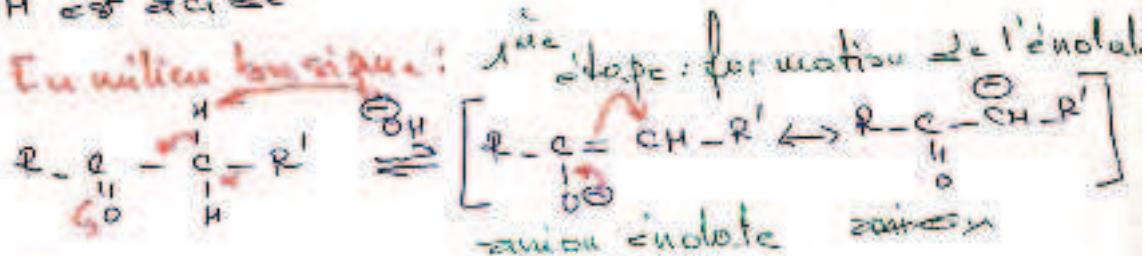


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

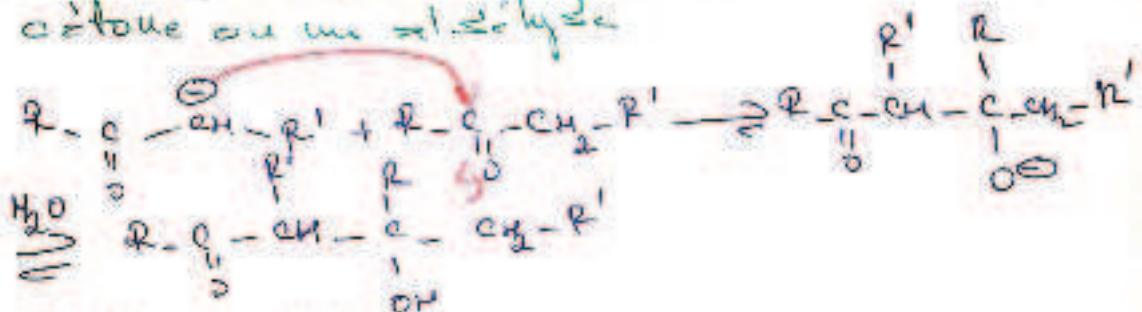
j) Alkalisation - L'atolisation

36

Les étoiles (ou H₂-lyres) ayant un H en α de ceo
sont énolatisées au milieu acide ou lorsque ceo est
H est acide



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



$$\beta = \beta_{\perp A}(z_0)$$

8.1 H P₀-catal

Aldehydes + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{2 Aldehydes}$
 Aldolisation: condensation \rightarrow 2 cations.

Aldolisation: condensation \rightarrow 2 cétones.
Cétolisation: condensation \rightarrow 1 cétone.

l'atolisation : l'ouverture de la voie
l'intérêt de cette réaction réside donc le fait
que l'acétol obtenu peut subir une oxydation
facile au milieu acide pour conduire à un acétyléne

specie en milieu riche que le (ou étoile) dis-sulfure.

Capillaries: Alveolar

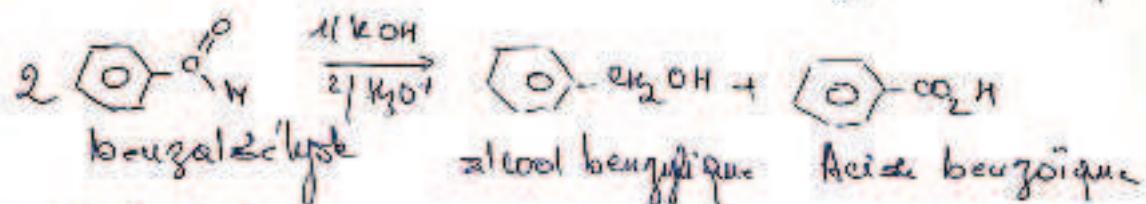
3. *Streptomyces* + *lactic acid* + *starch* \rightarrow *lactic acid*

