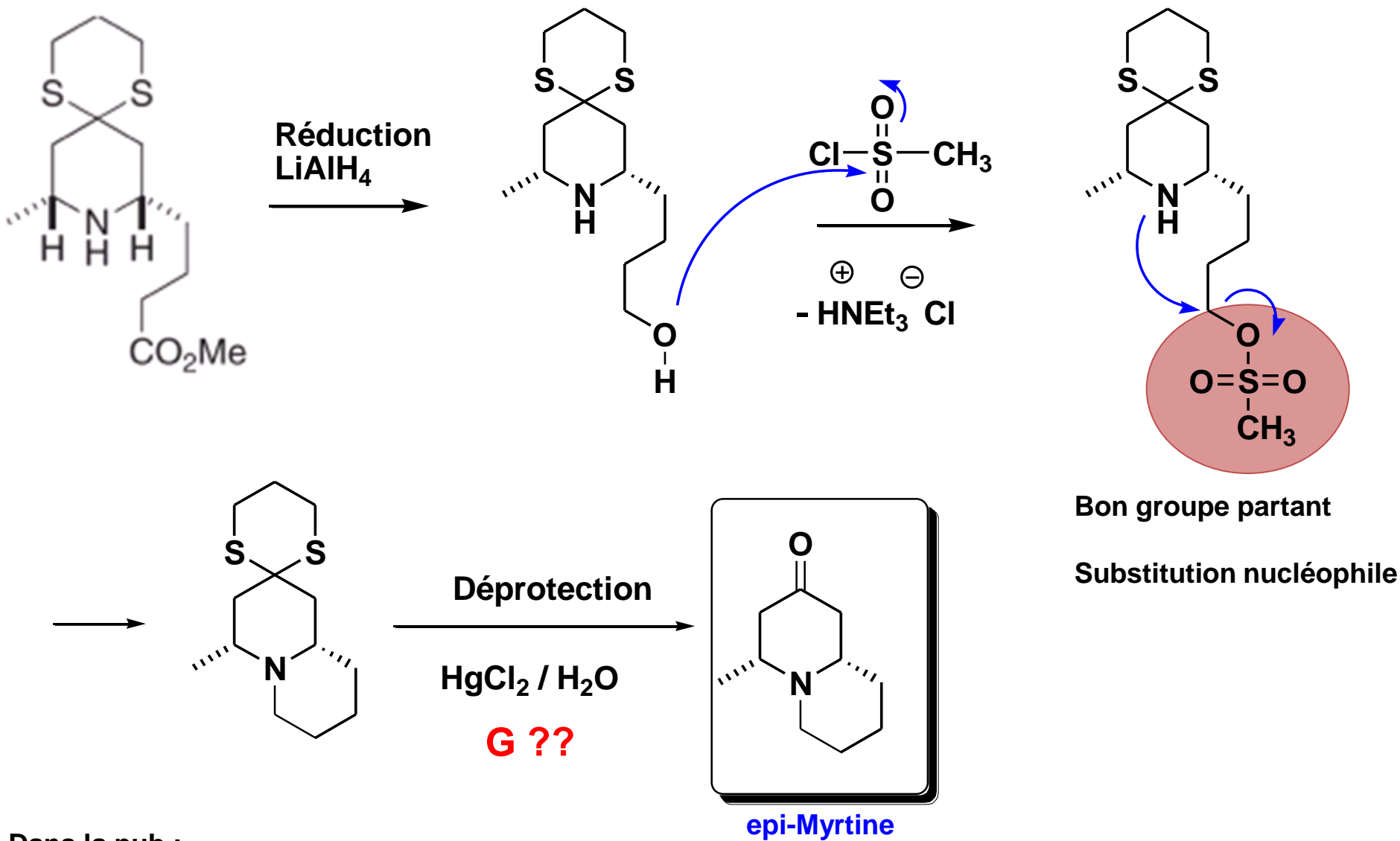


Réaction de WITTIG avec un **ylure STABILISE** : **DOUBLE LIAISON E**

EXERCICE D'APPLICATION

Correction :

