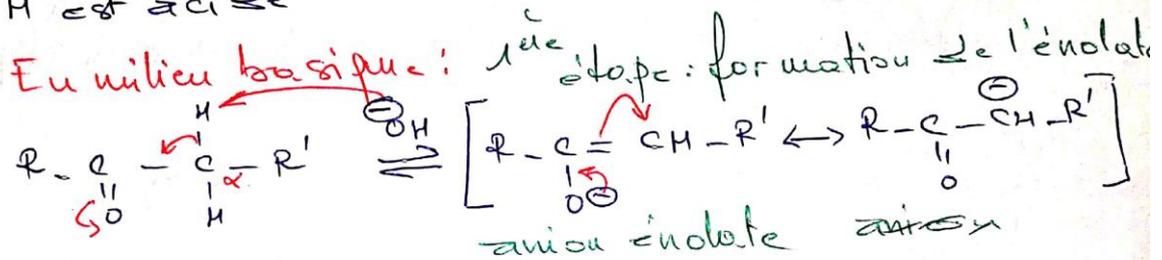


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

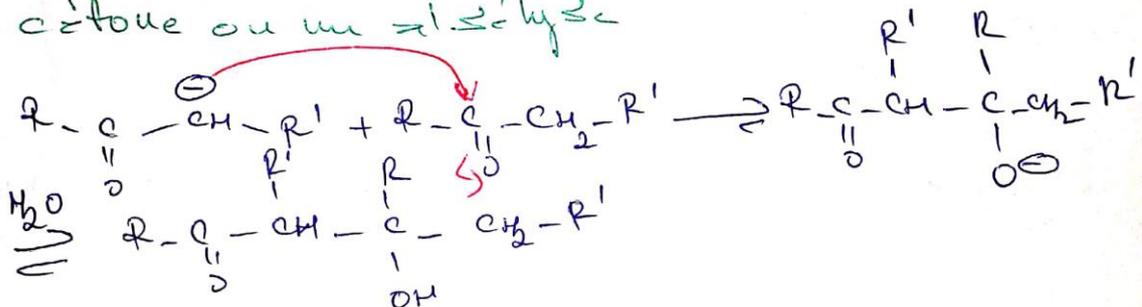
## j) Aldolisation - cétoalisation

(36)

Les cétones (ou Aldéhydes) ayant un H en  $\alpha$  de C=O sont énolisables en milieu acide ou basique car cet H est acide



2<sup>ème</sup> étape: Condensation de l'énolate sur une cétone ou un aldéhyde

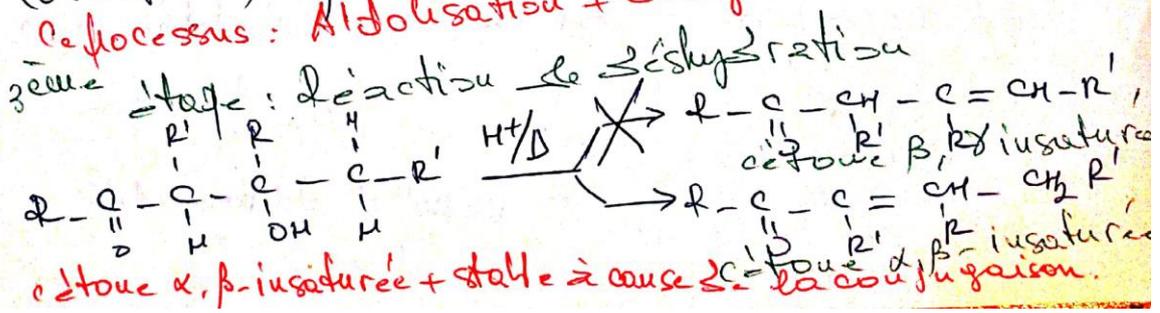


$R=H$   $\beta$ -Aldol  
 $R \neq H$   $\beta$ -cétol

Aldolisation: condensation de 2 Aldéhydes  
 Cétoalisation: condensation de 2 cétones.

L'intérêt de cette réaction réside dans le fait que l'aldol obtenu peut subir une déshydratation facile en milieu acide pour conduire à un aldéhyde (ou cétone)  $\alpha, \beta$ -insaturé.

**Processus:** Aldolisation + déshydratation: crotonisation ou

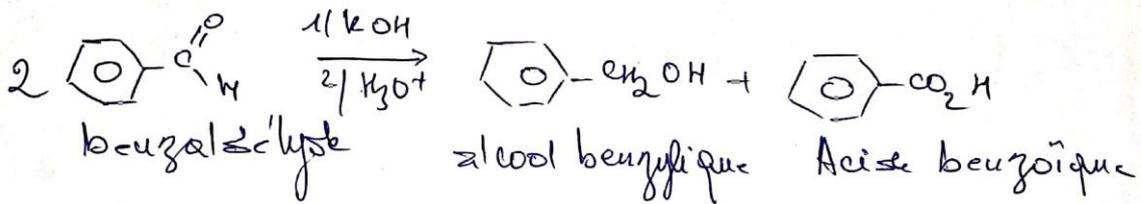


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

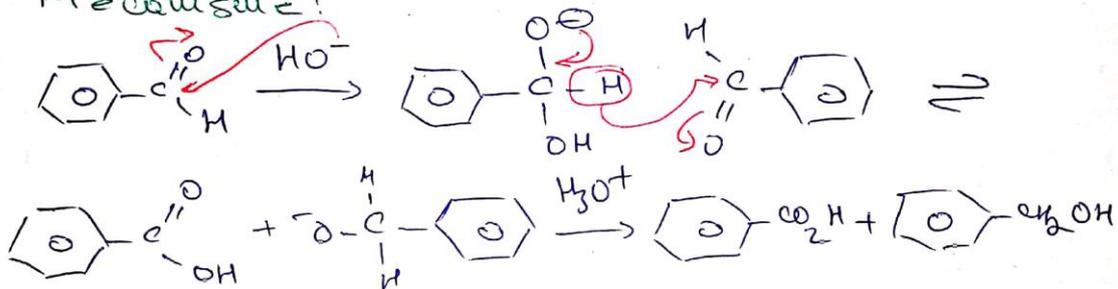
## k) Réaction de CANNIZZARO

36'

Cette réaction est caractéristique des aldéhydes n'ayant pas d'H en  $\alpha$  du carbonyle, c'est une réaction de dismutation (oxydoréduction) qui trouve son application avec les aldéhydes aromatiques.

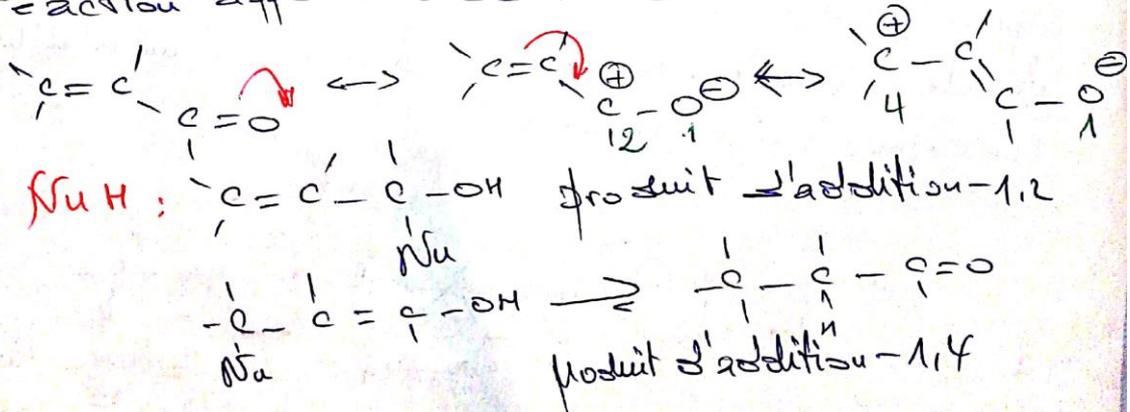


Mécanisme:



## l) Addition nucléophile sur les aldéhydes et cétones $\alpha, \beta$ -insaturés:

Grâce aux formes de conjugaison, les cétones (ou aldéhydes)  $\alpha, \beta$ -insaturés peuvent donner une addition-1,2 ou une addition-1,4; cette réaction appelée addition de MICHAEL.