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

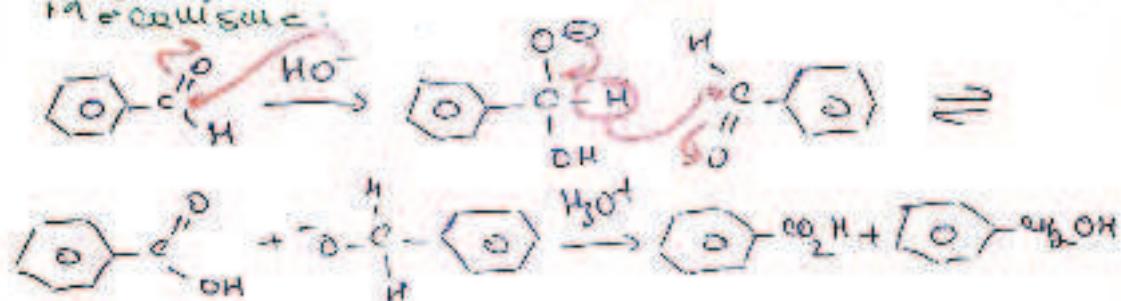
k) L'action de CANIZZARO

36'

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

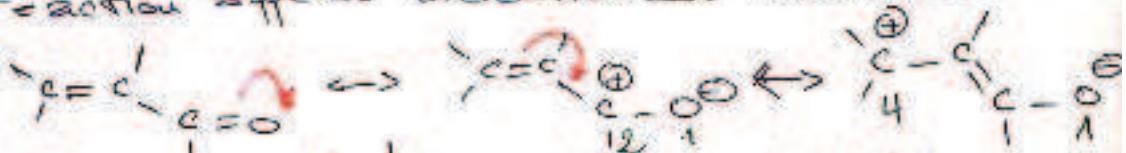


réaction

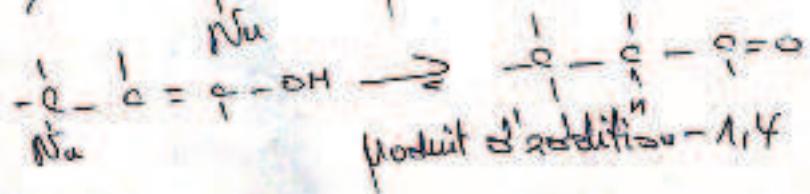


l) Addition nucléophile par l'acétoaldéhyde et cétone à l, β -insaturation

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



Exemple : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 \text{OH}$ produit l'addition-1,2

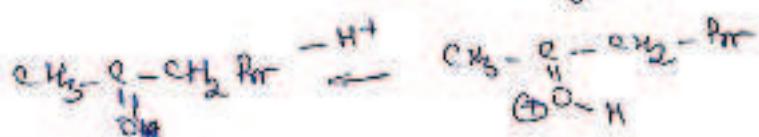
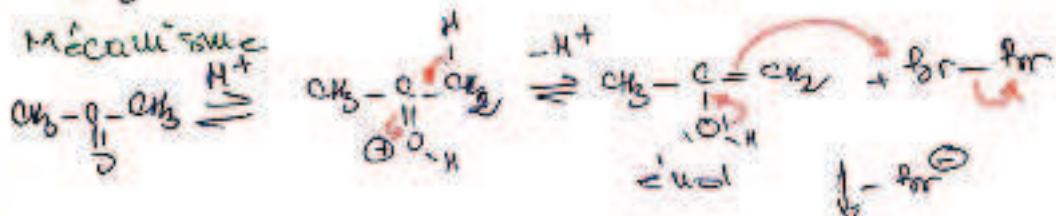
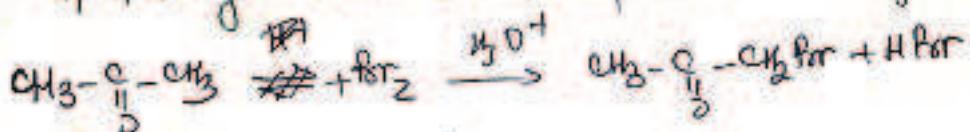


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

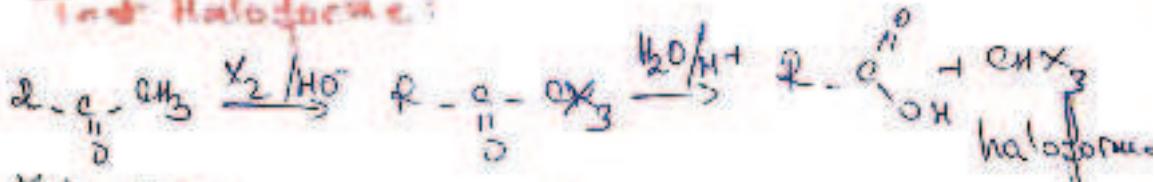
2) Réactions de substitution:

(3)

