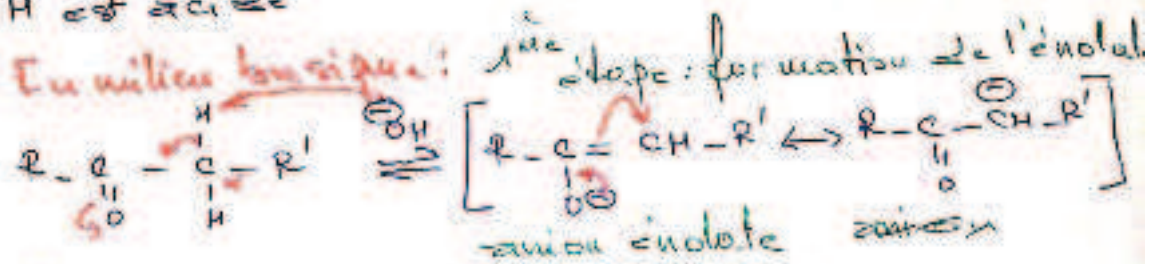


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

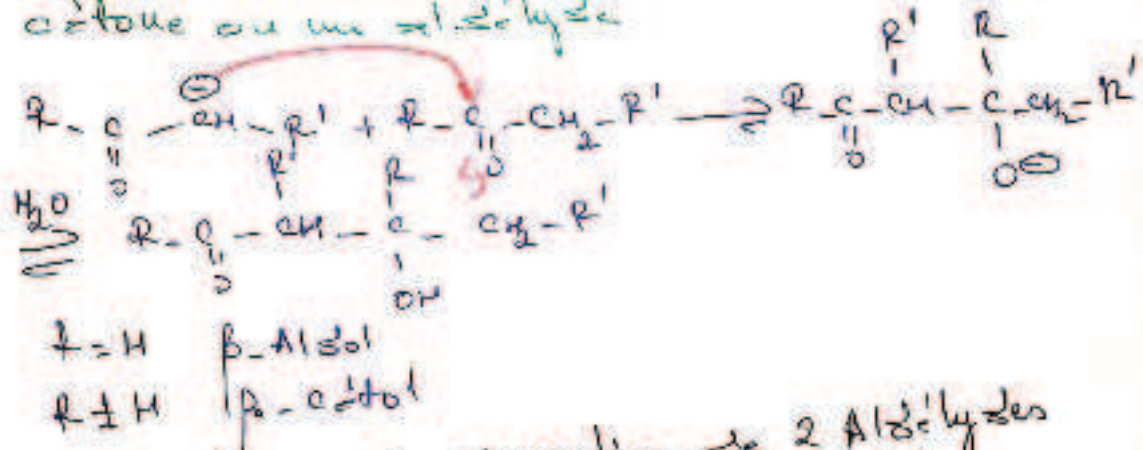
j) Aldolisation - Cétolisation

(36)

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



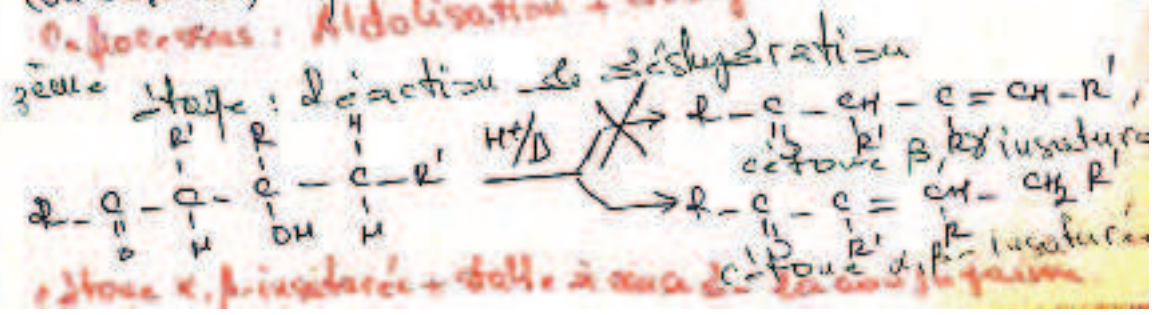
2^{ème} étape: Condensation de l'énolate sur une cétone ou un aldéhyde



Aldolisation: Condensation de 2 Aldéhydes
 Cétolisation: 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) α, β -insaturé.

Processus: Aldolisation + déshydratation: crotonisme

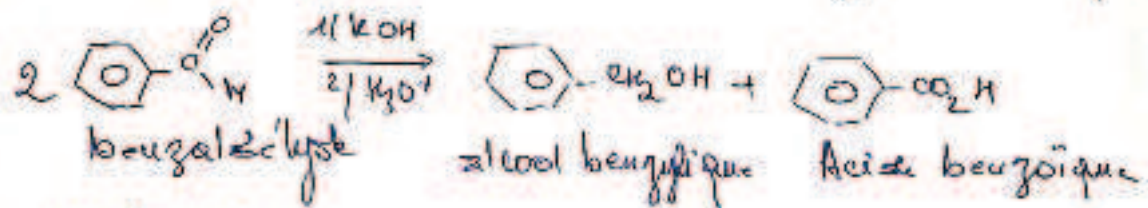


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

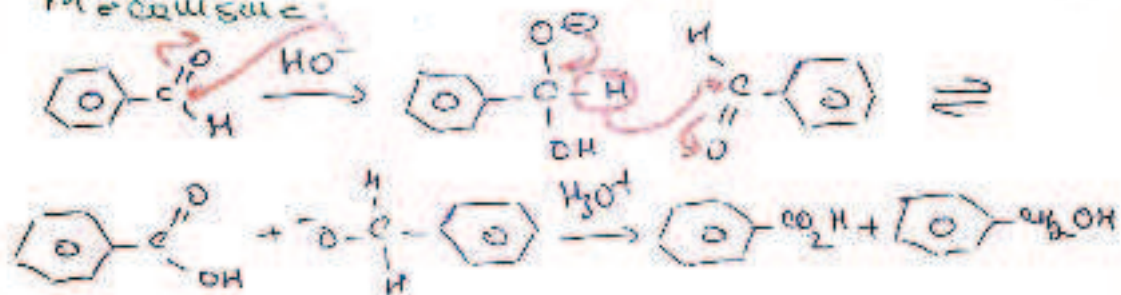
4) Réaction de CANNIZZARO

36'

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

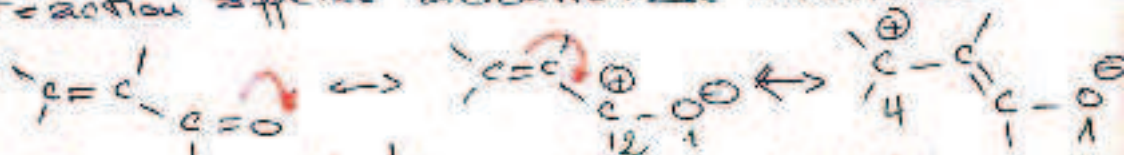


mécanisme:

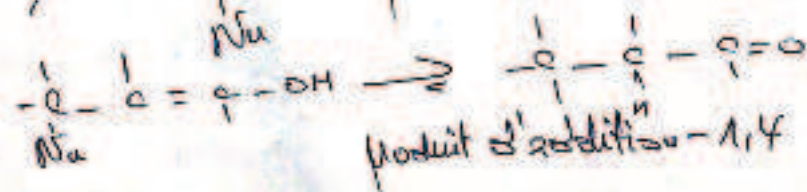


1) Addition nucléophile aux aldéhydes et cétones α, β -insaturés.