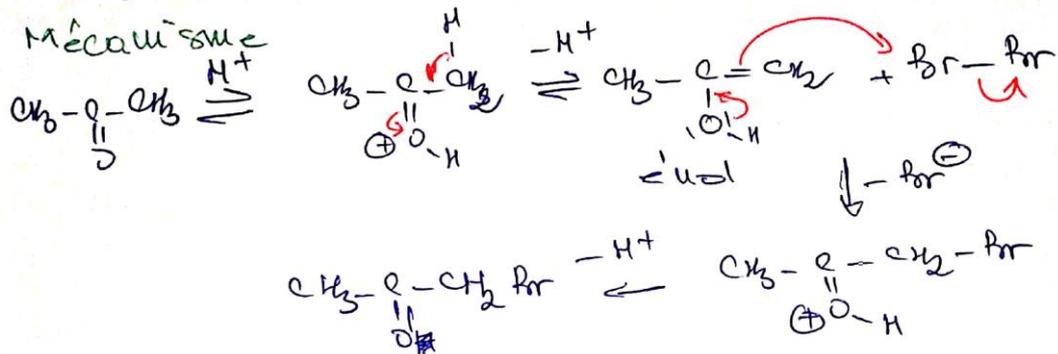
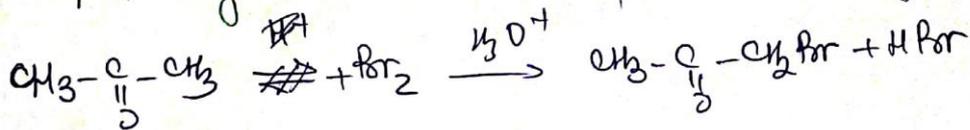


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

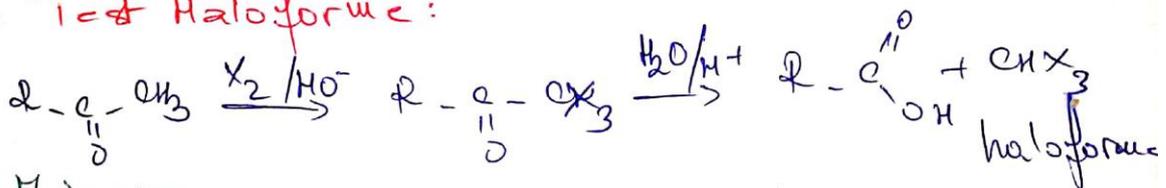
## 2) Réactions de substitution:

(31)

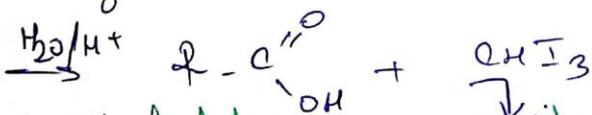
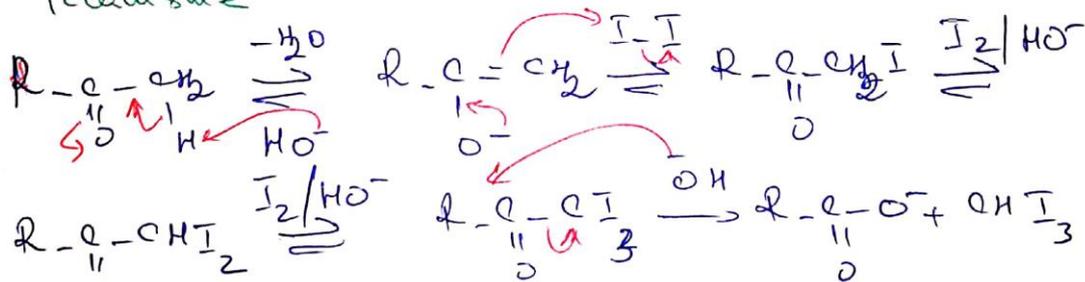
a) Halogénéation des composés carbonyles.



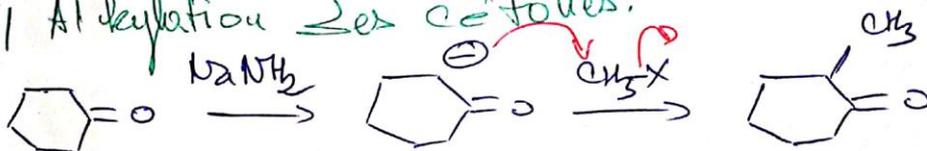
### Test Haloforme:



Mécanisme



b) Alkylation des cétones:



Intérêt: création de C-C pas toujours facile.

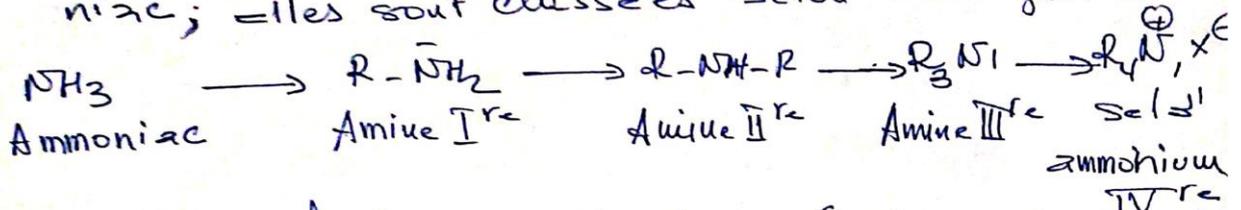
# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

## Amines

### I - Préparations

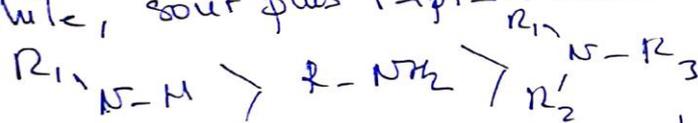
#### 1/ Généralités :

les amines sont des dérivés organiques de l'ammoniac; elles sont classées selon 4 catégories:



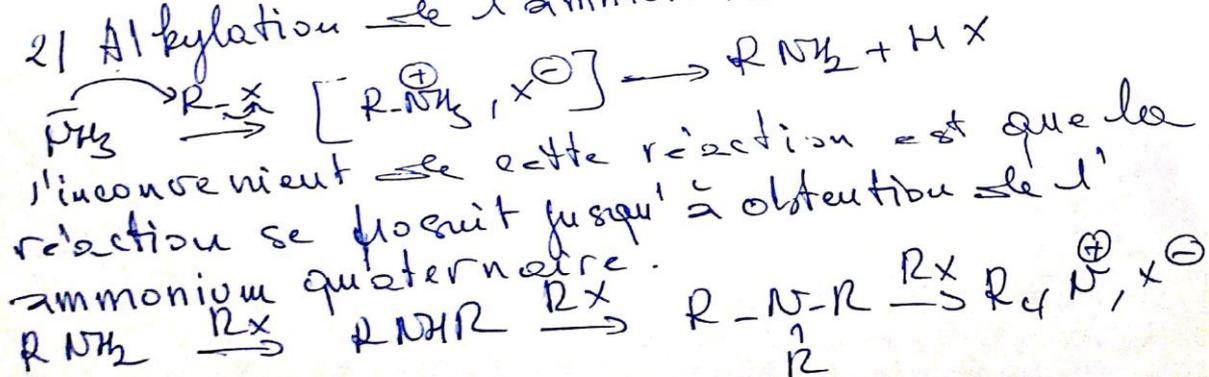
Il est facile de déprotoner (mais aussi de protonner) les amines primaires et secondaires. D'une façon générale, on peut dire que les amines sont de bonnes bases

