

# Gestion sur micro-ordinateur d'un fichier personnel de réactions en chimie organique

J. Weill-Raynal

*La description des réactions de chimie organique ainsi que celle des sites réactionnels et de leur environnement immédiat sous une forme linéaire permet leur informatisation au moyen d'un logiciel commercial sur un micro-ordinateur courant. Une trentaine d'exemples illustrent la confrontation entre la présentation classique des réactions et leur "saisie" informatique.*

En marge du développement des bases de données accessibles par ordinateur, un grand nombre de chimistes organiciens, en particulier ceux qui s'intéressent à la synthèse, poursuivent la mise à jour de leurs connaissances au moyen de fichiers personnels qui prennent mieux en compte leurs préoccupations particulières.

Le classement des fiches concernant les produits et leurs structures, ainsi que les concepts concernant les mécanismes réactionnels, peut être assez facilement réalisé par l'emploi de mots clés.

Il n'en est pas de même pour les réactions, dont un très petit nombre peut être décrit par un nom d'auteur, qui n'est pas toujours univoque : par exemple Claisen couvre environ 15 réactions !

Le système proposé ne prétend pas se substituer aux bases de données existantes qui nécessitent des ordinateurs et des logiciels très puissants, mais de les compléter par un fichier, utilisant un micro-ordinateur et un logiciel courants où la "saisie" des données serait rapide et pourrait être effectuée par un profane en informatique. Ceci a été réalisé sur un appareil simple (micro-ordinateur Amstrad CPC 6128) chargé d'un logiciel de gestion de fichier facilement accessible (la solution DATAMAT [1]), dont l'auteur disposait pour son usage personnel. Mais ils ne sont pas recommandés spécifiquement et bien d'autres appareils ou logiciels pourraient être utilisés : des essais effectués sur un IBM PC avec le logiciel FRAMEWORK 2 et sur un Appli Macintosh avec le logiciel 4<sup>e</sup> dimension ont donné des résultats comparables. Cet article, basé sur une expérience personnelle, est destiné à donner à chacun le moyen de créer son fichier à partir d'un logiciel qu'il connaît déjà, et non pas à recommander tel ou tel matériel ou logiciel.

La désignation des réactions est effectuée selon le principe utilisé dans trois séries d'ouvrages [2,3,4], publiés par J. Mathieu et ses équipes successives, où plusieurs centaines d'entre elles ont été décrites sous une forme linéaire ou quasi linéaire, quelqu'en soit le processus de substitution, d'addition ou d'élimination, et la nature des liaisons formées, carbone-carbone, carbone-hydrogène, carbone-hétéroatome ou hétéroatome-hétéroatome. Les réactions de dégradation et de réarrangement sont également traitées.

Chaque réaction est désignée par un titre indiquant les fonctions intervenant dans la création de la nouvelle liaison et, éventuellement, l'hybridation de l'atome de carbone qui les porte ; les abréviations courantes sont utilisées.

## Exemples :

- C-H : carbone sp<sup>3</sup> non fonctionnel, ou porteur d'une fonction non modifiée par la réaction,
  - Ar : carbone aromatique,
  - R : chaîne aliphatique portée par un hétéroatome,
  - >C=C< : double liaison,
  - C≡C- : triple liaison,
  - X : atome d'halogène,
  - >C=O : carbonyle,
  - >C<O>C< : époxyde,
  - M : métal,
- etc.

Certaines conventions sont dues aux possibilités d'écriture des micro-ordinateurs les plus courants.

Dans l'écriture des réactions faisant intervenir deux molécules organiques, on placera **toujours** en premier, quels que soient la taille des molécules ou l'ordre d'introduction des réactifs, le symbole de la molécule porteuse de l'atome qui est substitué ou de l'insaturation sur laquelle s'effectue l'addition. L'ordinateur ne saurait reconnaître, lors de l'interrogation, une réaction où les deux molécules ont été permutées.

## Exemples :

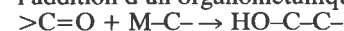
l'O-alkylation d'un phénol s'écrira :



l'alkylation d'un carbone activé :



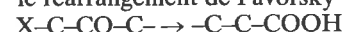
l'addition d'un organométallique sur un carbonyle :



la décarboxylation :



le réarrangement de Favorsky :



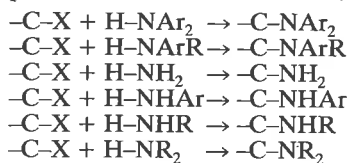
etc.