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



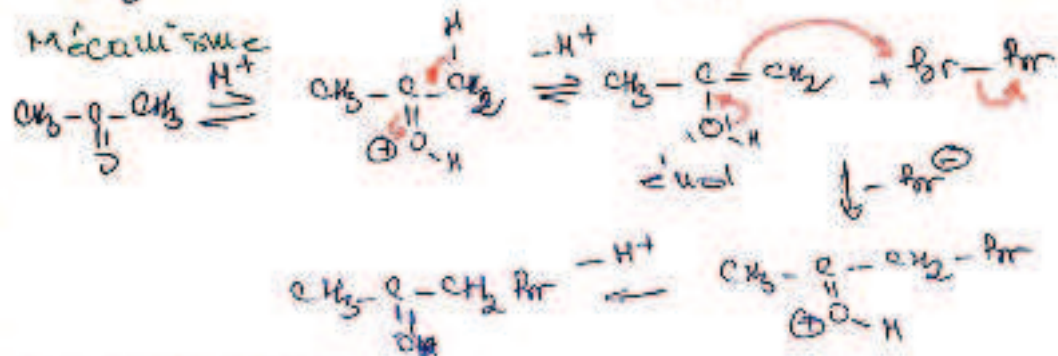
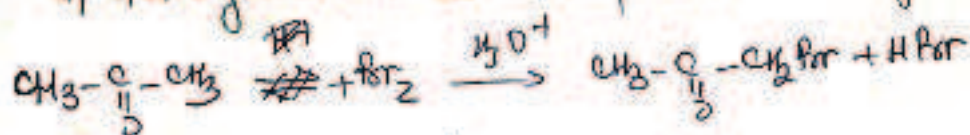
Rem: $\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{Nu})-\text{OH}$ produit d'addition-1,2



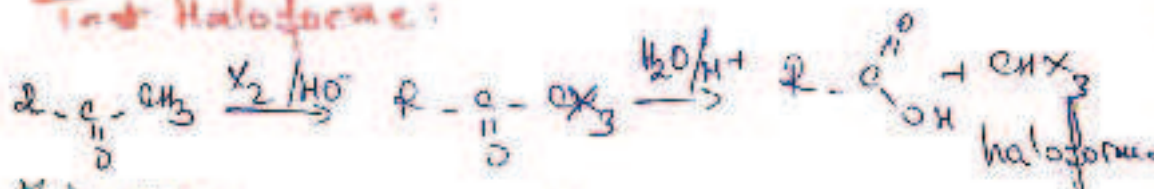
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

2) Réactions de substitution:

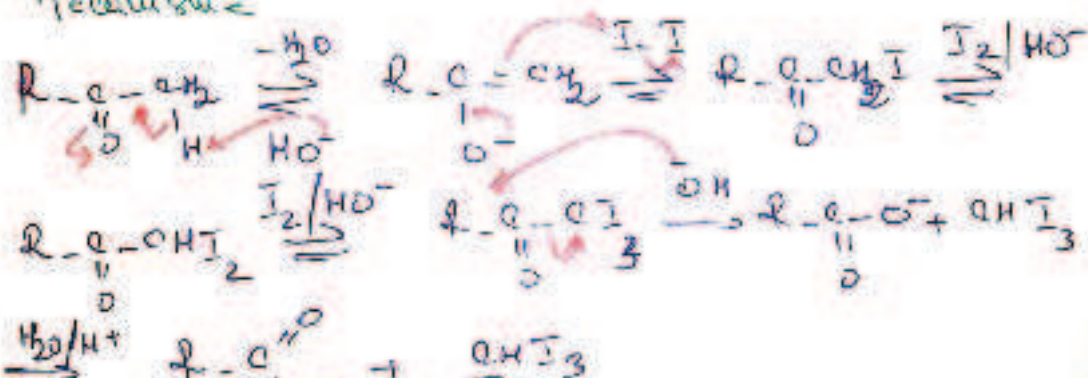
a) Halogénéation des composés carbonyles.



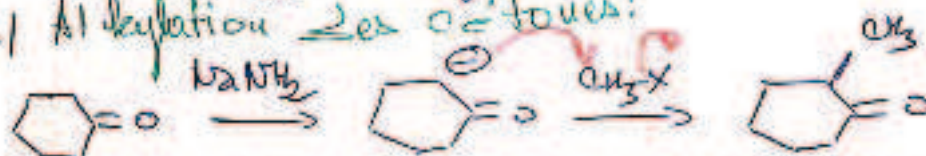
Test Haloforne:



Mécanisme:



b) Alkylation des cétones:



Intérêt: création de C-C pas toujours facile.

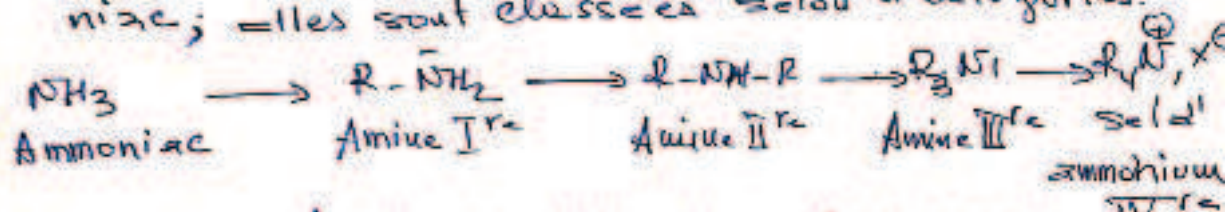
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

Amines

I. Préparations

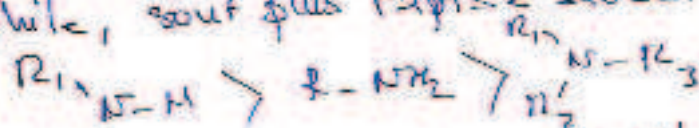
1/ Généralités :

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



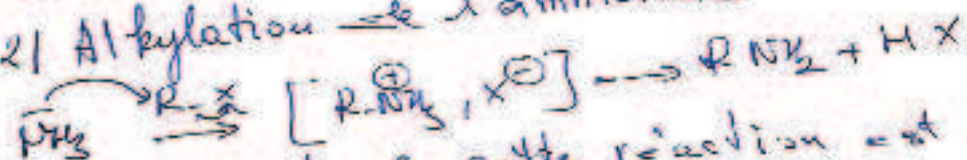
Il est facile de déprotomer (mais aussi de protonner) les amines primaires et secondaires. D'une façon générale, on peut dire que les amines sont de bonnes bases.