On ne peut pas parler de basicité des amines sans évoquer leur nucléophilie. Ainsi, les réactions nucléophiles, impliquant une amine comme nucléophile, sont plus rapides avec:



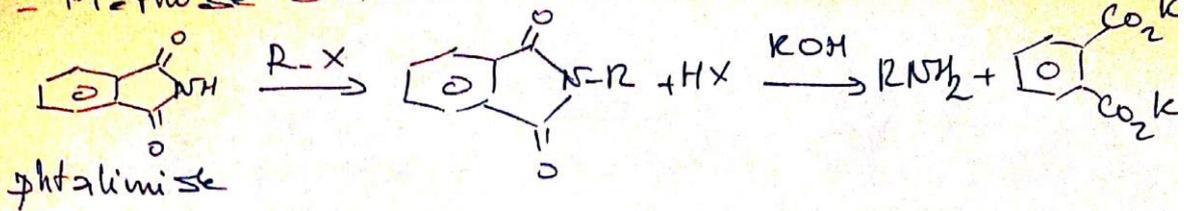
les amines tertiaires seraient être les meilleurs nucléophiles, mais l'encombrement autour de l'atome d'azote est tel que l'azote devient moins nucléophile.

#### 2/ Alkylation de l'ammoniac

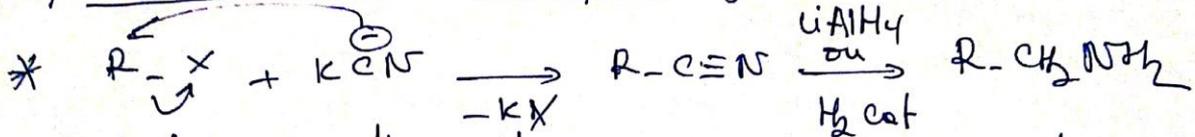


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

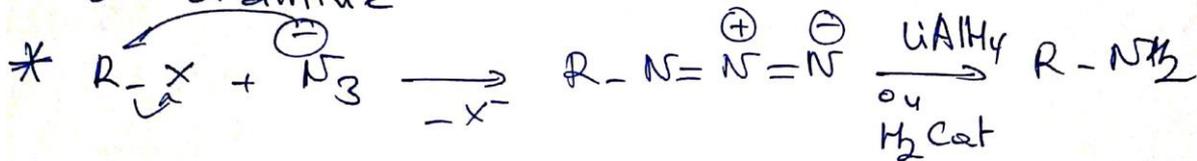
- Méthode Gabriel



3/ Réduction des composés azotés :



Grâce à cette méthode, on rajoute un carbone sur l'amine



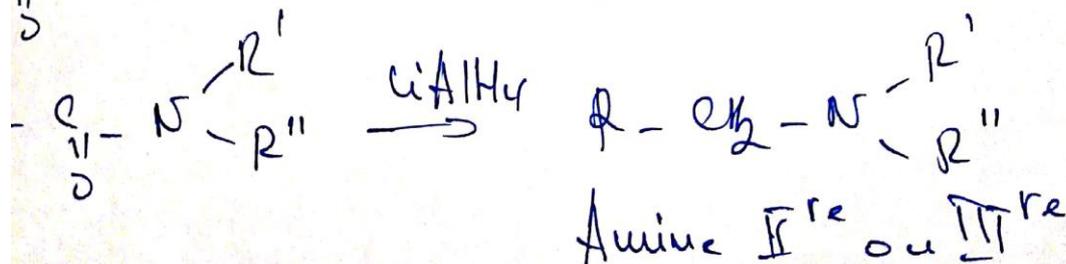
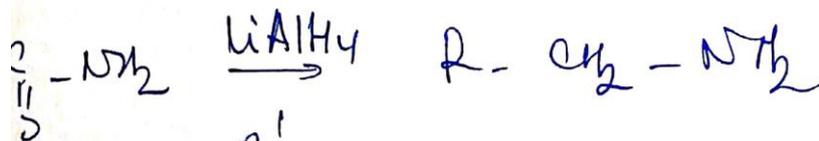
• Réduction du groupement Nitro :



Res]: les réducteurs peuvent être :

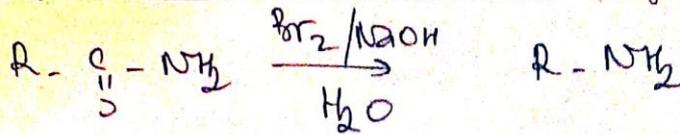
- H<sup>+</sup> / (Fe ou Zn)
- H<sub>2</sub> / Ni Raney
- H<sub>2</sub> / Pd