On pourrait, naturellement, utiliser la règle inverse ; l'important est de toujours observer la même pour l'écriture et l'interrogation. De même, il est utile de séparer, par un tiret, les atomes ou groupes d'atomes réagissants du reste de la molécule.

La première présentation semble préférable, car elle permet de retrouver dans la même recherche des réactions apparentées.

Ainsi la recherche :  $-C-X + H-N^*$

permet de retrouver, ensemble, mais successivement :

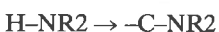


Il sera ensuite possible, si le nombre de réponses - indiqué d'emblée par l'ordinateur avec le logiciel utilisé par l'auteur - est trop élevé, de reformuler immédiatement la question en sélectionnant le type d'amine souhaité sans avoir à examiner les réponses.

Cet ordre conduit parfois à des présentations peu usuelles, telles que celle de l'alkylation par les sels d'alkyloxonium (cf. ci-dessous *cote* : 2).



On peut pallier cet inconvénient en établissant des fiches de renvoi qui permettent en outre d'indiquer dans la ligne "Observations" (voir ci-dessous) plusieurs possibilités de réaction.



Observations : voir  $-C-X$  ;  $-C-O^+$

Avec ce logiciel, chaque exemple de réaction est "saisi" dans le "masque" suivant :

RÉACTION :

SUBSTRAT :  
Substituants :

RÉACTIF :  
Substituants :

Solvant, cond. :

Observations :

Rendement :

Auteur, référ. :

Cote :

La première ligne, RÉACTION, décrit la réaction selon les principes énoncés ci-dessus.

La deuxième ligne, SUBSTRAT, précise la fonction portée par la première molécule :

- nature de l'halogène, degré de substitution du carbone porteur,
- substitution du carbonyle (aldéhyde ou cétone),
- substitution des doubles et triples liaisons,
- etc.

La troisième ligne, Substituants, indique, avec leur position, les fonctions situées à proximité de la fonction réagissante, qui peuvent jouer un rôle d'activation ou dont il est intéressant de savoir le sort, conservation ou transformation, au cours de la réaction.

La quatrième ligne, RÉACTIF, et la cinquième, Substituants, jouent le même rôle que les deux précédentes, mais pour la seconde molécule organique. En l'absence de cette dernière, la quatrième ligne permet une description plus ou moins détaillée

d'un réactif, minéral ou organique, ne subsistant pas sur la molécule finale.

La ligne, Solvant, cond. permet d'indiquer, outre le solvant, des conditions réactionnelles "exotiques" de température, pression, etc.

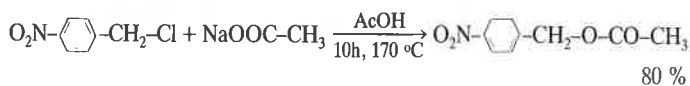
La ligne, Observations, permet d'indiquer, le cas échéant, le sort des autres fonctions présentes sur les molécules réagissantes, la déviation éventuelle de la réaction, etc. Elle permet également de signaler une revue ou un article général sur la réaction et de faire des renvois à d'autres fiches (voir ci-dessus).

La dernière ligne permet de retrouver, par son auteur, un article remarquable. Mais le nom des auteurs n'a pas été écrit systématiquement et des abréviations succinctes ont été utilisées pour les périodiques afin de faire tenir la référence sur une seule ligne et ménager ainsi la place prise sur la disquette de l'ordinateur ; si l'on dispose d'un disque dur, on pourra inscrire le nom clé pour les auteurs et utiliser les abréviations normalisées.

Ci-dessous sont représentés quelques exemples de réactions ainsi que les saisies correspondantes.

### Échanges fonctionnels sans création de liaison carbone-carbone :

Préparation d'un ester d'acide carboxylique par réaction d'un sel métallique sur un halogénure d'alkyle, méthode utilisée surtout pour l'obtention d'esters benzyliques.



*Org. Synth.*, Coll., 1955, vol. III, 650.