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:

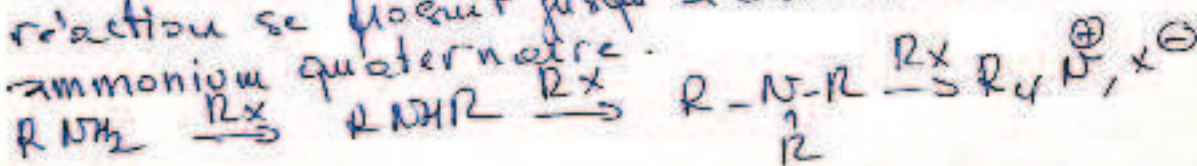


les amines tertiaires devraient être les meilleurs nucléophiles, mais l'encombrement autour de l'atome d'azote est tel que l'azote devient moins nucléophile.

2/ Alkylation de l'ammoniac

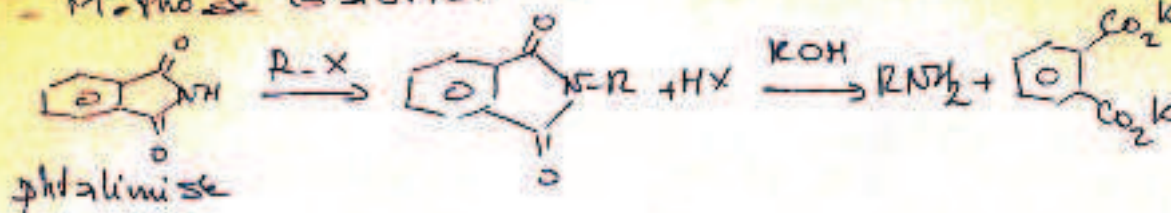


L'inconvénient de cette réaction est que la réaction se poursuit jusqu'à obtention de l'ammonium quaternaire.

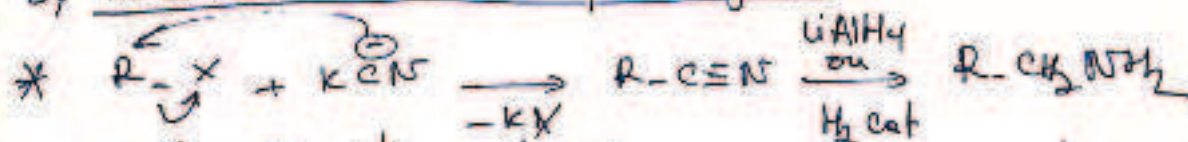


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

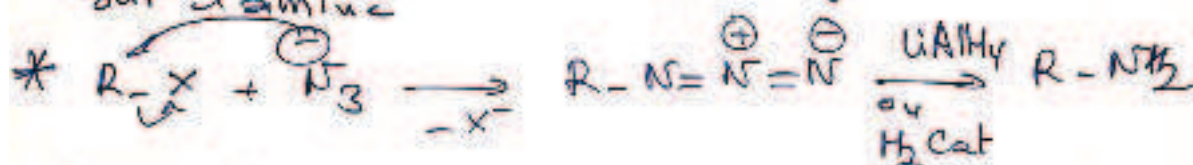
Méthode Gabriel



3/ Réduction des composés azotés :



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



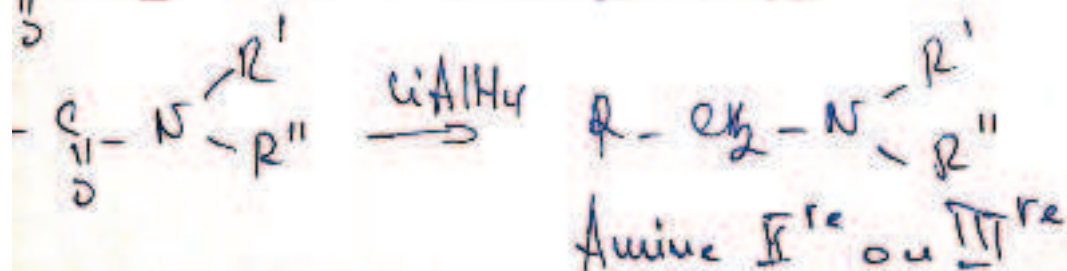
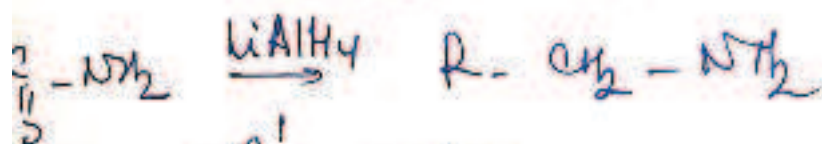
Réduction du groupement Nitro :



[Red]: les réducteurs peuvent être :

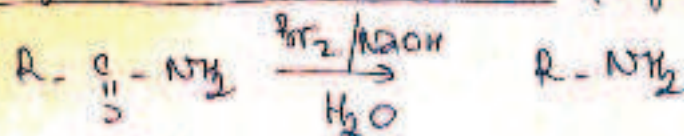
- H⁺ / (Fe ou Zn)
- H₂ / Ni Raney
- H₂ / Pd