Réduction des amides

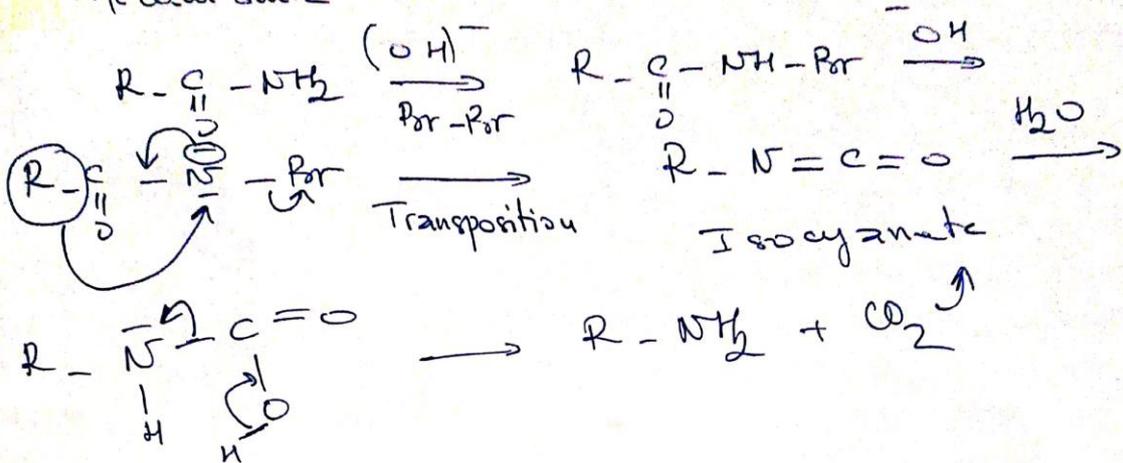


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

## 4) Dégradation des amides : (dégradation d'HOFFMANN) <sup>(3)</sup>

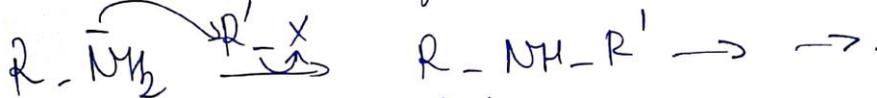


Mécanisme

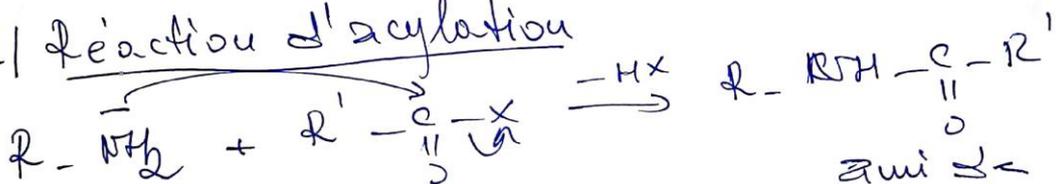


## II / REACTIVITE

### 1) Réaction d'Alkylation



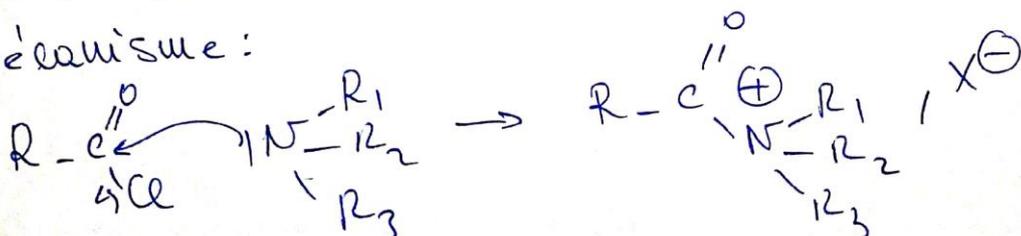
### 2) Réaction d'acylation



X = Cl, Br, I, OR ou -OCOR

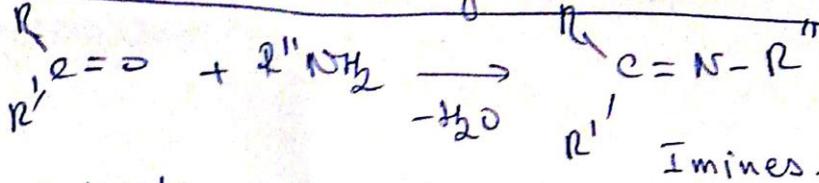
Il est possible d'acyler les amines I<sup>re</sup> et II<sup>re</sup>.  
En revanche ce n'est pas possible pour les amines III<sup>re</sup> et cela se comprend bien au vu du

mécanisme :

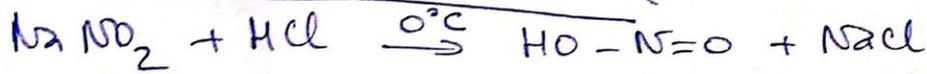


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

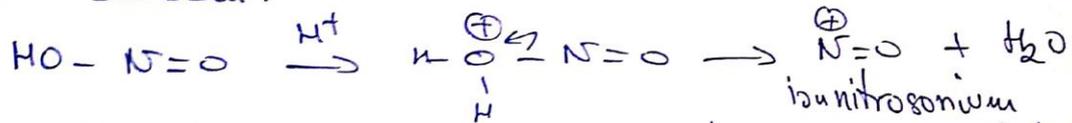
3) Addition des aldehydes et cétones. (4)



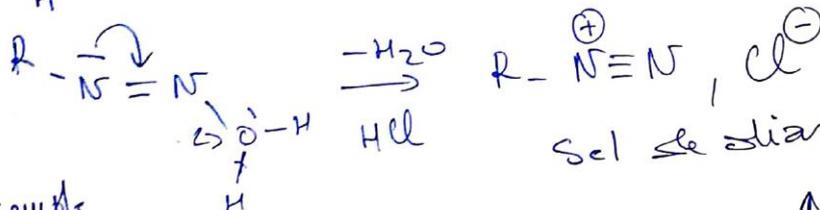
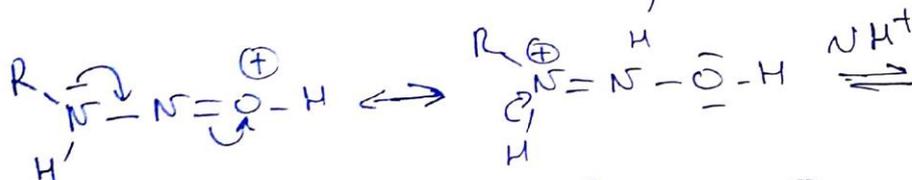
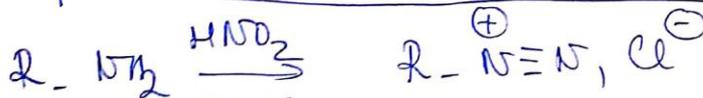
4) Addition d'acide nitreux (Nitrosation).



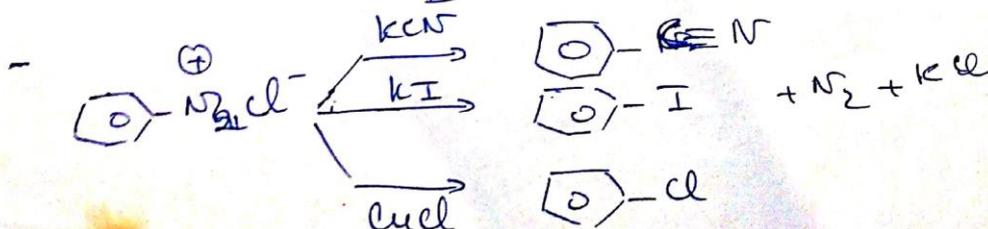
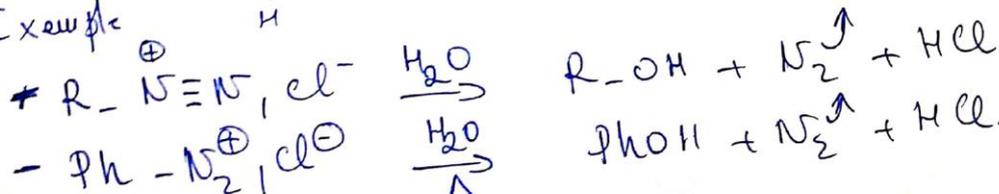
Dans la réaction de l'acide nitreux, l'espèce réactive est l'ion nitrosonium ( $NO^+$ ) formé par protonation de l'acide nitreux suivie d'une perte d'eau:



a) Réaction avec les amines tertiaires (Diazotation)

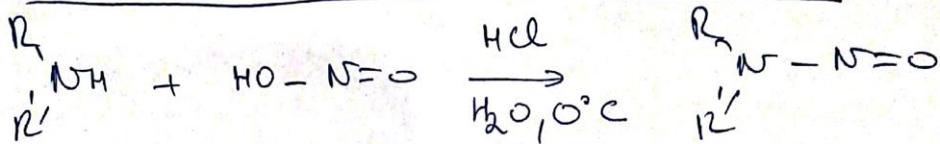


Exemple



# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

b) Réaction avec les amines secondaires. ⑤

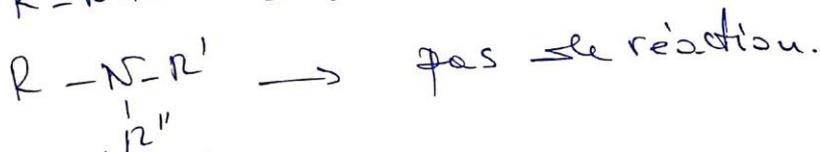
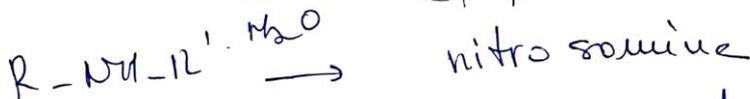
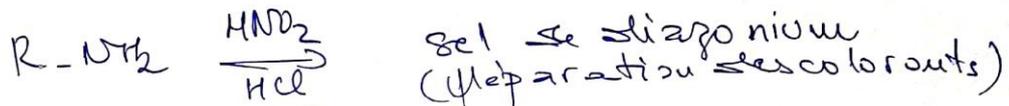


Nitrosamine.

c) Réaction avec les amines tertiaires

Les amines III<sup>re</sup> avec l'acide nitreux se dissolvent sans engagement d'azote ni formation de nitrosamine.

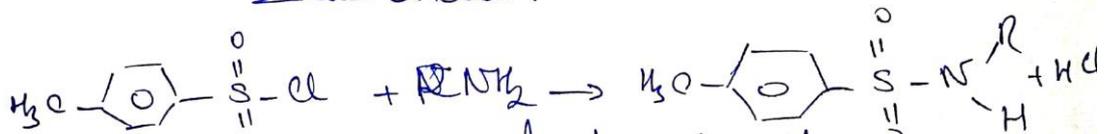
Conclusion



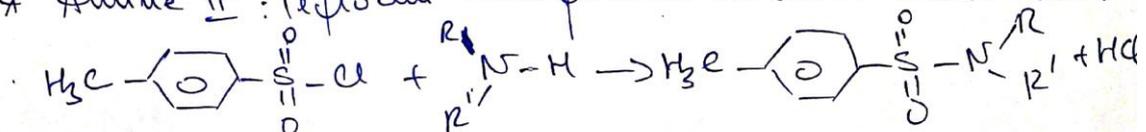
5) Sulfonation

La sulfonation est une méthode chimique qui permet d'identifier le type d'amine auquel on a à faire.

