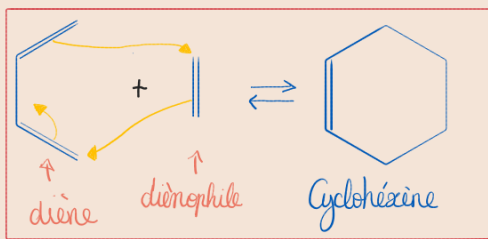



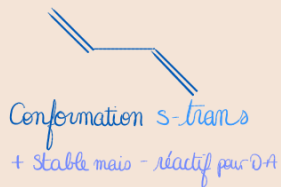
ORG 08 : Réaction de Diels-Alder

Mécanisme :

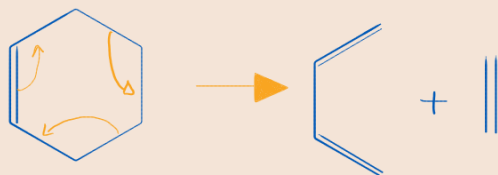


Notes : Les 3 flèches se font en même temps (mécanisme concerté)
Les 3 flèches peuvent tout aussi bien se faire dans le sens inverse ()
Il existe des réactions (dites Hétéro-Diels-Alder) dans lequel un atome de carbone est remplacé par un hétéroatome (le plus souvent O)

Géométrie des réactifs :



Rétro Diels-Alder



Cette réaction inverse est possible en augmentant la température.

Cinétique

D-A est sous contrôle frontalier.

diène \longrightarrow nucléophile
dienophile \longrightarrow électrophile } à prouver à chaque fois.

Règle d'Alder : La vitesse de réaction de D-A est augmentée si le diène est enrichi en électrons et si le dienophile est appauvri en électrons.

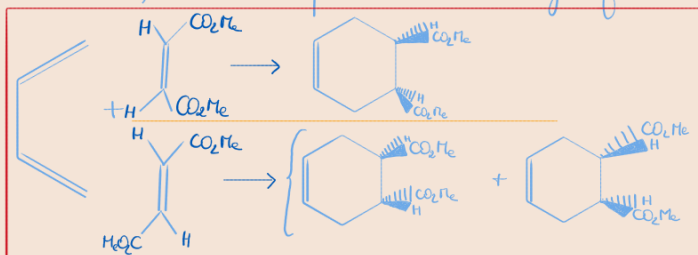
Sélectivité

Régiosélectivité : D-A est régiosélective.

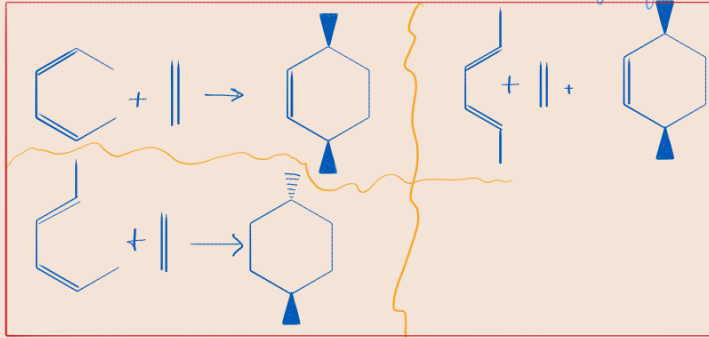
Sélectivité : (maximiser le recouvrement)

\rightarrow Privilégier l'approche supra-supra (le plan du dienophile // au plan du diène)

Vis-à-vis du dienophile : D-A est stéréosélective vis-à-vis du dienophile : si les substituants sont de part et d'autre de la liaison C=C, ils sont de part et d'autre du cycle final.



Vis-à-vis du diène : D-A et stéréosélective vis-à-vis du diène : Si les substituants pointent tous les deux vers "l'intérieur" ou "l'extérieur", ils sont du même côté du cycle final



Règle de l'endo : Lorsque les deux réactifs sont substitués, le produit majoritaire sous contrôle cinétique est celui issu de l'approche endo du fait de l'existence de recouvrements secondaires

© Bérando25