

Table des matières

Avant-propos	1
Chapitre 1. Synthèse totale : quelques éléments de réflexion	3
1.1. Synthèse totale – Pourquoi et pour faire quoi ?	3
1.2. Les différentes approches	5
1.3. Efficacité, sélectivité	10
1.4. Les réactions incontournables	12
1.5. Vers une synthèse totale durable	13
1.6. Et demain ?	14
1.7. Bibliographie	15
Chapitre 2. Squamostolide	25
2.1. Structure, isolement et propriétés	25
2.2. Déconnexions	26
2.3. Approche selon M.J. Wu	27
2.3.1. Déconnexion	27
2.3.2. Synthèse	28
2.3.3. Réaction clé – Réarrangement de Claisen-Ireland	30
2.3.4. Réaction clé – Fonctionnalisation d’alcynes vrais	32
2.3.5. Cartouches	35
2.4. Approche selon K.J. Quinn	37
2.4.1. Déconnexion	37
2.4.2. Synthèse	38
2.4.3. Réaction clé – Métathèse des alcènes et processus tandem	41
2.4.4. Cartouches	47
2.5. Bibliographie	48

Chapitre 3. Rubrénoïde	55
3.1. Structure, isolement et propriétés	55
3.2. Déconnexions	56
3.3. Approche selon H. Fujioka	57
3.3.1. Déconnexion	57
3.3.2. Synthèse	58
3.3.3. Réaction clé – Iodoétherification	60
3.3.4. Réaction clé – Oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques	61
3.3.5. Cartouches	62
3.4. Approche selon B. Zwanenburg	63
3.4.1. Rétrosynthèse	63
3.4.2. Synthèse	64
3.4.3. Réaction clé – Réarrangement de Wolff	66
3.4.4. Réaction clé – Élimination selon Grieco	67
3.4.5. Cartouches	68
3.5. Approche selon N. Kommu	69
3.5.1. Déconnexion	69
3.5.2. Synthèse	70
3.5.3. Réaction clé – Alkylation diastéréosélective d'oxazolidinones	72
3.5.4. Réaction clé – Réduction énantiosélective de cétones – Méthode CBS	75
3.5.5. Réaction clé – Formation d'alcynes selon Ohira-Bestmann	77
3.5.6. Cartouches	78
3.6. Bibliographie	79
Chapitre 4. Bipinnatine J	85
4.1. Structure, isolement et propriétés	85
4.2. Déconnexions	86
4.3. Approche selon D. Trauner – Synthèse racémique	86
4.3.1. Synthèse	86
4.3.2. Réaction clé – Ène-réaction entre alcynes et alcènes	89
4.3.3. Réaction clé – Couplage de Stille	89
4.3.4. Réaction clé – Réaction de Nozaki-Hiyama-Kishi	94
4.3.5. Cartouches	96
4.4. Approche selon V.H. Rawal	97
4.4.1. Synthèse	97

4.4.2. Réaction clé – Couplage de Negishi	100
4.4.3. Cartouches	102
4.5. Approche énantiosélective selon G. Pattenden	102
4.5.1. Synthèse	102
4.5.2. Cartouches	104
4.6. Approche selon D. Trauner – Version énantiosélective	105
4.6.1. Synthèse	105
4.6.2. Cartouches	109
4.7. Bibliographie	109
Chapitre 5. Tubingensine B	115
5.1. Structure, isolement et propriétés	115
5.2. Déconnexion	116
5.3. Approche selon N.K. Garg	117
5.3.1. Déconnexion	117
5.3.2. Synthèse	118
5.3.3. Réaction clé – Réaction de Sonogashira	120
5.3.4. Réaction clé – Couplage de Suzuki	122
5.3.5. Réaction clé – Cycloaddition [2 + 2] d'arynes	123
5.3.6. Réaction clé – Cyclisation radicalaire et règles de Baldwin	125
5.3.7. Réaction clé – Hydrogénation énantiosélective de cétones.	125
5.3.8. Cartouches	127
5.4. Bibliographie	128
Chapitre 6. Polygonatine A	131
6.1. Structure, isolement et propriétés	131
6.2. Déconnexions	131
6.3. Synthèse selon S.M. Allin	132
6.3.1. Déconnexion	132
6.3.2. Synthèse	133
6.3.3. Réaction clé – Cyclisation radicalaire des sélénoesters	134
6.3.4. Cartouches	136
6.4. Synthèse selon J.P. Michael	137
6.4.1. Déconnexion	137
6.4.2. Synthèse	138
6.4.3. Réaction clé – Réaction de Vilsmeier-Haack-Arnold	138
6.4.4. Cartouches	141
6.5. Bibliographie	143