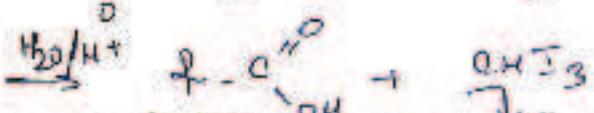
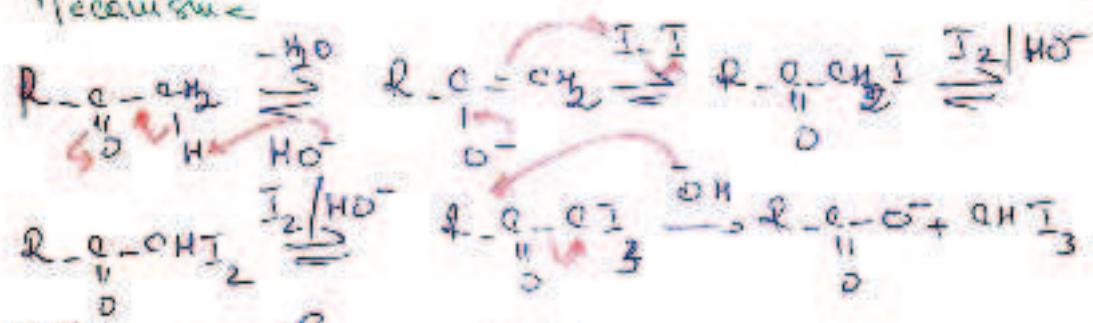
a) Halogénéation des composés carbonyles.



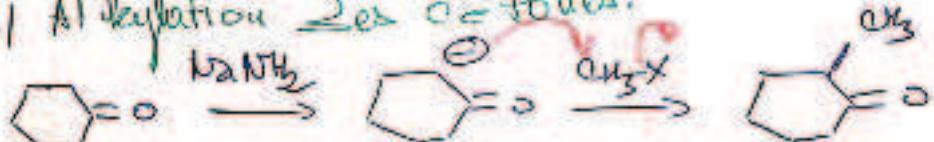
b) Haloforme:



Mécanisme:



b) Alkylation des carbonyles:



Intérêt: création de C-C pas toujours facile.

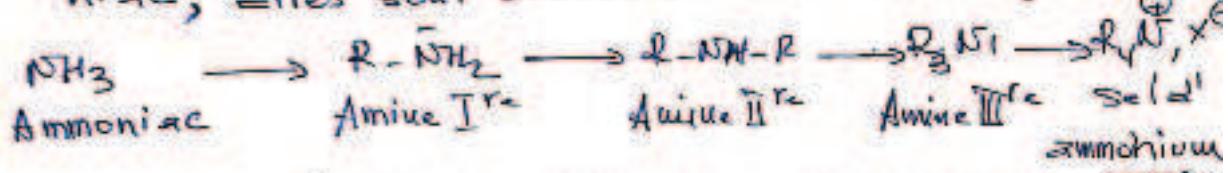
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

Amines

I. Preparation

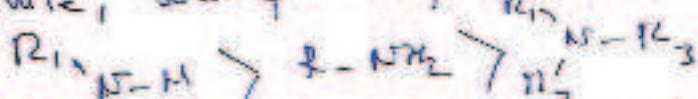
1/ Généralités :

1) Générations : les zénites sont des dérivés organiques de l'ammonium ; elles sont classées selon 4 catégories :



JI - et faire de déprotoner (mais aussi de protoner) 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 bactérité des amine sans évoquer leur météophilie. Ainsi, les réactions nucéophiles, impliquant une amine comme nucléophile, sont plus rapides avec:

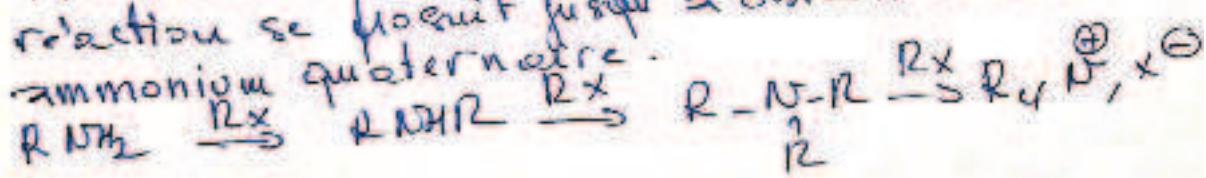


les unes ^{peut-être} seraient être les meilleures nucléophiles, mais l'encombrement autour de l'anion à aggr. est tel que l'azote devient moins nucléophile.