*Cote* : 1

RÉACTION :  $-C-X + H-OAc \rightarrow -C-OAc$

SUBSTRAT : Cl primaire  
Substituants : p-NO<sub>2</sub>-Ph benzylique

RÉACTIF : NaOOC-CH<sub>3</sub>  
Substituants : -

Solvant, cond. : AcOH, 170 °C

Observations : -

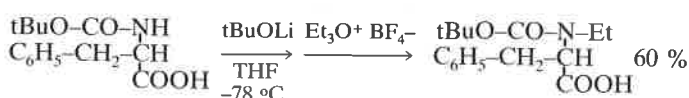
Rendement : 75 %

Auteur, référ. : O.S. III, 650

Cote : 1

### Utilisation d'un agent d'alkylation particulier :

N-Éthylation sélective d'un amino-acide protégé par formation d'un dianion C.N et action d'un équivalent de fluoborate de triéthylxonium :



D.W. Hansen et D. Pilipauksas, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 945.

*Cote* : 2

RÉACTION :  $-C-O+ + H-NR_2 \rightarrow -C-NR_2$

SUBSTRAT : fluoborate de triéthylxonium  
Substituants : -

RÉACTIF : N-alkylcarbamate  
Substituants : COOH en 2

Solvant, cond. : THF, tBuOLi, -78 °C

Observations : formation d'un dianion

Rendement : 60 %

Auteur, référ. : J. Org. 50, 945 (1985)

Cote : 2

RÉACTION :  $>C=O + H-C- \rightarrow HO-C-C-$

SUBSTRAT : cétone  
Substituants : Ph (2) en 1

RÉACTIF : C primaire  
Substituants : CH=N< en 1

Solvant, cond. : Et<sub>2</sub>O, iPr<sub>2</sub>NLi

Observations : réaction sur aldéhyde masqué

Rendement : 90 %

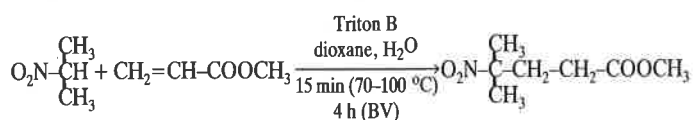
Auteur, référ. : Wittig G., O.S. 50, 66

Cote : 4

## Création de liaisons carbone-carbone :

### Alkylation :

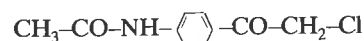
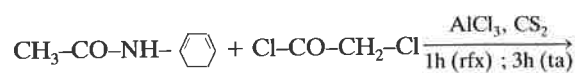
Addition d'un dérivé nitré aliphatique sur une double liaison activée en présence d'une base quaternaire.



R.B. Moffett, *Org. Synth., Coll.*, 1963, vol. IV, 652. Cote : 3

### Acylation :

Acylation sélective de l'acétanilide par le chlorure de chloracétyle, avec conservation de l'halogène.



79-83 %

J.L. Leiserson et A. Weissberger, *Org. Synth. Coll.*, 1955, vol. III, 183. Cote : 5

RÉACTION :  $>C=C< + H-C- \rightarrow >CH-C-C-$

SUBSTRAT : monosubstituée  
Substituants : COOMe en 2

RÉACTIF : C secondaire  
Substituants : NO<sub>2</sub> en 1

Solvant, cond. : dioxane, H<sub>2</sub>O, Triton B

Observations : -

Rendement : 80-86 %

Auteur, référ. : O.S. III, 652

Cote : 3

RÉACTION :  $-\text{CO}-\text{Cl} + \text{H}-\text{Ar} \rightarrow -\text{CO}-\text{Ar}$

SUBSTRAT : sur C primaire  
Substituants : Cl en 2

RÉACTIF : benzène  
Substituants : NHAc en p

Solvant, cond. : CS<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>

Observations : Cl en 2 respecté

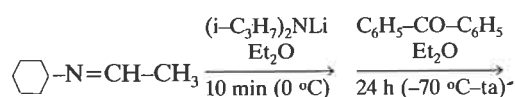
Rendement : 80 %

Auteur, référ. : O.S. III, 183

Cote : 5

### Hydroxyalkylation :

α-Hydroxyalkylation en α d'une imine par métallation au moyen de diisopropylamidure de lithium et addition sur la benzophénone.



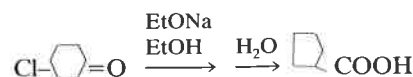
80 %

G. Wittig, A. Hesse, *Org. Synth.*, 1970, 50, 66.

Cote : 4

## Réarrangements :

Réarrangement de Favorsky de la 2-chlorocyclohexanone avec régression de cycle.