Réduction des amides

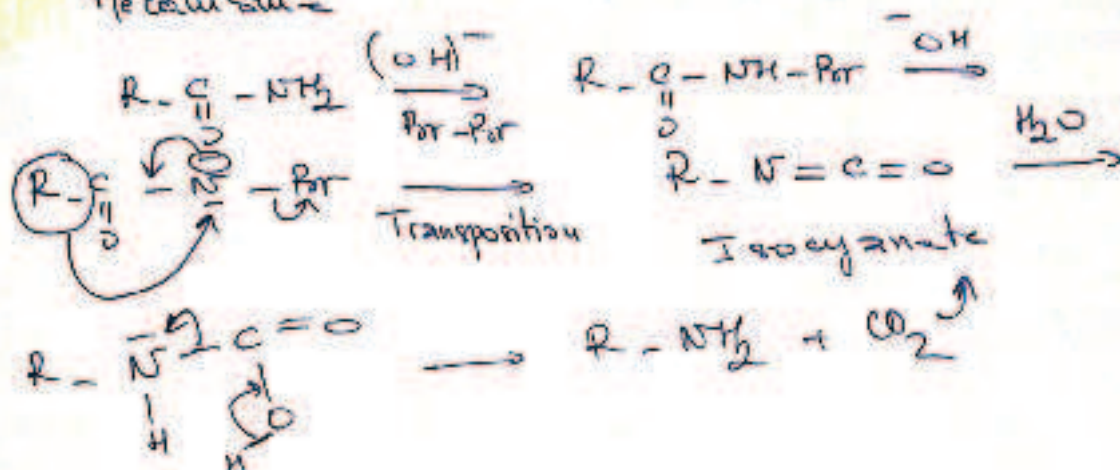


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

4) Degradation des amides: (dégradation d'HOFFMANN)⁽³⁾



Περίοδος -

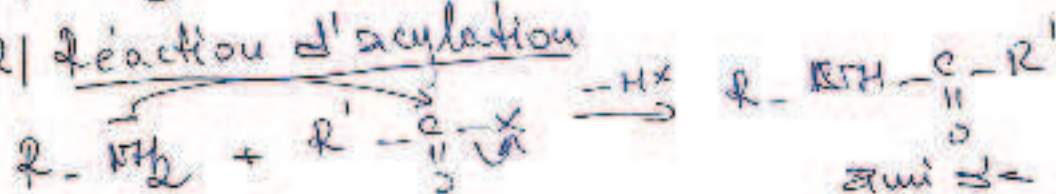


II, REACTIVITE

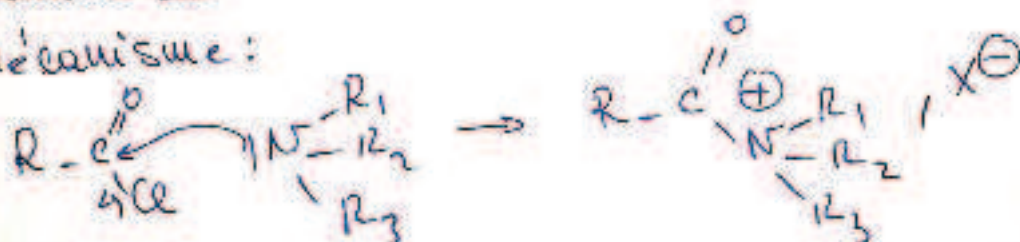
1/ Réaction d'Alkylation



2) Réaction d'acylation

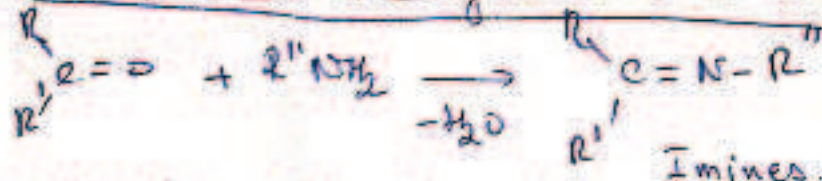

$$Y = el, Pr, I, \text{ or } ou - oc or$$

$X = \text{Cl, Br, I, OR ou } -\text{OCOR}$
 Il est possible d'acyler les amines I^{re} et II^{re} .
 En revanche ce n'est pas possible pour les
 amine III^{re} et cela se comprend bien au vu du
 mécanisme:



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

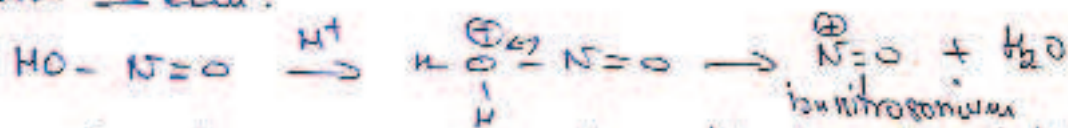
3) Addition des aldéhydes et cétones.



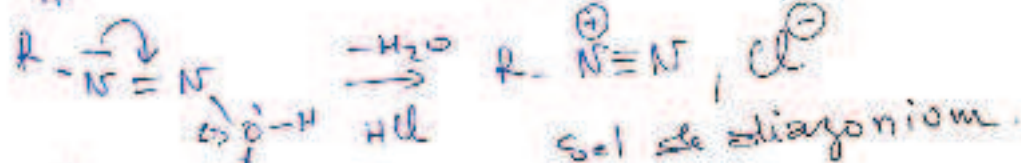
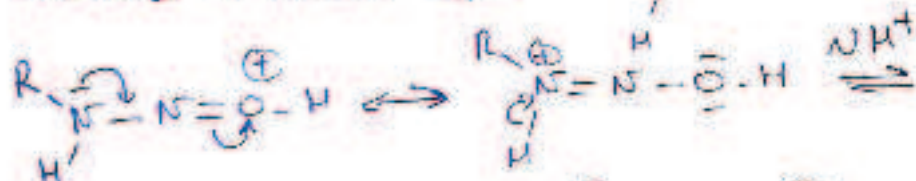
4) Addition d'acide nitreux (Nitrosation).



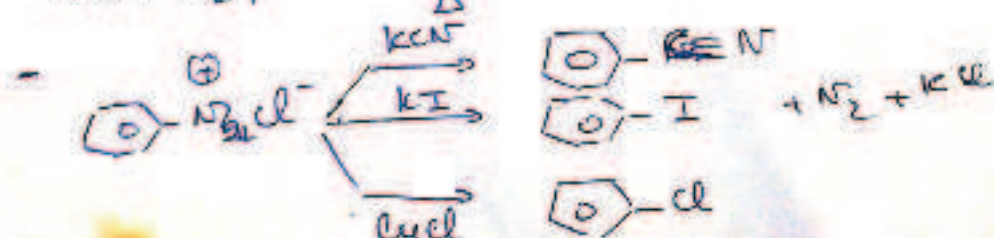
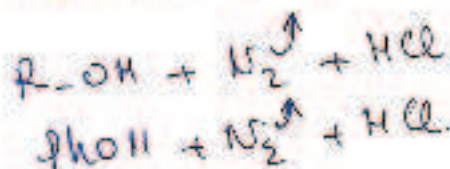
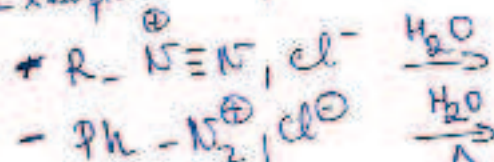
Dans la réaction de l'acide nitreux, l'espèce réactive est l'ion nitrosonium (NO^+) formé par protonation de l'acide nitreux suivie d'une perte d'eau:



a) Réaction avec les amines tertiaires (Diazotisation)

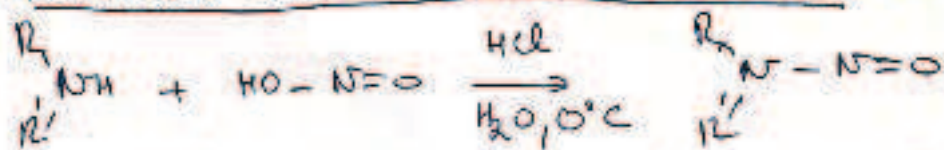


Exemple:



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

b) Réaction avec les amines secondaires.

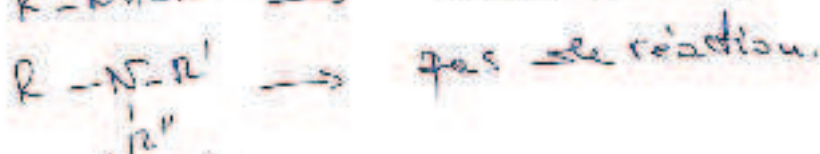
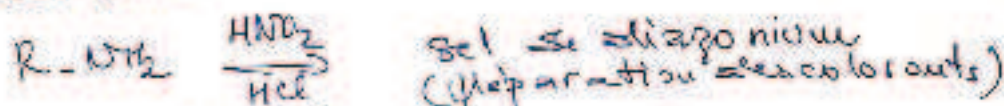


Nitrosamine.

c) Réaction avec les amines tertiaires

Les amines III^{es} avec l'acide nitreux se dissolvent sans dégagement d'azote ni formation de nitrosamine.