2) Alkylation \rightarrow l'ammonium

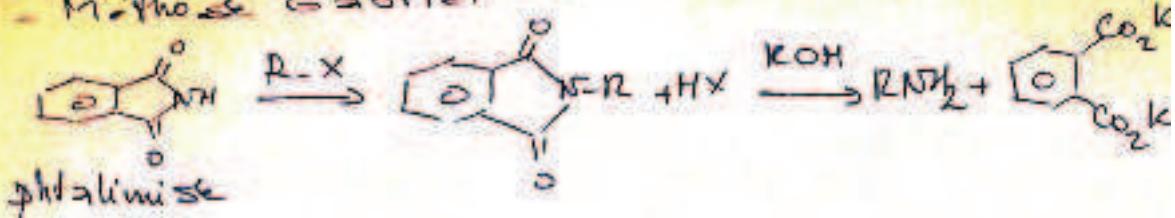


Il convient de cette réaction est que la réaction se poursuit jusqu'à obtention de l'isotopologue.

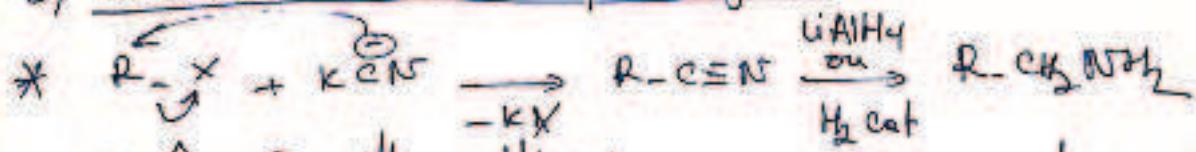


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

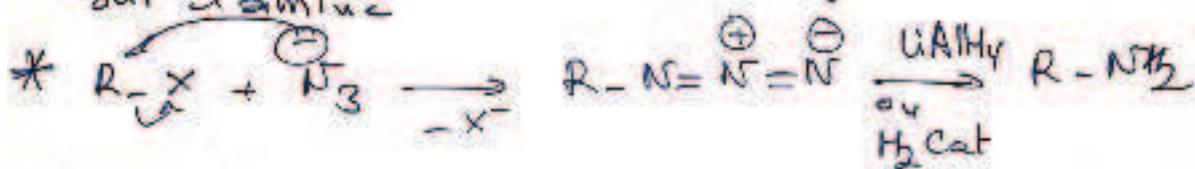
- Méthode Gabriel



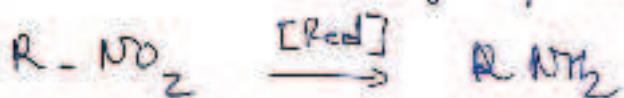
3/ Réduction des composés azotés :



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



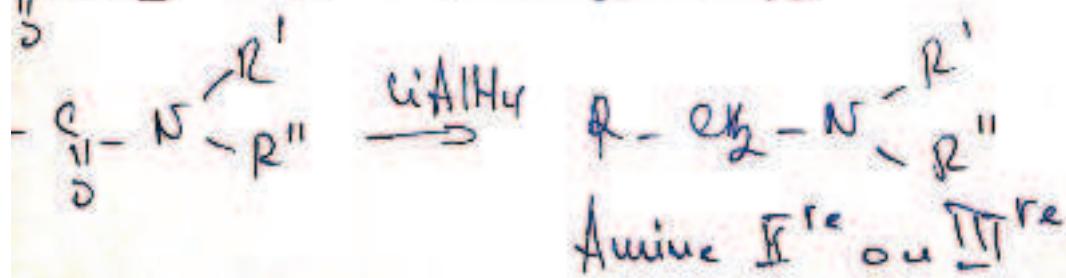
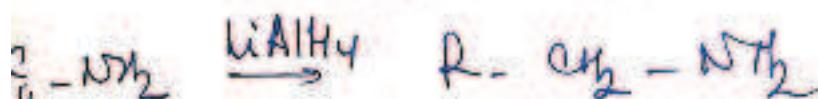
Réduction du groupement nitro :



Red]: les réducteurs peuvent être :

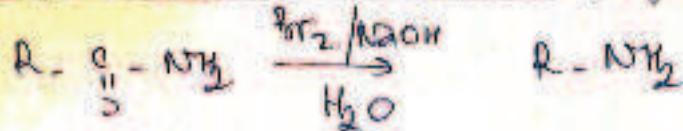
- $\text{H}^+/\text{Fe ou Zn}$
- $\text{H}_2/\text{Ni Raney}$
- H_2/Pd