68 %

J.D. Fissekis, C.G. Skinner et W. Skive, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 2716. Cote : 6

RÉACTION : X-C-CO-C- → -C-C-COOH

SUBSTRAT : 2-chlorocyclohexanone

Substituants : -

RÉACTIF : EtONa

Substituants : -

Solvant, cond. : EtOH

Observations : régression de cycle

Rendement : 68 %

Auteur, référ. : J.A.C.S. 81, 2716 (1959)

Cote : 6

D'autres exemples de saisie sont donnés, sous une forme condensée, dans l'annexe.

S'il est utile, lors de la saisie, de noter le maximum de caractéristiques de chaque molécule réagissante, il faut, lors de l'interrogation, en indiquer le moins possible pour éviter la réponse négative : "donnée de fichier inconnue", alors qu'il existe des réponses très proches : la nature exacte d'un halogène ou d'un métal est rarement nécessaire. Naturellement, il faut un minimum de précisions pour éviter un trop grand "bruit" de réponses trop éloignées de la demande. Mais il faut, tout au moins dans le programme employé, faire suivre chaque indication du signe \* afin que l'ordinateur ne prenne pas en compte sur la même ligne les caractéristiques suivantes que l'on ne peut pas connaître à l'avance.

La rubrique "observations" est utile, lors d'une interrogation, pour retrouver les revues, et la rubrique "auteur", pour retrouver un article important, traitant d'un nouveau procédé ou d'une amélioration sans qu'on se souvienne exactement du substrat mis en œuvre. Il faudra obligatoirement faire suivre ce nom du signe \*, puisqu'on ne connaît pas, et pour cause, la référence exacte !

Un exemple d'interrogation est donné ci-dessous :

#### Alkylation des carbones activés :

Le programme est placé dans l'option : RECHERCHER.

La première ligne est remplie comme suit :

RÉACTION : -C-X + H-C\*

La réponse de l'ordinateur est :

RÉACTION : -C-X + H-C- → -C-C-

SUBSTRAT : I primaire

Substituants : -

RÉACTIF : primaire

Substituants : SR (2) en 1

Solvant, cond. : THF, BuLi, -40 °C

Observations : dithiane précurseur cétone

Rendement : 93 %

Auteur, référ. : Seebach, Synthesis, 1969, 17

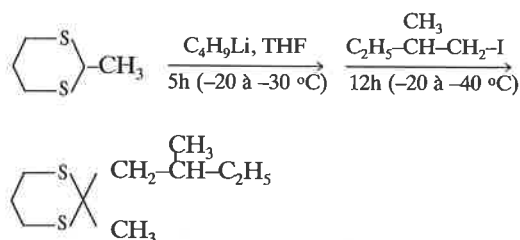
Cote : 175

réponse : 97

ce qui donne le premier exemple et le nombre de réponses.

La cote renvoie à la fiche où la réaction est décrite sous une forme classique, assortie d'un commentaire ad hoc :

Alkylation des dithioacétals d'aldéhyde par métallation au moyen de butyllithium et condensation avec un halogénure d'alkyle, primaire ou secondaire (l'hydrolyse du dithioacétal conduit à une cétone homologue de l'aldéhyde initial).



93 %

D. Seebach, *Synthesis*, 1969, 17.

Cote : 2

On peut ensuite faire apparaître les réponses suivantes :

RÉACTION : -C-X + H-C- → -C-C-

SUBSTRAT : Br primaire

Substituants : -

RÉACTIF : C primaire

Substituants : CO (2) en 2 et 4

Solvant, cond. : Et<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> liq., NaNH<sub>2</sub>

Observations : alkylation terminale dicarbanion

Rendement : 80 %

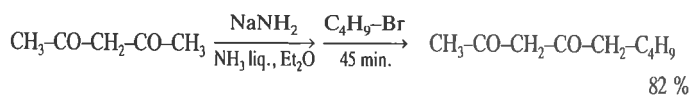
Auteur, référ. : Hauser *Chr. Org. Synth.* V, 848

Cote : 21

réponse : 96

La cote permet de retrouver la fiche de réaction :

Alkylation en 4 d'une 1.3-dicétone :



82 %

K.G. Hampton, Th.M. Harris et Ch.R. Hauser, *Org. Synth.*, 1973, V, 848.