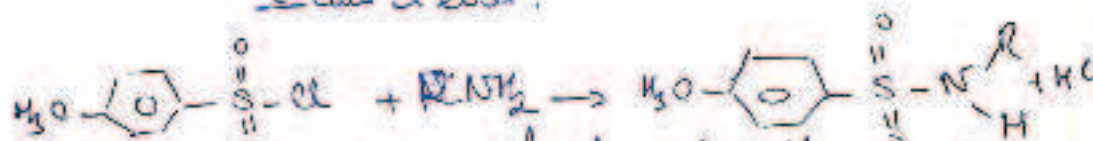
Conclusion



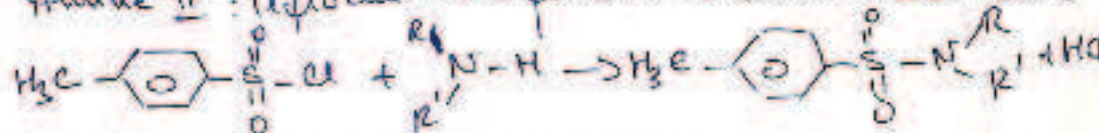
d) Sulfonation

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.

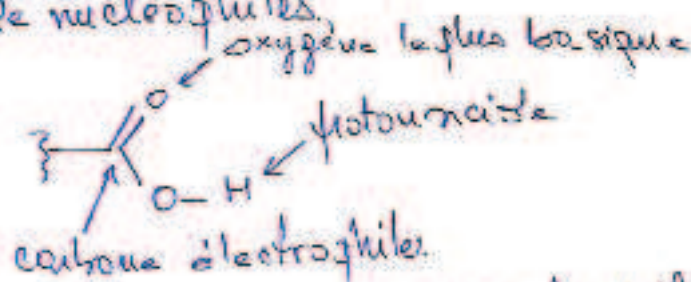
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

Acides carboxyliques

(6)

I. Généralités

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



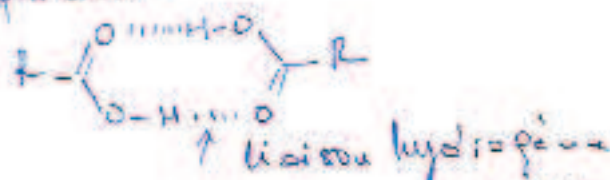
- Pour faire certaines réactions, il est parfois préférable d'utiliser des dérivés des acides carboxyliques. Leur réactivité peut être plus grande.

Exemple $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ (anhydride)

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ (ester)

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ (halogénures d'acides)

- 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_4	-161,7	CH_3OH	65,0	HCOOH	100,6
C_2H_6	-88,6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	118,2
C_3H_8	-42,1	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	141,8

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

II Réactivité 1- Propriétés Acido-basique :

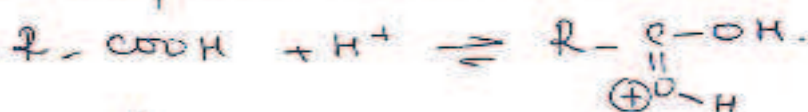
a) Acidité



les acides carboxyliques sont faibles par rapport aux acides dits forts (HCl , H_2SO_4 , ...).

b) basicité

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

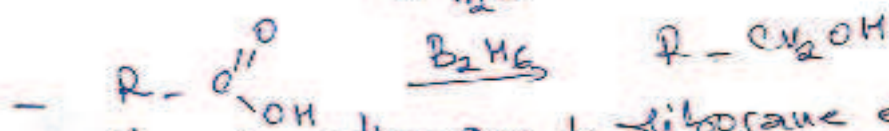
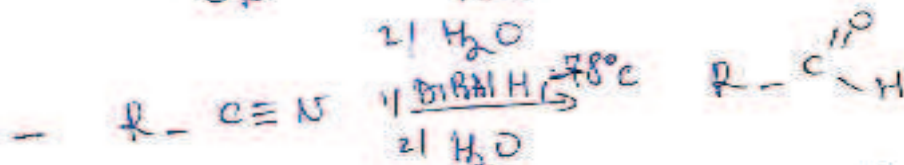
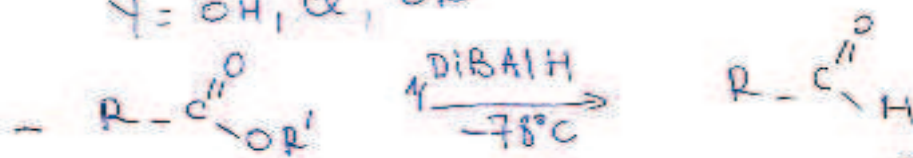
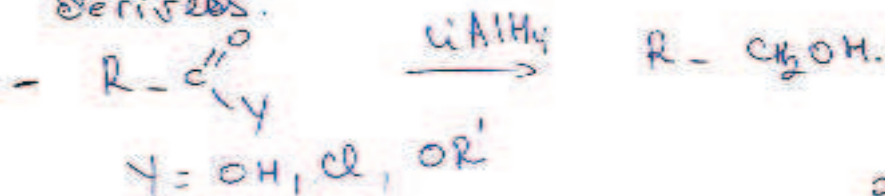


c) Préparation des sels



2- Réduction :

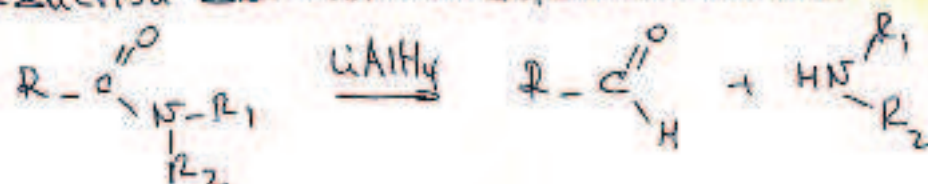
réduction de la fonction acide et des fonctions dérivées.