Réduction des amides

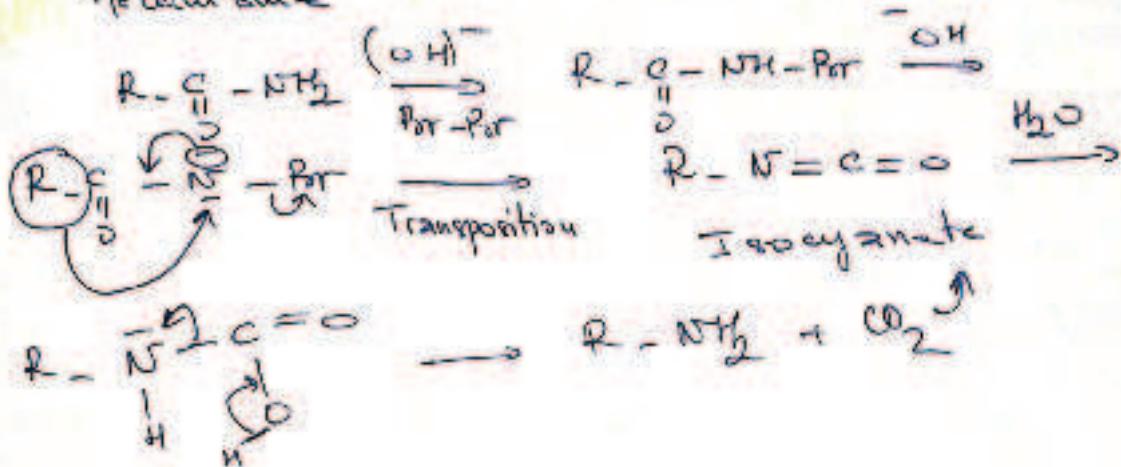


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

4) Dégradation des amides (dégradation d'HOFFMANN)



Mécanisme

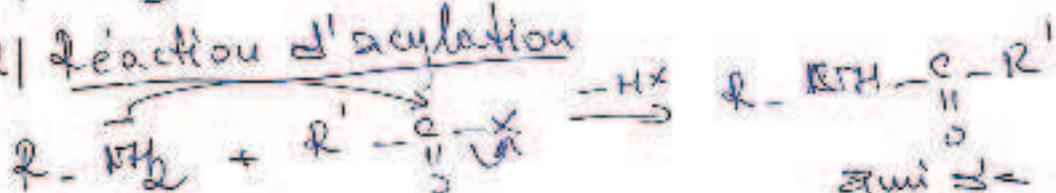


II/ REACTIVITE

1) Réaction d'Alkylation



2) Réaction d'Acylation

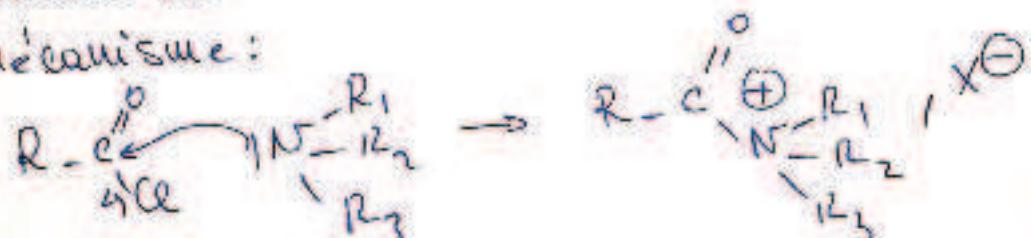


X = Cl, Br, I, OR ou -OCOR

Il est possible d'acyler les amines I^{re} et II^{re}.

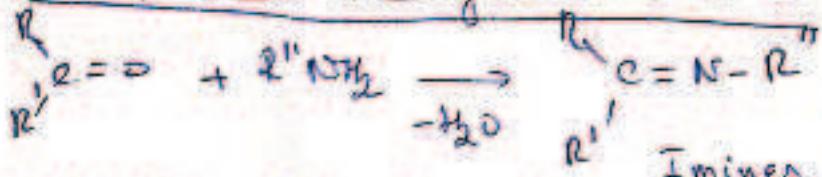
En revanche ce n'est pas possible pour les amine III^{re} et cela se comprend bien au vu du

Mécanisme:



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

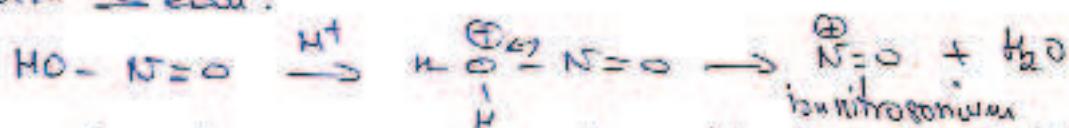
3) Addition des aldehydes et cétones



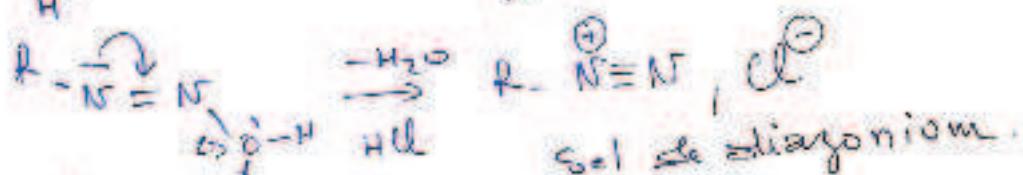
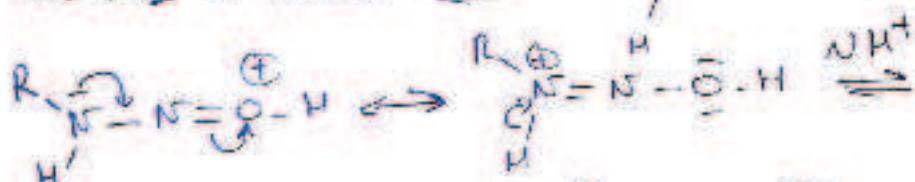
4) Addition d'acide nitreux (Nitrosation)



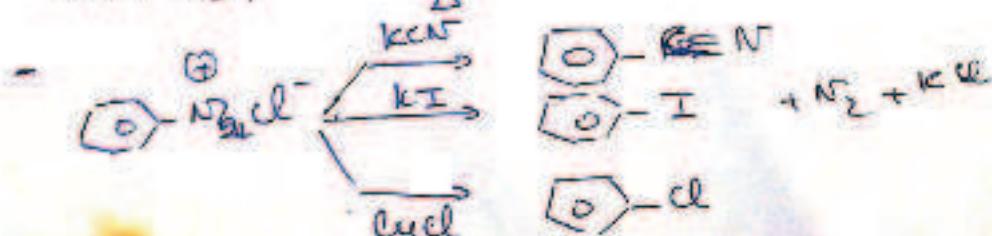
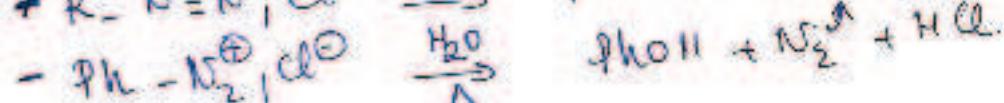
Dans la réaction de l'acide nitreux, l'espèce réactive est l'ion nitrosonium (NO^+) formé par protonation de l'acide nitreux suivie d'une perte d'eau:



5) Réaction avec les amines primaires (Nitration)

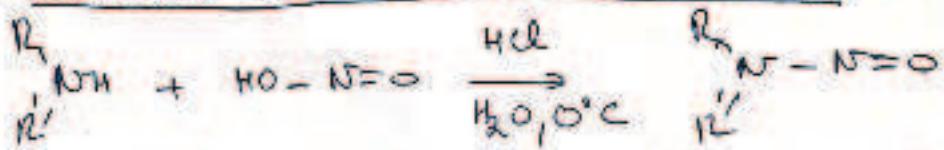


Exemples



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

b) Réaction avec les amines secondaires

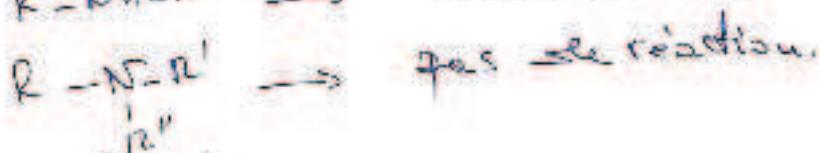
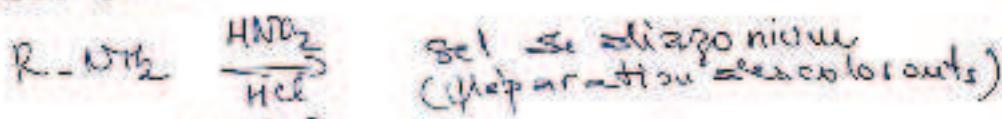


Nitroso-nitrile.

c) Réaction avec les amines tertiaires

Les amides U^{++} avec l'aide nitreux se dissolvent
sans également l'azote qui formation de nitroguanine.