Cote : 21

RÉACTION : -C-X + H-C=C-Z → -C-C-CO-

SUBSTRAT : Bromo-acylaminal

Substituants : COOR chirale

RÉACTIF : >C=C-N< chirale

Substituants : MeO-CH<sub>2</sub>- (S)

Solvant, cond. : THF, NEt<sub>3</sub>, -78 °C

Observations : énantiosélectivité >99,9 %

Rendement : 73-93 %

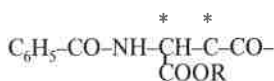
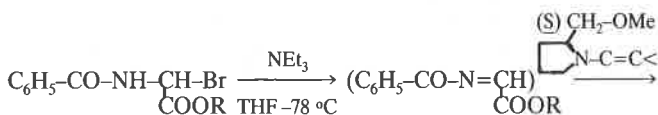
Auteur, référ. : *Tetr.* 41, 1693 (1985)

Cote : 22

réponse : 95

et la fiche :

Alkylation d'une énamine par un groupe d'acide :



e.e. : > 99,9 %  
rdt : 73-93 %

R : Me, Et, (R)-menthyl, (S)-menthyl, (-)-8-phénylmenthyl

R. Kober, K. Papadopoulos, K. Miltz, W. Enders, D. Steglich, W. Reuter, H. Puff, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 1693.

Etc.

Le nombre relativement faible de réponses à cette vaste question est dû au fait qu'il s'agit d'un fichier prototype dans lequel n'a été introduit qu'un petit nombre d'exemples.

Cependant, il n'est pas nécessaire de passer en revue les 97 exemples si l'on recherche un cas particulier ; il suffira d'indiquer une caractéristique dans une des rubriques "substrat", "réactif", "substituants" ou "observations".

Ainsi, avec la recherche suivante, une seule des indications SR\* ou dithiane\* étant suffisante :

RÉACTION : -C-X + H-C\*

SUBSTRAT :

Substituants :

RÉACTIF :

Substituants : SR\*

Solvant, cond. :

Observations : dithiane\*

Rendement :

Auteur, référ. :

Cote :

deux réponses apparaissent, celle déjà vue ci-dessus et la suivante :

RÉACTION : -C-X + H-C- → -C-C-

SUBSTRAT : Br secondaire

Substituants : -

RÉACTIF : primaire

Substituants : SR (2) ; COOEt en 1

Solvant, cond. : DMF, benzène, NaH

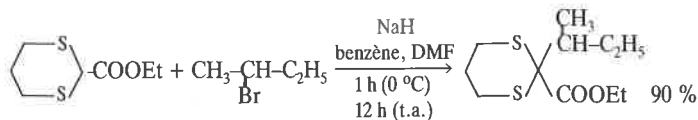
Observations : dithiane précurseur cétone

Rendement : 90 %

Auteur, référ. : J. Org. 37, 505 (1972)

Cote : 176

ce qui correspond à la réaction :



E.L. Eliel et A.A. Hartmann, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 505.

En l'absence d'un disque dur, ce qui ne concerne que les chimistes isolés, le système proposé a une capacité assez petite. Avec le nombre et la longueur des rubriques indiqués, environ 500 exemples peuvent figurer sur une face de la disquette 3" utilisée par l'auteur. On ne peut pas avec une 2 CV avoir les performances d'une formule 1 ! Mais il est facile d'avoir des disquettes spécialisées pour des grands ensembles réactionnels, tels que ceux qui ont fait l'objet des ouvrages cités, plus haut : échanges fonctionnels, réactions d'alkylation, d'alkylidénation, d'hydroxyalkylation, d'acylation, de fixation d'un carbone fonctionnel, le choix de la bonne disquette pouvant se faire a priori. De plus, les saisies se faisant quasi obligatoirement par ordre chronologique, il peut y avoir deux disquettes pour la même rubrique : on interrogera d'abord la disquette la plus récente.

Ce système peut sembler naïf : en fait, il est la traduction informatique de la classification d'un fichier de plusieurs centaines de milliers de fiches, en usage dans une entreprise industrielle depuis plus de quarante ans, et qui a servi de base à la rédaction des ouvrages déjà cités. Son usage est conditionné par un code numérique pour lequel on doit faire appel à la mémoire des documentalistes ou consulter un répertoire.

Ce système n'est pas adapté à la formation des carbocycles et hétérocycles. L'auteur a en projet la micro-informatisation du système utilisé dans le fichier cité ci-dessus, qui relève d'un principe différent.