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

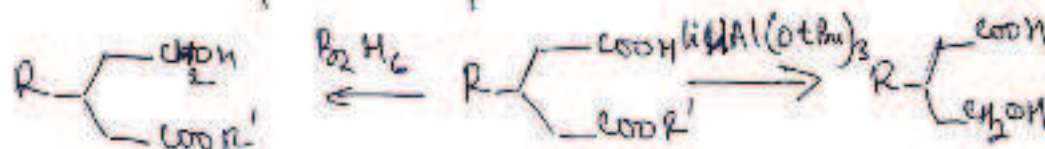
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

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

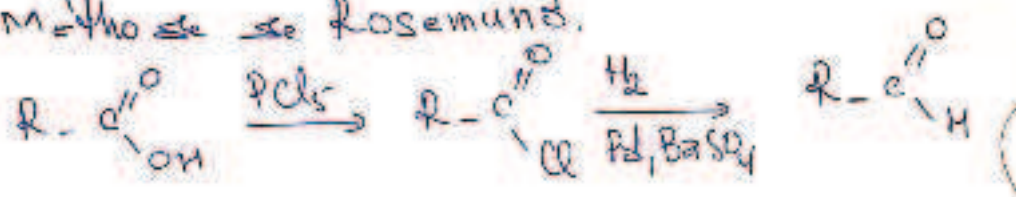


* Réduction sélective :

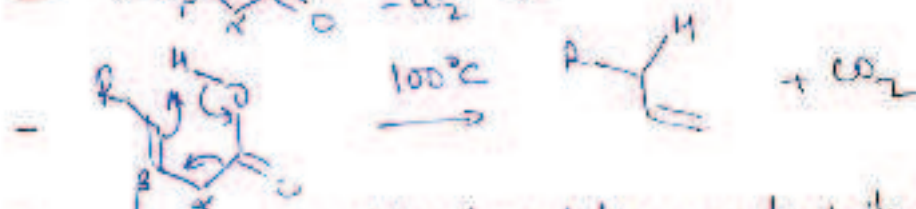
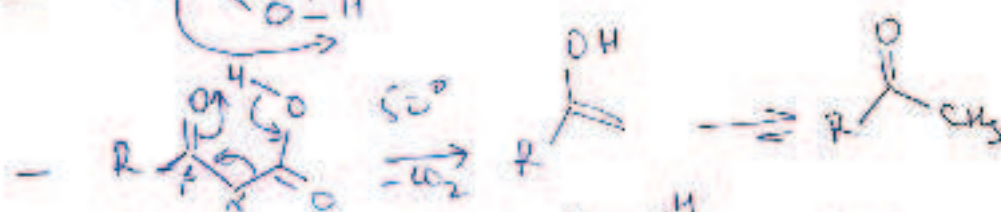
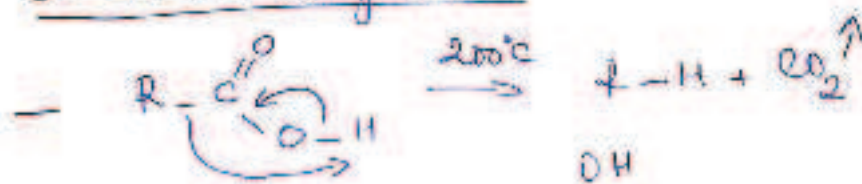
On peut réduire de façon sélective une fonction acide dans une molécule contenant une fonction acide et une fonction ester, mais on peut aussi ne réduire que la fonction ester.



* Méthode de Rosemund.



3. Décarboxylation



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

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

III - Preparations

(9)

1) Par oxydation:

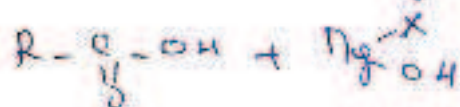
* Alcènes:



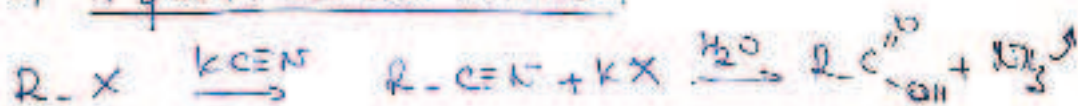
* Aldehydes et cétones:



2) A partir d'un dérivé halogéné:

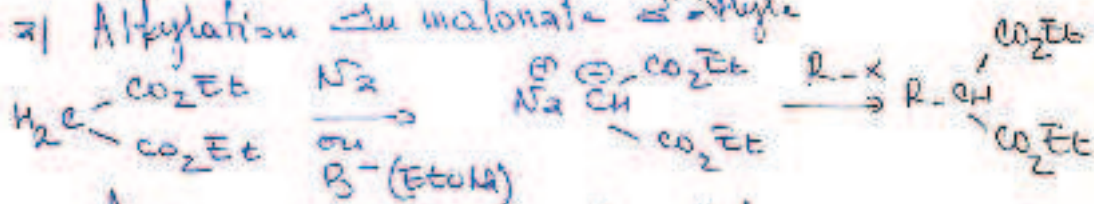


3) A partir d'un nitrile:

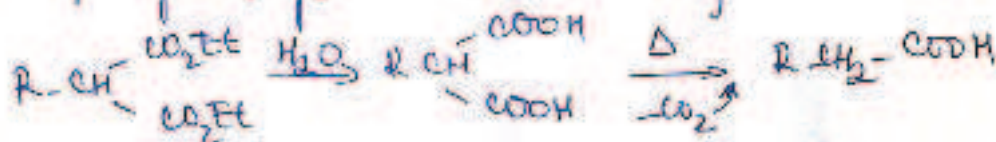


4) Synthèse malonique

a) Alkylation du malonate d'éthyle



b) Hydrolyse et décarboxylation



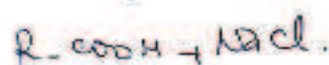
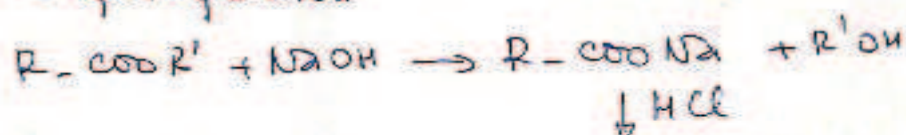
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

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

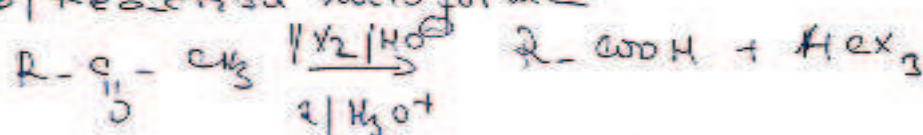
a) hydrolyse



b) Saponification



6) Réaction haloforme



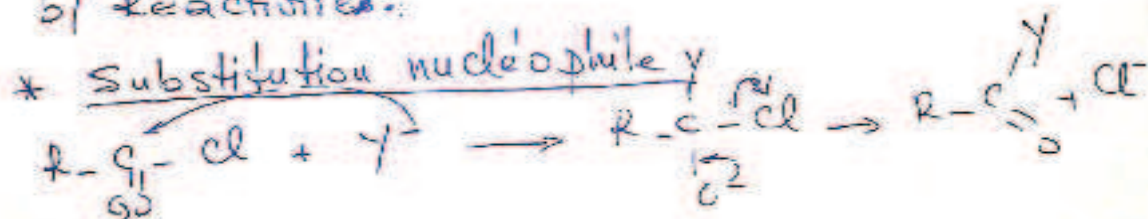
IV Les dérivés des acides

1) chlorures d'acides

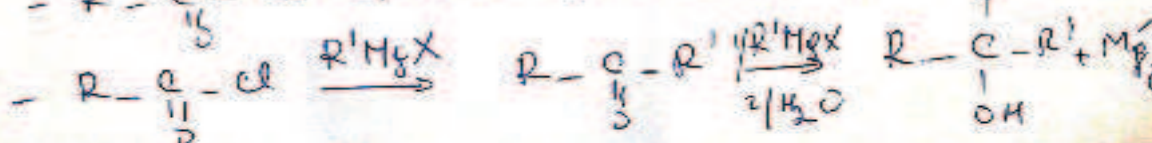
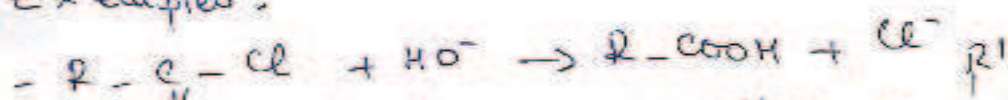
a) Préparation