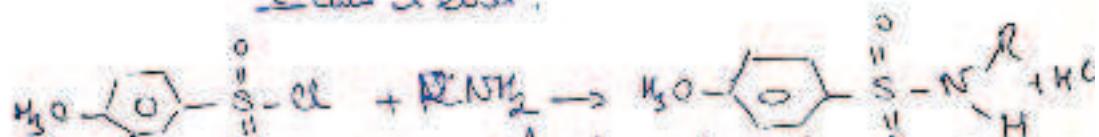
Conclusion



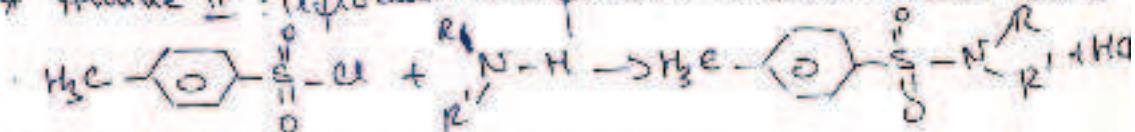
c) Substation

c) Salicinisation
La salicinisation est une méthode chimique qui permet d'identifier le type d'amino-acide qu'il faut.

* Annee I : le sucre de canne est insoluble
dans l'eau.



* *amine* \rightarrow l'hydrogène de l'amination est soluble dans l'eau



* amine III : goes ~~to~~ reaction.

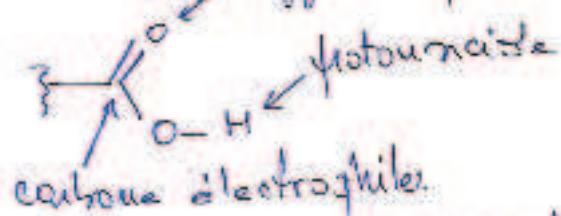
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

Acides carboxyliques

⑥

I. Généralités

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



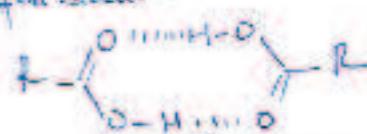
- Pour faire certaines réactions, il est parfois préférable d'utiliser des dérivés des acides carboxyliques. Leur réactivité peut être plus grande.

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

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

$R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{X}$ (halogénure d'acide)

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



Exemple

Alcools	Alcool	Acide carboxylique
Formule Tab°C	Formule Tab°C	Formule Tab°C
CH_4 -161,7	CH_3OH 6,0	HCOOH 100,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ -88,6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 78,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 118,2
$\text{C}_3\text{H}_8\text{CH}_3$ -42,1	$\text{C}_3\text{H}_8\text{OH}$ 97,14	$\text{C}_3\text{H}_8\text{COOH}$ 141,9