Il est certain qu'il serait agréable que la réponse de l'ordinateur soit immédiatement la fiche complète avec les formules développées du substrat, du réactif et du produit. Des logiciels répondant à ce critère existent, mais ils nécessitent de gros ordinateurs et coûtent environ 1 million de francs. Ce sont des formules 1 !

L'auteur espère avoir attiré l'attention des lecteurs et qu'ils lui manifesteront leur intérêt, simplement par une demande de tirés à part. Avec un dossier de demandes, il sera peut-être possible d'obtenir de l'éditeur un logiciel ad hoc, avec un masque tout préparé, des représentations plus conventionnelles de certaines fonctions (triple liaison, époxyde), un maniement simple et offrant des possibilités d'interrogation plus larges, telles que la recherche par la liaison ou la fonction créées quels que soient le substrat et le réactif mis en œuvre et l'ordre dans lequel ceux-ci sont écrits.

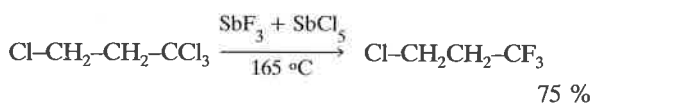
## Références

- [1] Schwade et Schellenberg, Data Becker, Merowinger Strasse, 30, 4000 Düsseldorf, R.F.A. Distribué en France par Micro-application, 13, rue Sainte-Cécile, 75009 Paris.
- [2] J. Mathieu, A. Allais, Cahiers de Synthèse Organique, 12 vol., Masson et Cie, Paris, 1957 à 1966.
- [3] J. Mathieu, J. Weill-Raynal, Formation of Carbon-Carbon Bonds, 3 vol., Georg Thieme, Stuttgart, 1973 à 1979.
- [4] J. Mathieu, R. Panico, J. Weill-Raynal, L'Aménagement Fonctionnel en Synthèse Organique, Hermann, Paris, 1977 ; Introduction à la Synthèse Organique, Hermann, Paris, 1985.

## Annexe

### Exemples

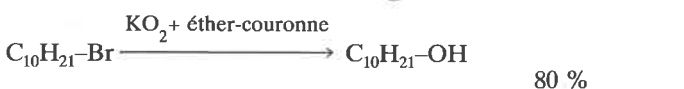
#### Échange sélectif chlore-fluor :



Substrat	Réactif
-C-Cl → -C-F	SbF <sub>3</sub> + SbCl <sub>5</sub>
trigéminé Cl en 3	-

165 °C  
triple réaction ; Cl en 3 respecté  
75 %  
*J. Org. Chem.*, 1956, 21, 1344.

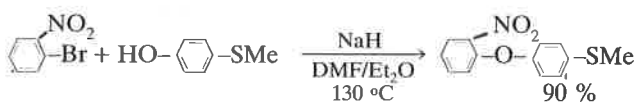
#### Hydrolyse d'un dérivé halogéné :



Substrat	Réactif
-C-X → -C-OH	K <sub>2</sub> O, éther-couronne
Br primaire	-

DMSO  
80 %  
Corey E., *Tetrahedron Letters*, 1975, 3183.

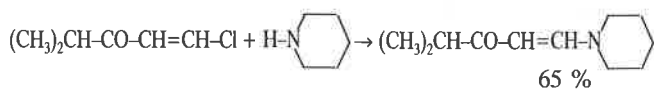
#### Préparation d'un éther aromatique de phénol :



Substrat	Réactif
Ar-X + H-OAr' → Ar-OAr'	
Br sur benzène	OH sur benzène
NO <sub>2</sub> en o	SMe en p

DMF, Et<sub>2</sub>O, NaH  
90 %  
*Helv. Chim. Acta*, 1969, 52, 624.

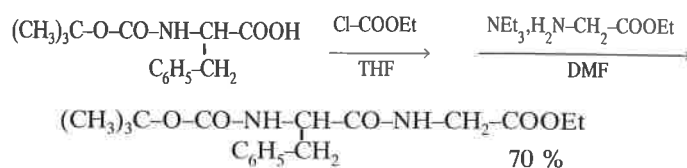
#### Substitution par une amine d'un chlorure vinylique activé :



Substrat	Réactif
>C=C-X + H-NR <sub>2</sub> → >C=C-NR <sub>2</sub>	
Cl primaire	pipéridine
CO en 2	-

Et<sub>2</sub>O  
65 %  
*Ann. Chim. (France)*, 1963, 662, 183.