\* Amine I : le produit de sulfonation est insoluble dans l'eau.



\* Amine II : le produit de sulfonation est soluble dans l'eau



\* Amine III : pas de réaction.

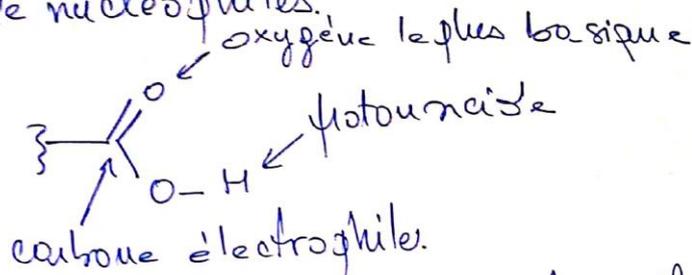
# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

## Acides Carboxyliques

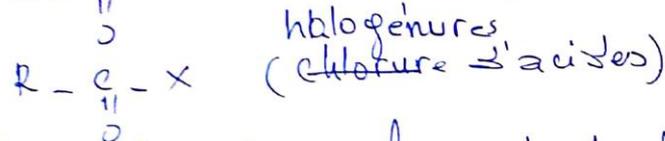
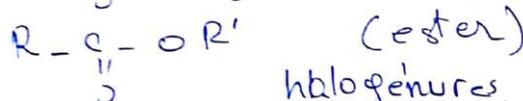
6

### I. Généralités

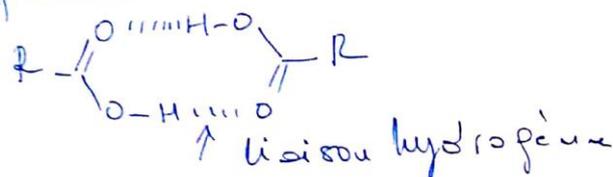
- Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile (c.à.d. un proton qui est acide) et un carbone électrophile susceptible de recevoir des attaques de nucléophiles.



- Pour faire certaines réactions, il est parfois préférable d'utiliser des dérivés des acides carboxyliques. Leur réactivité peut être plus grande.



- Les acides carboxyliques forment des liaisons hydrogènes. La conséquence directe est une augmentation de la température d'ébullition par rapport à l'alcane correspondant.



Exemple

Alcane		Alcool		Acide Carboxylique	
Formule	Teb °C	Formule	Teb °C	Formule	Teb °C
CH <sub>4</sub>	-161,7	CH <sub>3</sub> OH	65,0	HCOOH	100,6
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-88,6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	78,5	CH <sub>3</sub> COOH	118,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-42,1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	97,4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	141,8

# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

## II Réactivité 1- Propriétés Acido-basique :

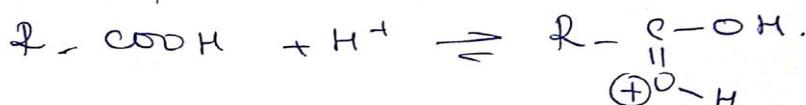
### a) Acidité



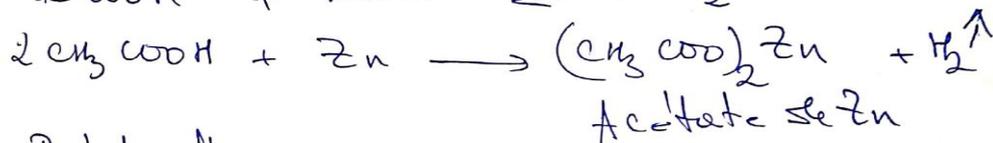
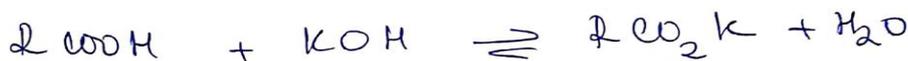
les acides carboxyliques sont faibles par rapport aux acides dits forts (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ...).

### b) basicité

les acides carboxyliques peuvent avoir un comportement basique en présence d'acides très forts:

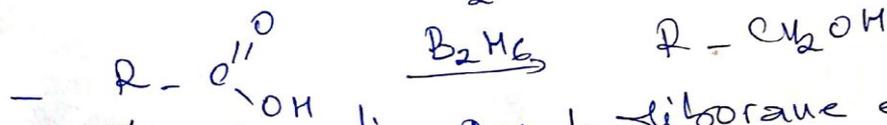
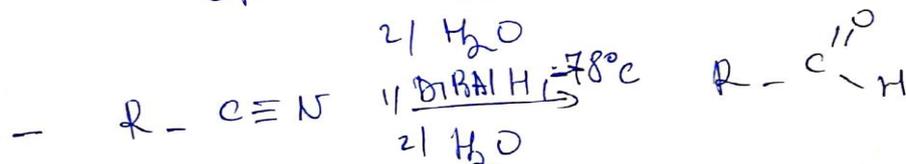
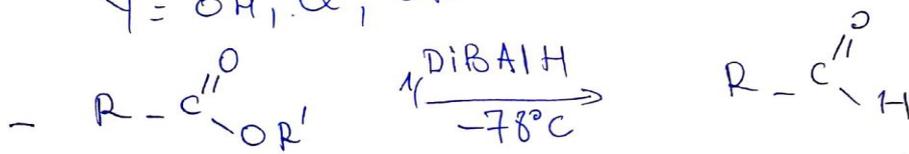
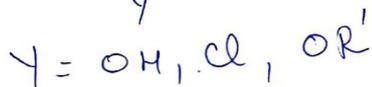
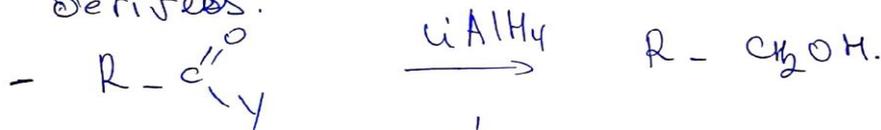


### c) Répartition des sels



## 2- Réduction :

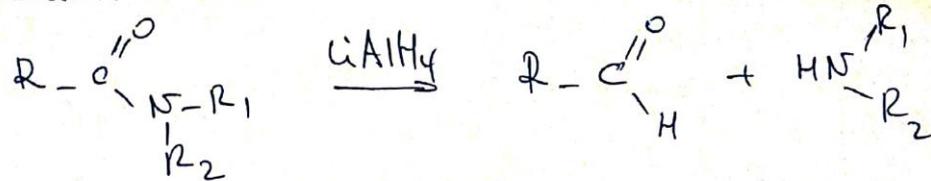
\* Réduction de la fonction acide et des fonction dérivées.



