

TABLE DES MATIÈRES

PHOSPHORE	7
▶ 1. Réactions d'oléfinations	17
1.1 Sel de phosphonium – Réaction de Wittig Quelle sélectivité : <i>Z</i> ou <i>E</i> ? Pourquoi?	21
1.2 Phosponates – Réaction de Horner-Wadsworth- Emmons (HWE) Quelle sélectivité : <i>Z</i> ou <i>E</i> ? Pourquoi?	43
1.3 Oxyde de phosphine – Réaction de Wittig-Horner Quelle sélectivité : <i>Z</i> ou <i>E</i> ? Pourquoi?	51
▶ 2. Formation des alcynes	55
2.1 Réaction de Seyfert-Gilbert	56
2.2 Réaction de Corey-Fuch	58

▶ 3. Réactivité des alkylphosponiums	61
3.1 Réaction de Mitsunobu	62
3.1.a Inversion de configuration	
3.1.b Macrolactonisation	
3.2 Réactions d'halogénéation	65

SOUFRE 73

▶ 1. Réactivité du carbone en α	91
1.1 Réactions d'alkylations	92
1.2 Umpolung – Inversion de polarité	94
1.3 Réaction de Ramberg-Bäcklund – Formation des alcènes	101
1.4 Ylures de Sulfonium et Sulfoxonium : Époxydation et Cyclopropanation	104
▶ 2. Sulfoxydes	113
2.1 Synthèse Asymétrique – Sulfoxydes chiraux	115
2.2 Oxydations	117

▶ 3. Sulfones	129
3.1 Extrusion de SO ₂	130
3.2 Oléfination de Julia	132
3.3 Déshydratation des alcools	141
3.4 Protection des alcools et des amines	145
▶ 4. Réarrangements	147
4.1 Sommelet-Hauser	148
4.2 [2,3]-Evans-Mislow	150

SÉLÉNIUM 153

▶ 1. Réactifs nucléophiles	159
▶ 2. Réactifs électrophiles	161
▶ 3. Formation des systèmes α,β -insaturés	165
▶ 4. Oxydation en position allylique	169

SILICIUM

175

- ▶ **1. Réactivité de la liaison Silicium-Hydrogène** 199
 - 1.1 Réduction par les silanes 200
 - 1.2 Hydrosilylation 204
- ▶ **2. Réactivité de la liaison Silicium-Halogène** 209
 - 2.1 Groupements protecteurs 210
 - 2.2 Hydrolyse des éthers 211
- ▶ **3. Réactivité de la liaison Silicium-Oxygène** 213
 - 3.1 Protection des alcools 214
 - 3.2 Protection des cétones α,β -insaturées 216
 - 3.3 Réactivité des éthers d'énol silylés 217
- ▶ **4. Réactivité de la liaison Silicium-Carbone** 221
 - 4.1 Réactivité des vinylsilanes 222
 - 4.1.a Oléfination de Peterson
 - 4.1.b Oxydation de Fleming-Tamao
 - 4.2 Réactivité des alcynylsilanes 231

4.3 Réactivité des allylsilanes	233
4.4 Réactivité des arylsilanes	234
▶ 5. Couplage de Hiyama	235
ÉTAIN	241
▶ 1. Hydrostannylation	249
1.1 Principe	250
1.2 Systèmes insaturés	251
▶ 2. Caractère Organométallique	253
2.1 Vinylstannanes	254
2.2 Allylstannanes	255
2.3 Transmétallation	260
2.4 Couplage palladocatalysés	261
▶ 3. Activation des Alcools	271
3.1 Protection sélective	273
3.2 Transestérification	276

▶ 4. Réductions radicalaires	279
4.1 Déoxygenation de Barton-McCombie	280
4.2 Décarboxylation de Barton-Motherwell	284
4.3 Déhalogénéation	286

BORE **289**

▶ 1. Hydroboration	297
1.1 Réduction des alcènes	300
1.1.a Transformation des boranes	
1.1.b Version asymétrique	
1.2 Réduction des alcynes	306
1.3 Réduction des dérivés carbonylés	307
1.4 Oxazaborolidines de Corey (CBS)	309
1.5 Réduction des β -céto alcools	312
▶ 2. Allylboration	309
▶ 3. Transfert d'alkyles	321
▶ 4. Couplage de Suzuki	325