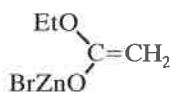
#### Synthèse peptidique par un anhydride mixte carbonique :



Substrat	Réactif
-CO-OH + H-NHR → -CO-NHR	
sur C secondaire	H-NHR sur C primaire
NH-COOtBu en 2 ;	COOEt en 1
Ph en 3	-

THF, DMF, Cl-COOEt, NEt<sub>3</sub>  
synthèse peptide anhydride mixte  
70 %  
*Ann., Chim. (France)*, 1964, 673, 191.

#### Préparation d'un organozincique :

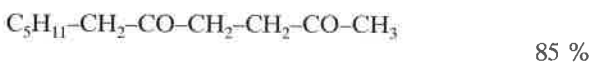
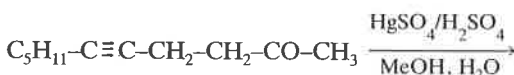


100 %

Substrat	Réactif
-C-X → -C-ZnX	
Br primaire	Zn
COOEt en 1	-

CH<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>  
équilibre avec énolate  
100 %  
*Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 2471.

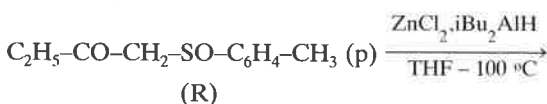
#### Hydratation régiosélective d'un acétylénique disubstitué :

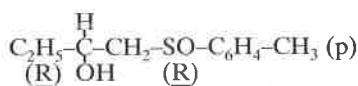


Substrat	Réactif
-C≡C- → -CH <sub>2</sub> -CO-	
disubstitué	HgSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CO en 4	-

MeOH, H<sub>2</sub>O  
régiosélectivité : CO en 2  
85 %  
Stork G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 936.

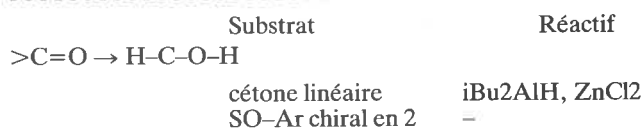
#### Réduction diastéréosélective d'une cétone linéaire :





78 %

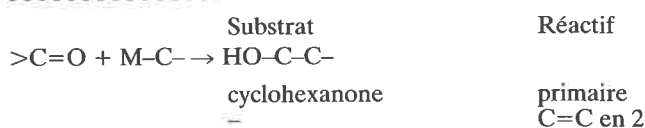
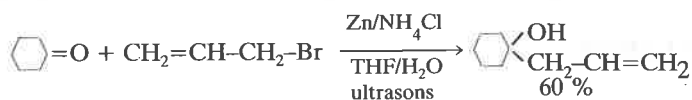
diastéréosélectivité &gt; 99 %



THF, -100 °C  
diastéréosélectivité  
78-93 %

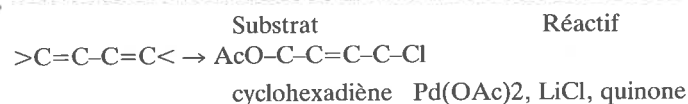
Chem. Commun., 1985, 211.

### Réaction des allylzinciques en milieu aqueux :



H<sub>2</sub>O, THF, Zn, NH<sub>4</sub>Cl  
organométallique en milieu aqueux  
?  
Luche, J. Org. Chem., 1985, 50, 910.

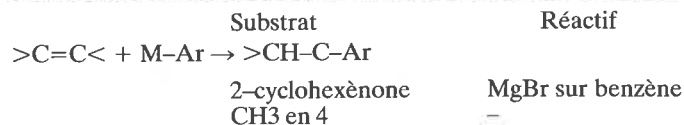
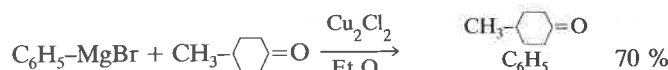
### Acéto-chloruration stéréosélective d'un diène-1,3 :



AcOH, pentane, LiOAc  
régio- et stéréosélectivité cis  
89 %

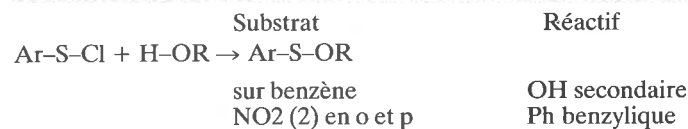
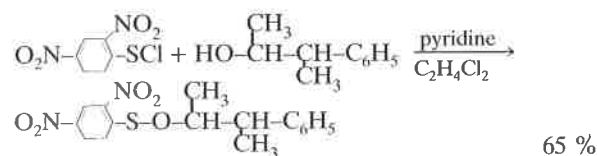
J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3676.