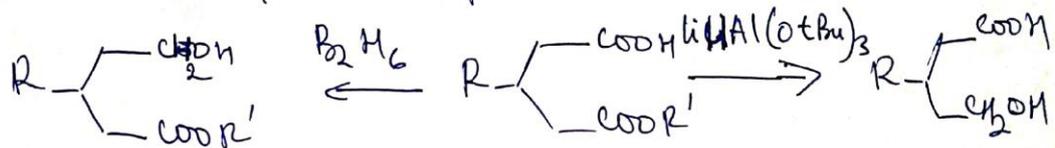
La réduction par le diborane est sélective de la fonction acide carboxylique

# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

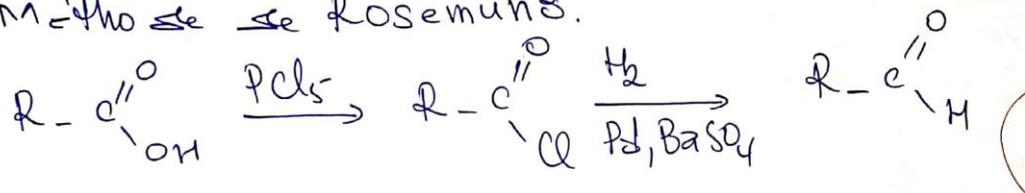
\* Réduction des amides ~~en~~ en amines (8)



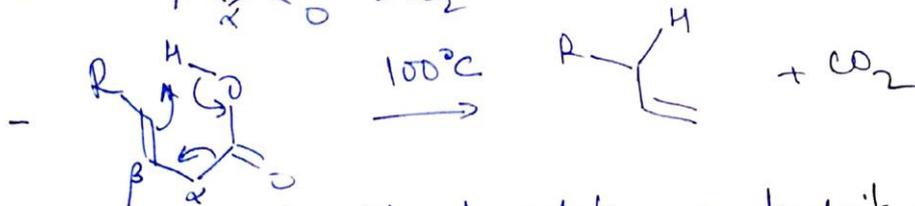
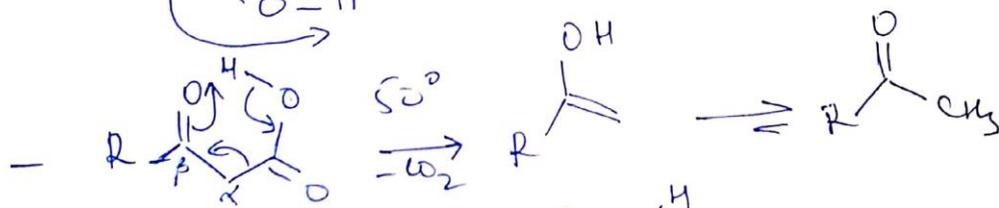
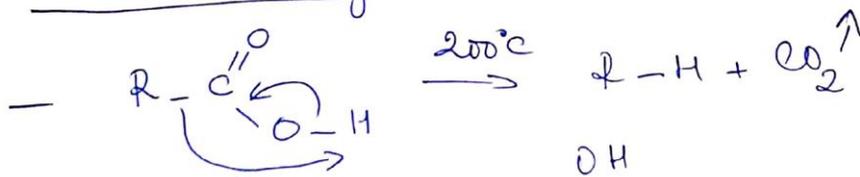
\* Réduction sélective :  
 On peut réduire de façon sélective une fonction acide dans une molécule contenant une fonction acide et une fonction ester, mais on peut aussi ne réduire que la fonction ester.



\* Méthode de Rosemund.



## 3. Décarboxylation



Remarque: la décarboxylation se produit lorsqu'on chauffe un acide. Si en  $\beta$  se la fonction acide, on a une double liaison (Alcène ou carbonyle) alors la décarboxylation se fait à température plus basse.

# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

(9)

## III - Préparation:

### 1) Par oxydation:

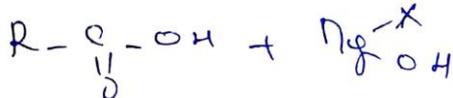
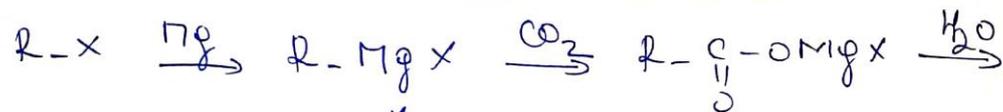
\* Alcènes:



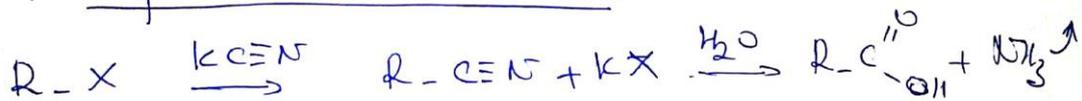
\* Aldéhydes et cétones:



### 2) A partir d'un dérivé halogéné:

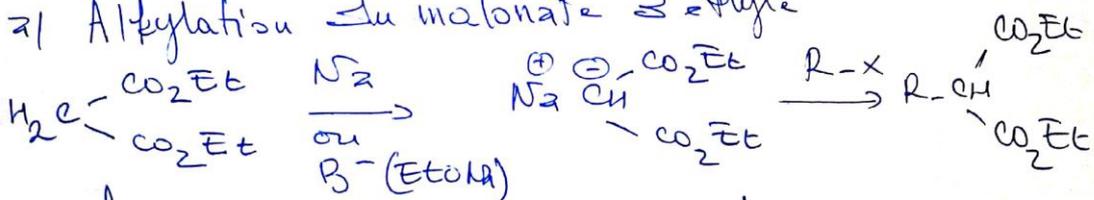


### 3) A partir d'un nitrile:

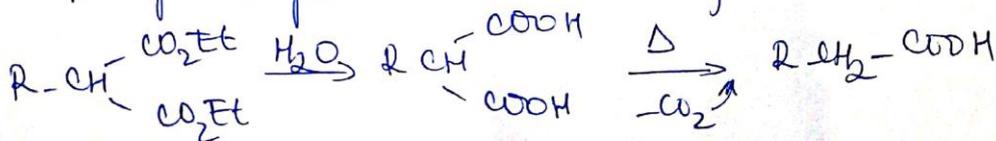


### 4) Synthèse malonique

#### a) Alkylation du malonate d'éthyle



#### b) Hydrolyse et décarboxylation



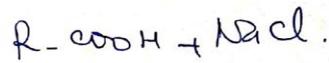
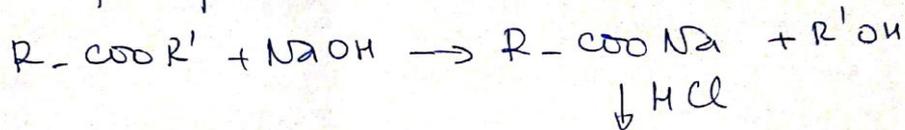
# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

5) hydrolyse et saponification d'un ester (10)

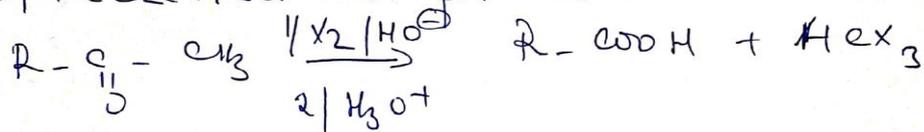
a) hydrolyse



b) Saponification



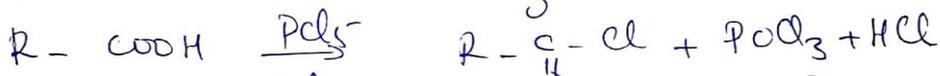
6) Réaction haloforme



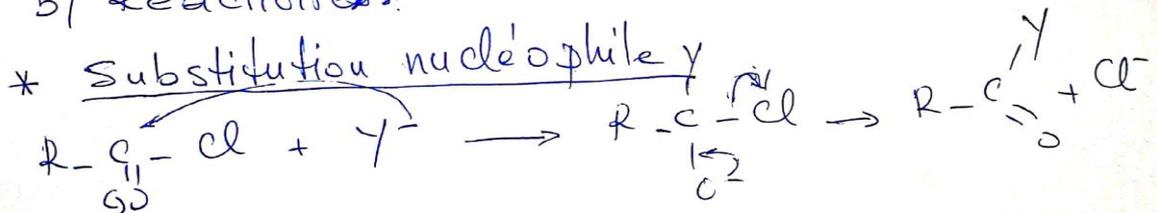
## IV Les dérivés des acides

1) chlorures d'acides

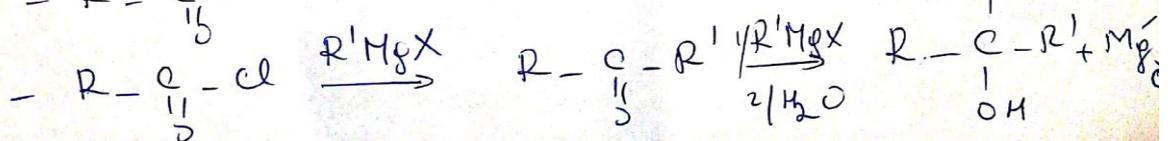
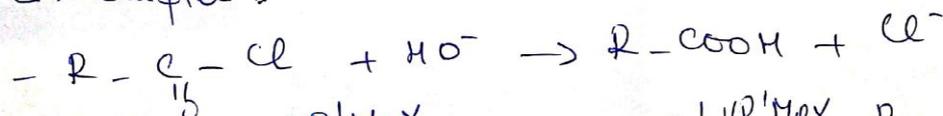
a) Préparation