Chapitre 7. (+)-Intricatétraol	147
7.1. Structure, isolement et propriétés	147
7.2. Déconnexion	147
7.3. Approche selon Y. Morimoto	149
7.3.1. Synthèse	149
7.3.2. Réaction clé – Époxydation selon Katsuki-Sharpless	153
7.3.3. Réaction clé – Époxydation asymétrique selon Shi	156
7.3.4. Cartouches	158
7.4. Bibliographie	160
Chapitre 8. Énigmazole A	163
8.1. Structure, isolement et propriétés	163
8.2. Déconnexions	164
8.3. Approche selon T. Molinski	164
8.3.1. Déconnexion	164
8.3.2. Synthèse	165
8.3.3. Réaction clé – Addition 1,2-énantiosélective de dialkylzinciques sur les aldéhydes	170
8.3.4. Réaction clé – Réduction des β -aldols en 1,3-diols	172
8.3.5. Cartouches	173
8.4. Approche selon A. Fürstner	176
8.4.1. Déconnexion	176
8.4.2. Synthèse	178
8.4.3. Réaction clé – Alkylation diastéréosélective selon Myers	183
8.4.4. Réaction clé – Métathèse cyclisante yne-yne (RCAM)	184
8.4.5. Réaction clé – Réarrangement sigmatropique [3,3] d'esters propargyliques	186
8.4.6. Cartouches	187
8.5. Approche selon A.B. Smith III	189
8.5.1. Déconnexion	189
8.5.2. Synthèse	189
8.5.3. Réaction clé – Dithiane, umpolung et réactions relayées	195
8.5.4. Réaction clé – Réarrangement de Petasis-Ferrier	197
8.5.5. Cartouches	197
8.6. Approche selon H. Fuwa	200
8.6.1. Déconnexion	200
8.6.2. Synthèse	201
8.6.3. Réaction clé – Réaction de Tishchenko-Evans	205

8.6.4. Réaction clé – Réarrangement de Meyer-Schuster et de Rupe . . .	207
8.6.5. Cartouches	209
8.7. Bibliographie	212
Chapitre 9. Biyouyanagine A	221
9.1. Structure, isolement et propriétés	221
9.2. Synthèse selon K.C. Nicolaou	222
9.2.1. Déconnexion	222
9.2.2. Synthèse	223
9.2.3. Réaction clé – Addition-1,4 et organocatalyse	228
9.2.4. Réaction clé – Réaction de Shapiro	229
9.2.5. Cartouches	232
9.3. Bibliographie	235
Chapitre 10. Élatol	241
10.1. Structure, isolement et propriétés	241
10.2. Déconnexion	242
10.3. Approche selon B. Stoltz	242
10.3.1. Déconnexion	242
10.3.2. Synthèse	243
10.3.3. Réaction clé – Réaction de Tsuji-Trost	245
10.3.4. Réaction clé – Métathèse cyclisante d'oléfines encombrées	250
10.3.5. Réaction clé – Réduction d'énones selon Luche	250
10.3.6. Cartouches	252
10.4. Bibliographie	254
Chapitre 11. Thiomarinol H	257
11.1. Structure, isolement et propriétés	257
11.2. Déconnexions	258
11.3. Approche selon D.G. Hall	259
11.3.1. Déconnexion	259
11.3.2. Synthèse	260
11.3.3. Réaction clé – Réaction hétéro-Diels-Alder énantiosélective	263
11.3.4. Cartouches	265
11.4. Approche selon S. Raghavan	267
11.4.1. Déconnexion	267
11.4.2. Synthèse	268

11.4.3. Réaction clé – Réarrangement de Kirmse-Doyle	270
11.4.4. Réaction clé – Réaction de Julia-Lythgoe et Julia-Kocienski . . .	271
11.4.5. Cartouches	276
11.5. Bibliographie	278
Chapitre 12. Oblongolides A et C	283
12.1. Structures, isolement et propriétés	283
12.2. Déconnexions	284
12.3. Approche de l'oblongolide A selon T.K.M. Shing	285
12.3.1. Déconnexion	285
12.3.2. Synthèse.	285
12.3.3. Réaction clé – Réaction de Diels-Alder intramoléculaire	288
12.3.4. Cartouches	290
12.4. Approche de l'oblongolide C selon K. Shishido	291
12.4.1. Déconnexion	291
12.4.2. Synthèse.	292
12.4.3. Réaction clé – Cycloadditions [3 + 2] intramoléculaires	295
12.4.4. Cartouches	297
12.5. Bibliographie	300
Liste des abréviations	305
Index	311