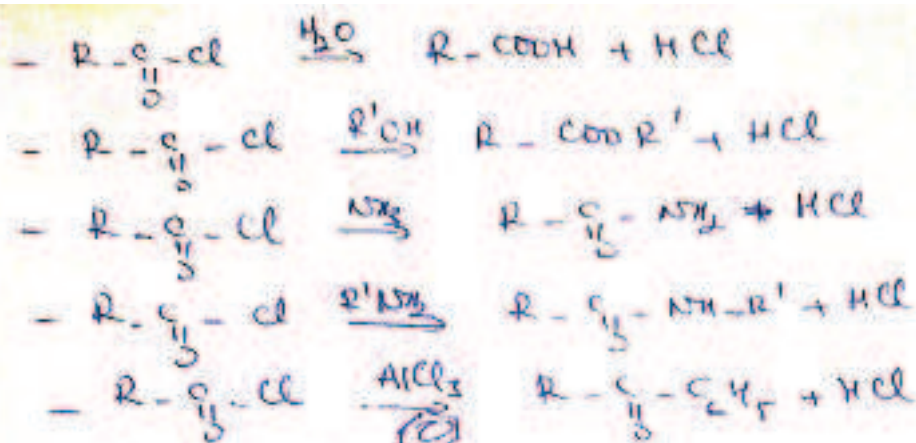
b) Réactivités:



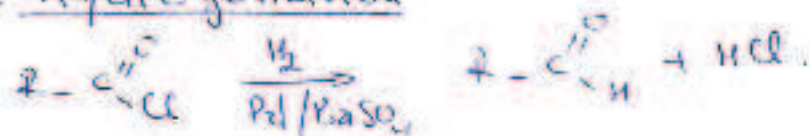
Exemples:



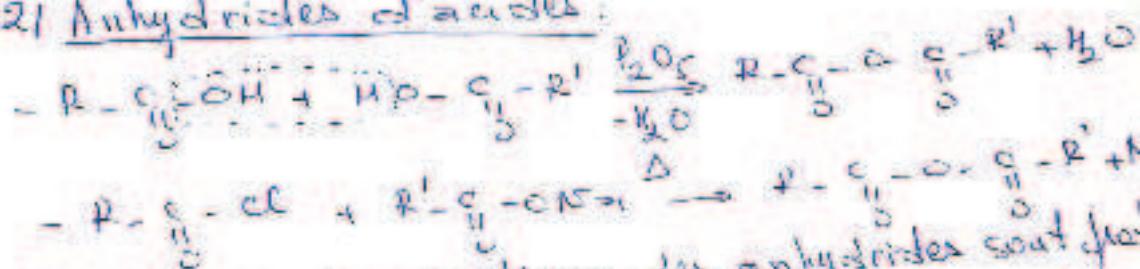
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)



* Hydrogénation

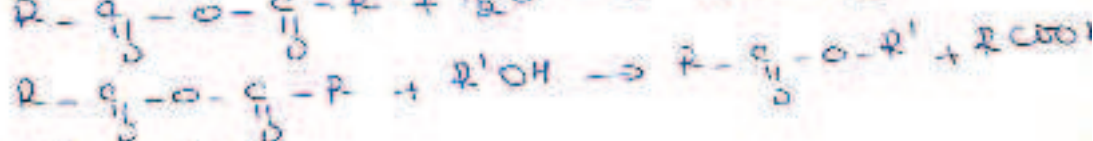
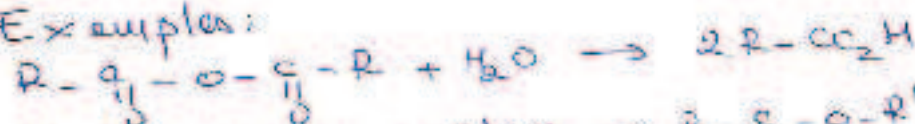


2) Anhydrides d'acides:



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

Exemples:

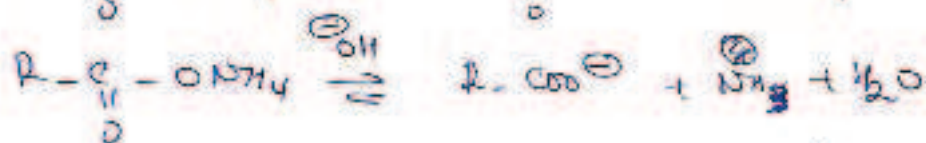
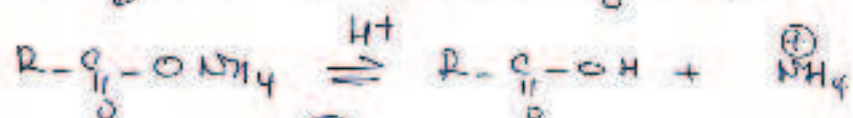
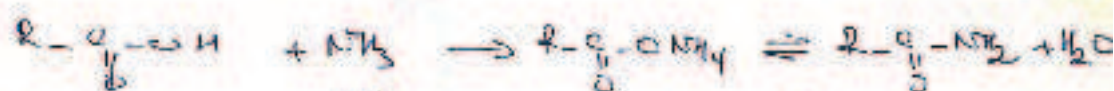
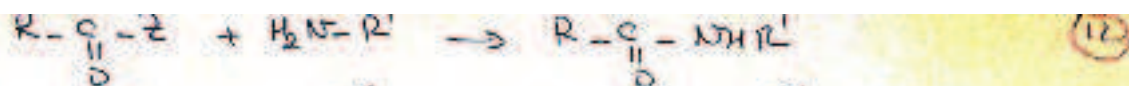


3) Amides

- Addition ~~de~~ ^{Action} NH_3



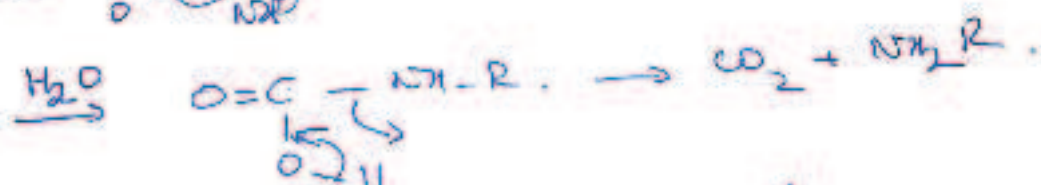
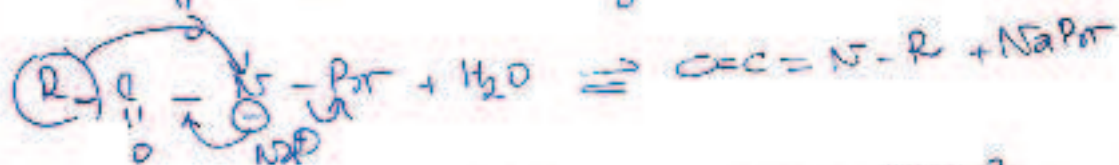
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)