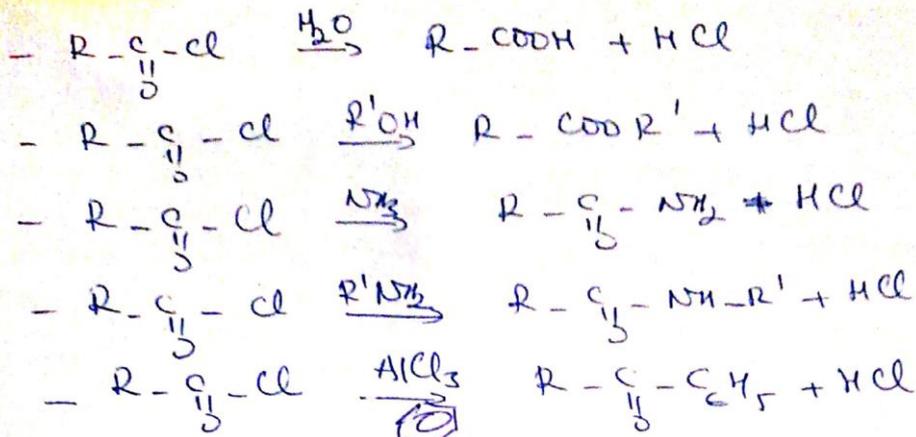
b) Réactivités:



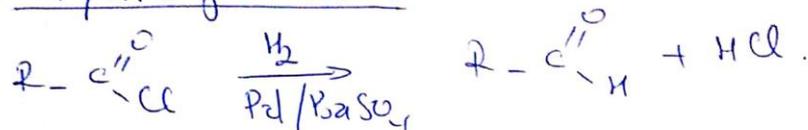
Exemples:



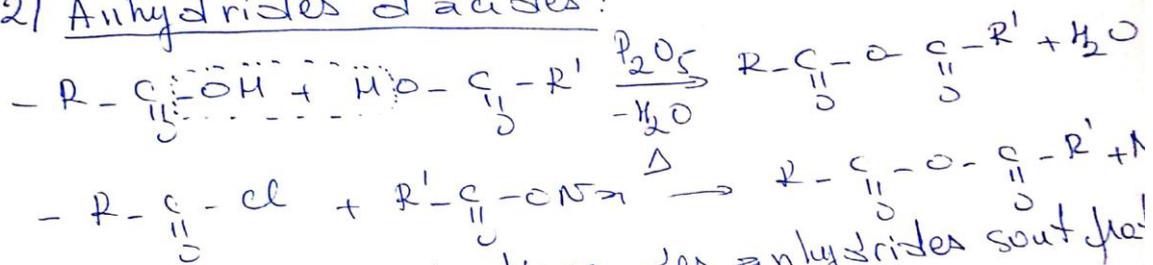
# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)



## \* Hydrogénation

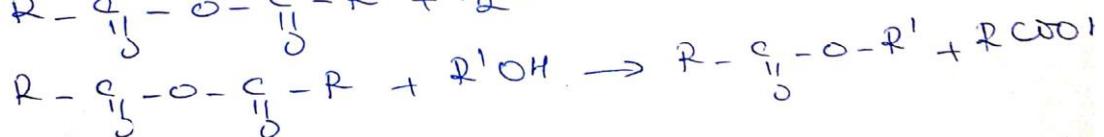
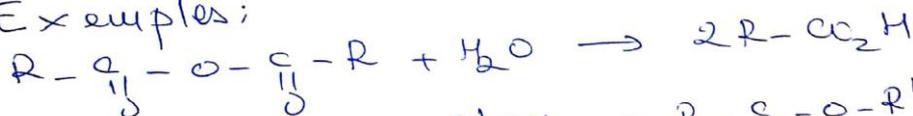


## 2) Anhydrides d'acides:



Remarque: les réactions des anhydrides sont généralement les mêmes que celles des chlorures d'acide

## Exemples:



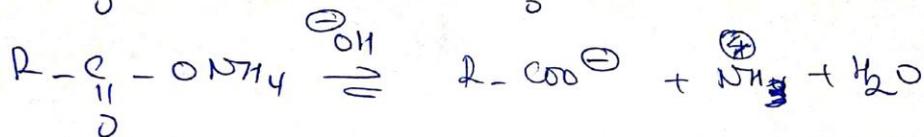
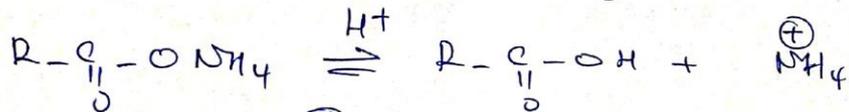
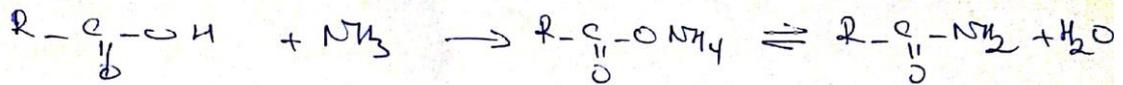
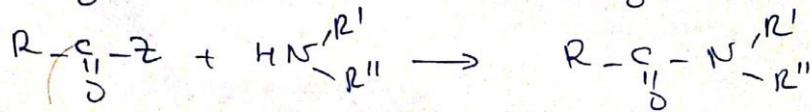
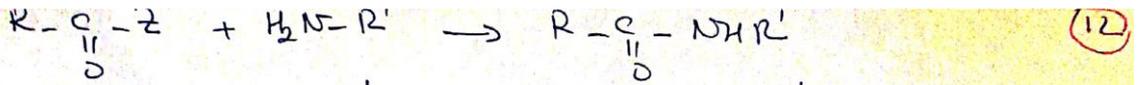
## 3) Amides

- ~~Action~~ Action de  $NH_3$

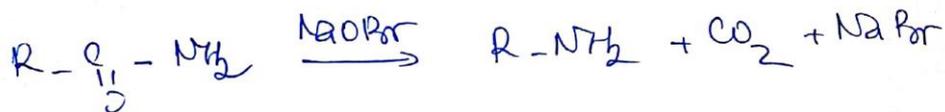


$Z = Cl, OOCR', OR', \dots$

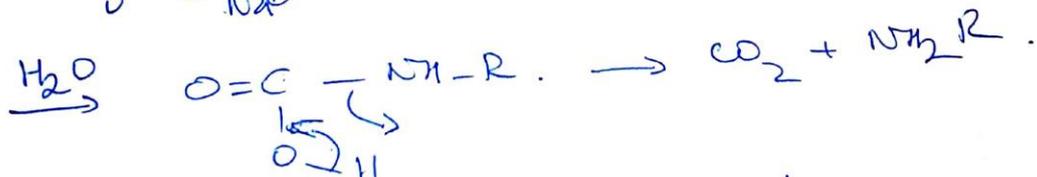
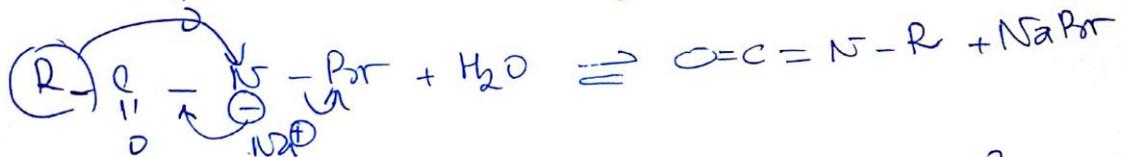
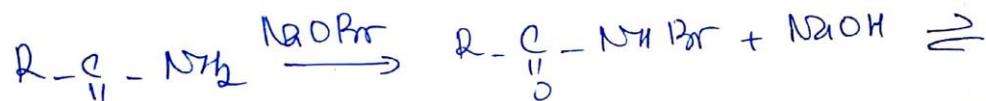
# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)