### Addition 1,4 stéréosélective d'un organométallique aromatique sur une cétone conjuguée :



Et<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
produit trans-disubstitué  
70 %  
Bull., Soc. Chim. France, 1969, 573.

### Estérification d'un chlorure de sulfényle :

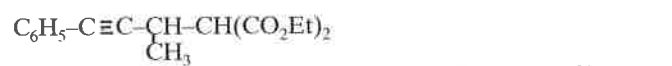
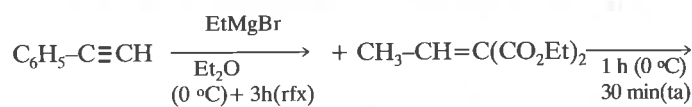


C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, pyridine

65 %

J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5633.

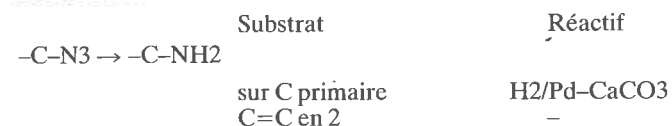
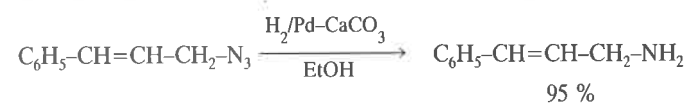
### Addition d'un acétylénique sur une oléfine activée :

Et<sub>2</sub>O

80 %

Julia M., Bull., Soc. Chim. France, 1964, 2541.

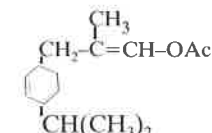
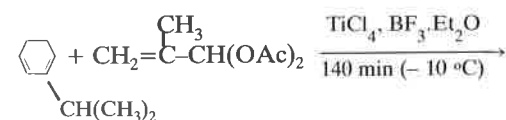
### Réduction sélective d'un azide allylique :



EtOH  
C=C respectée  
95 %

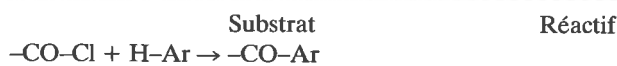
Synthesis, 1975, 590.

### Alkylation d'un noyau aromatique par une oléfine :



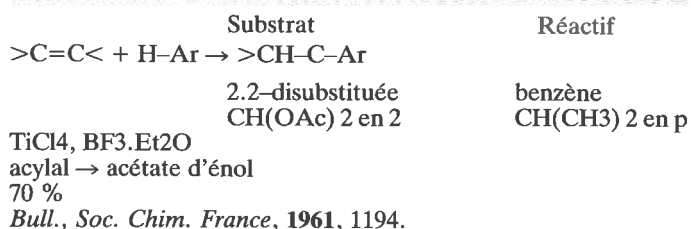
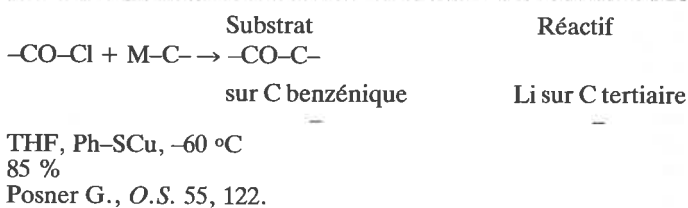
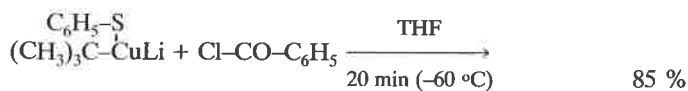
71 %

**Revue sur la réaction de Friedel-Crafts :**



Revue  
*Chem. Rev.*, 1955, 55, 229.

**Acylation des alkylcuprates de lithium :**



**Arylation d'un carbone activé par un halogénure aromatique sous irradiation :**