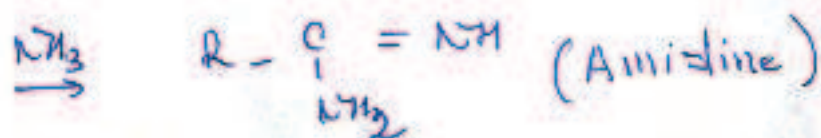
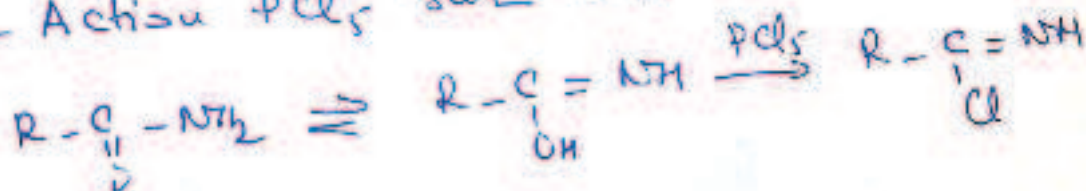
- Action de NaOPr sur les amides



Mécanisme



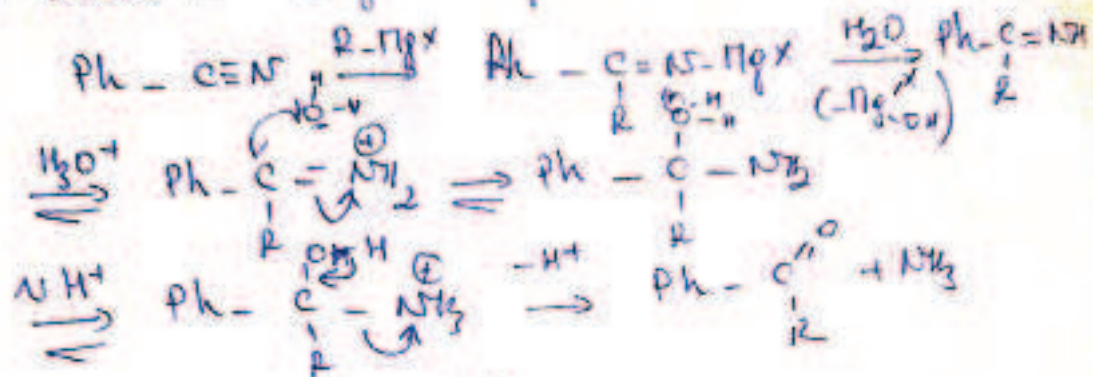
- Action de PCl_5 sur les amides:



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

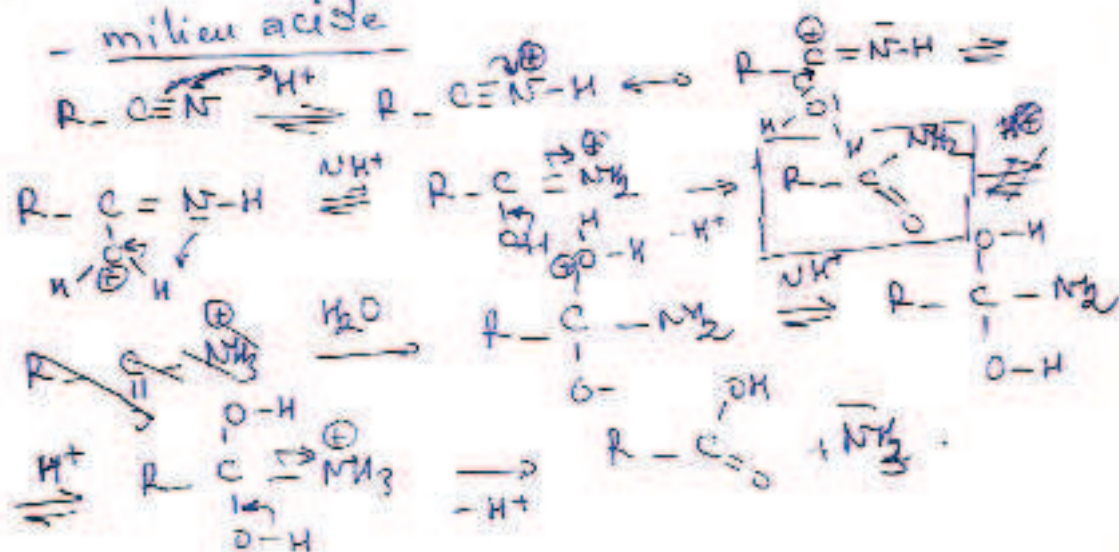
4/15 miles

- * Action d'un organomagnésien sur un nitrile.

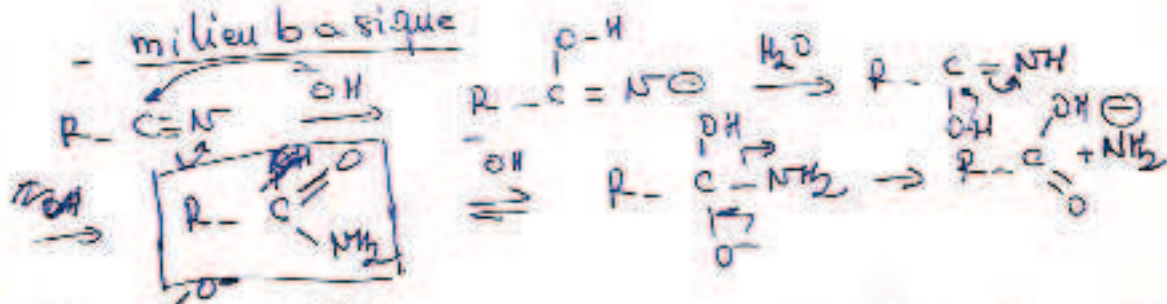


* hydrolyse des nitriles:
les nitriles s'hydrolysent en milieu acide et basique
pour donner l'acide carboxylique correspondant.

- milieu acide



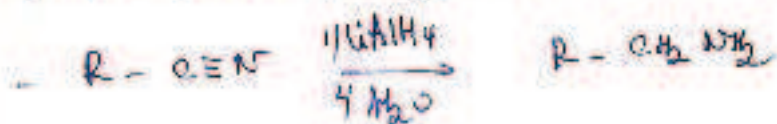
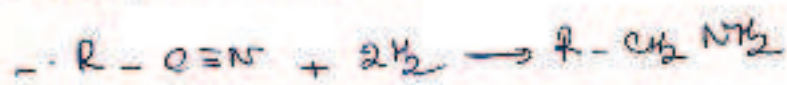
milieu basique



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 à partir d'un dérivé halogéné.