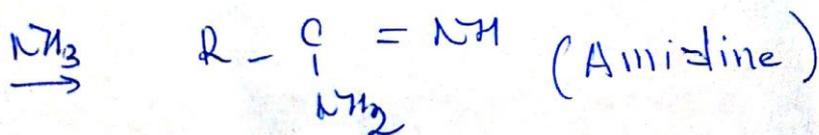
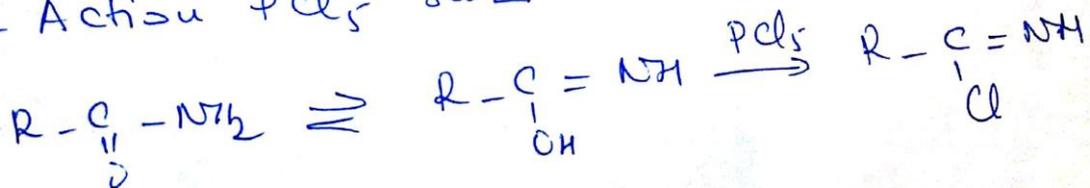
- Action de NaOBr sur les amides



Mécanisme



- Action de PCl<sub>5</sub> sur les amides:

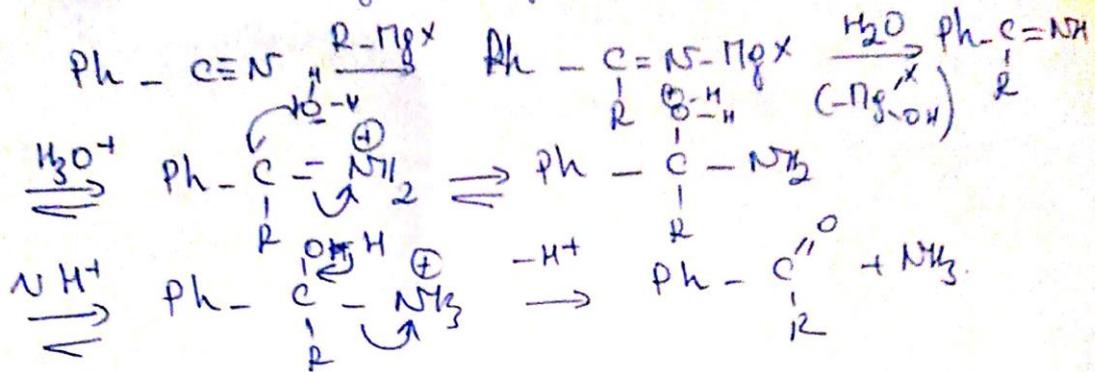


# COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

(13)

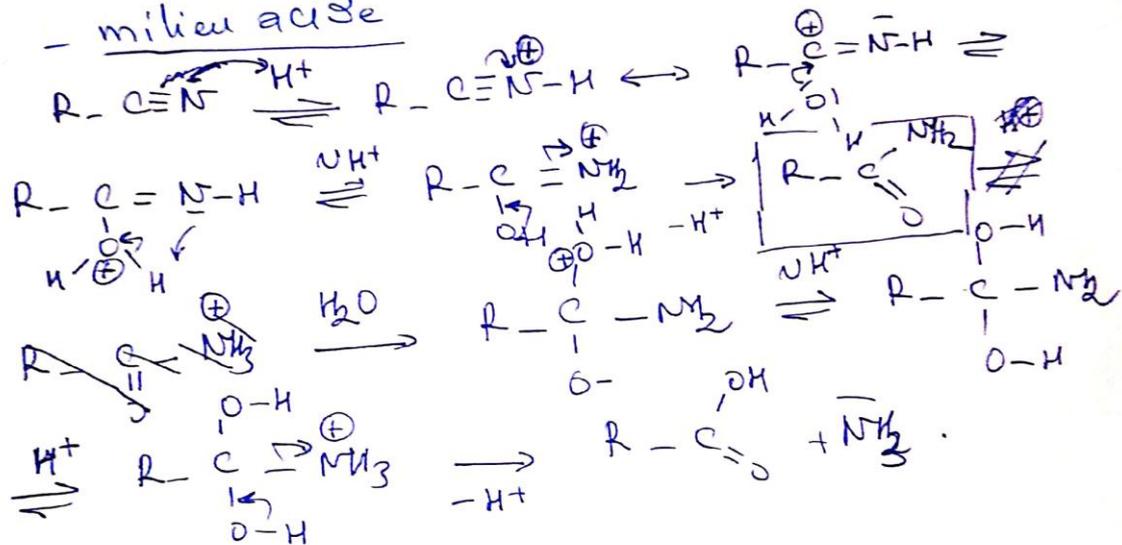
## 4/ Nitriles:

\* Action d'un organomagnésien sur un nitrile.

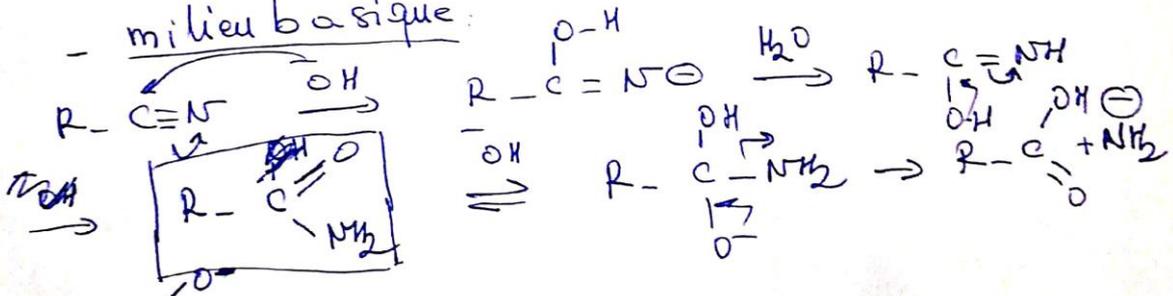


\* hydrolyse des nitriles:  
 les nitriles s'hydrolysent en milieu acide et basique pour donner l'acide carboxylique correspondant.

- milieu acide



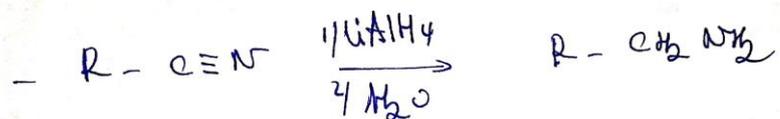
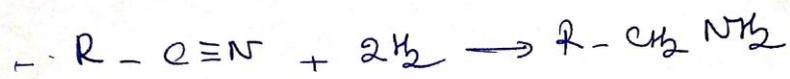
- milieu basique:



→ R - C(=O) + NH<sub>3</sub>  
 Rq: les deux mécanismes (milieu acide ou basique) passent par la formation de la fonction amide.

## COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

\* Réduction des nitriles



\* Préparation  $\hat{=}$  partir d'un dérivé halogéné.