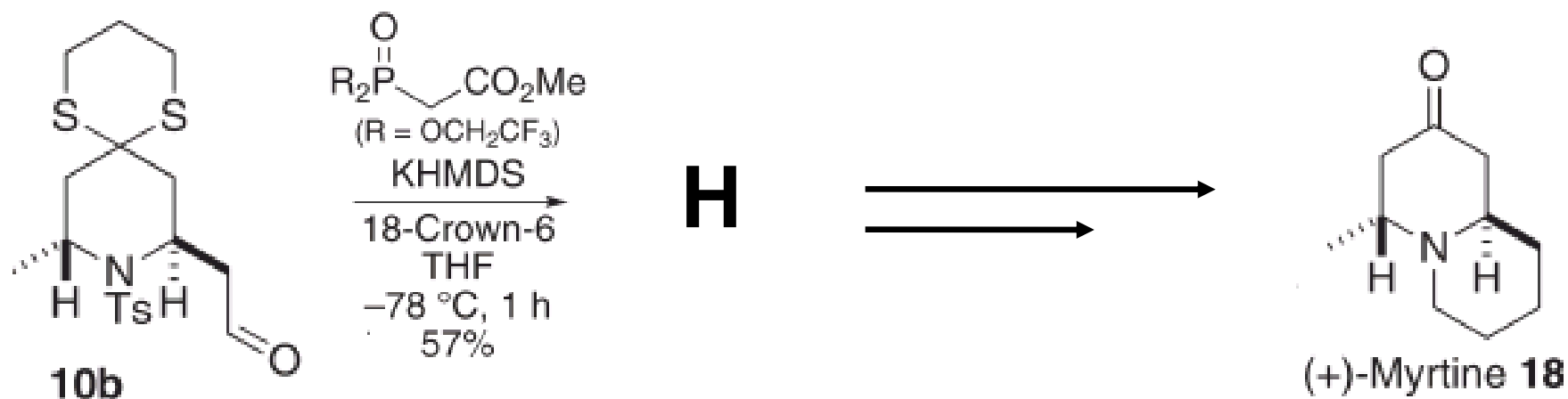
Application du modèle à la synthèse de l' (+)epi-Myrtine



Dans la pub :
déprotection avec un dérivé d'iode

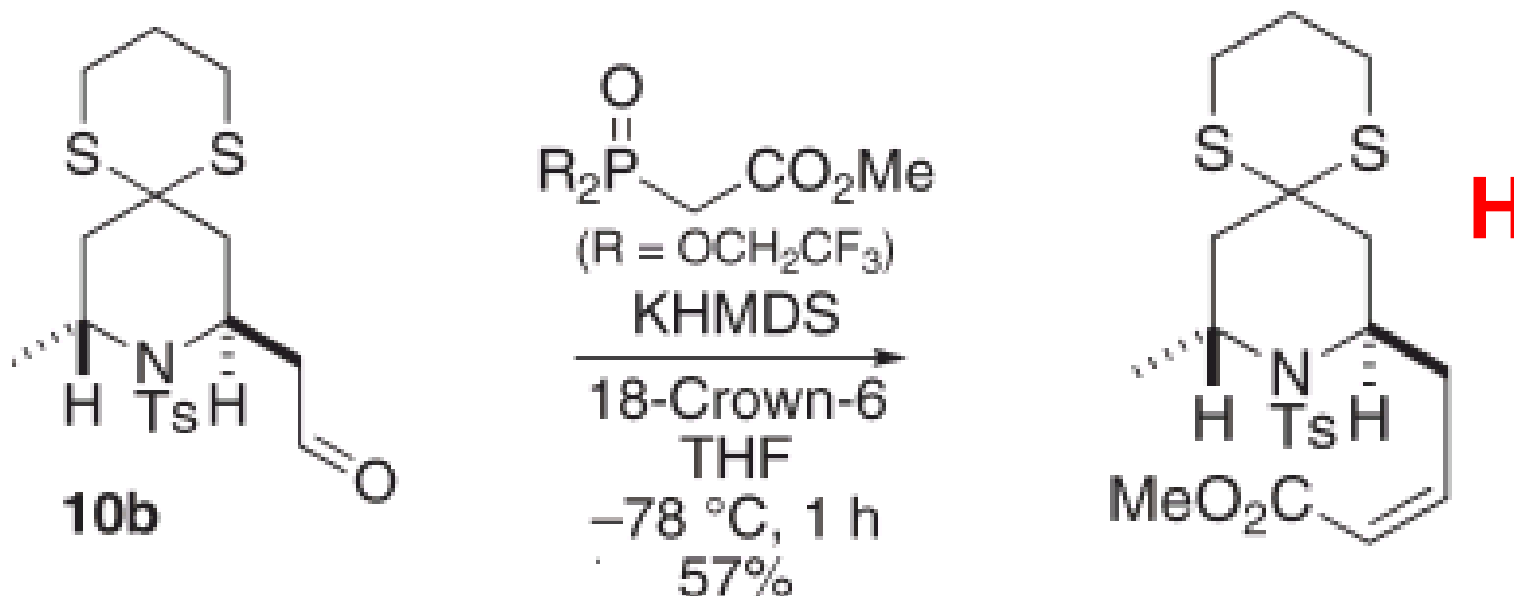
EXERCICE D'APPLICATION

Application du modèle à la synthèse de la (+) Myrtine



EXERCICE D'APPLICATION

Application du modèle à la synthèse de la (+) Myrtine



❑ Réaction de WITTIG HORNER : SELECTIF E

❑ Variation de Still-Gennari (remplacement par CF_3) : SELECTIF Z