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

II. L'activité Acido-basique

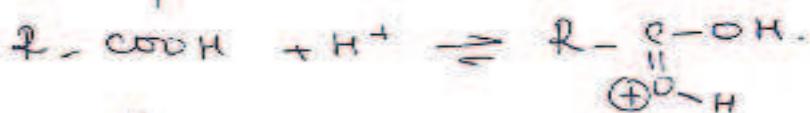
a) Acidité



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

b) basicité

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

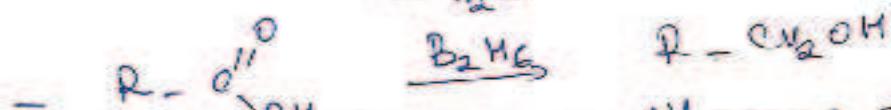
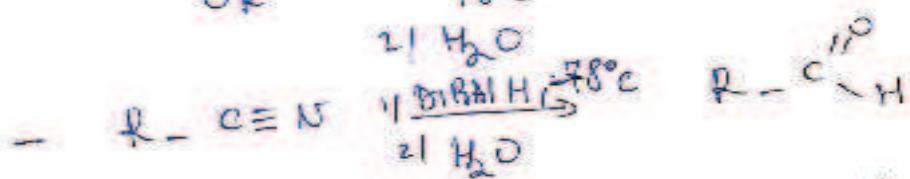
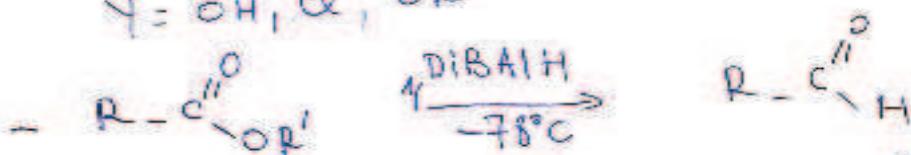
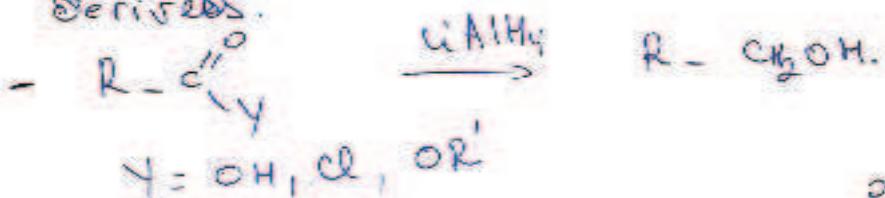


c) Préparation des sels



2- Réduction:

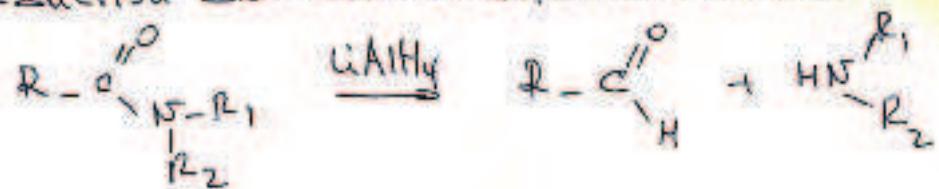
* Réduction de la fonction acide et des fonctions dérivées.



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

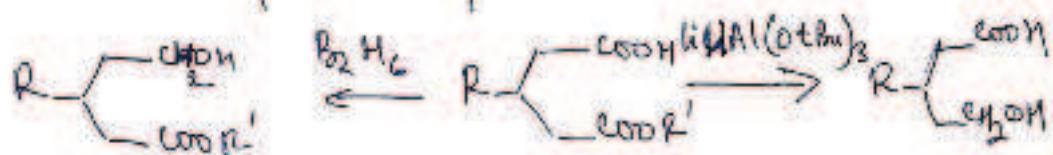
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

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

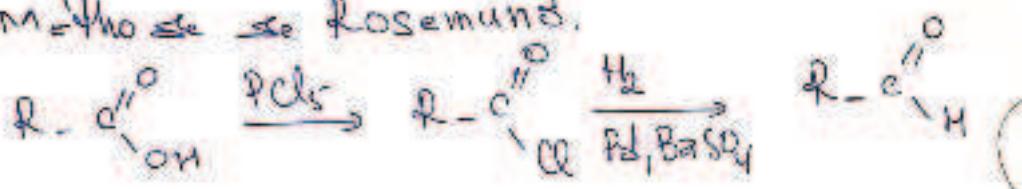


* Réduction sélective :

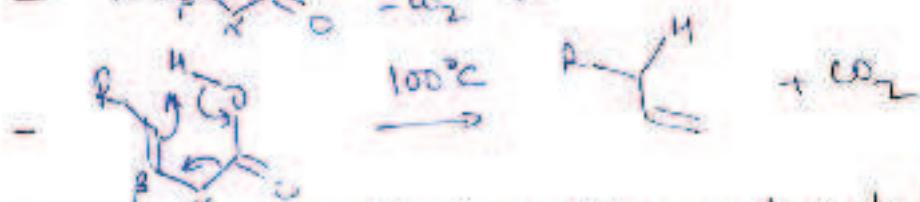
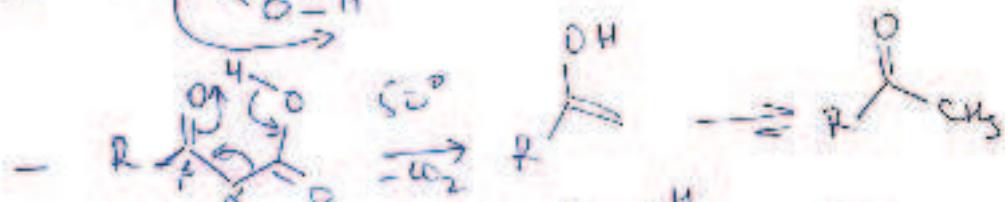
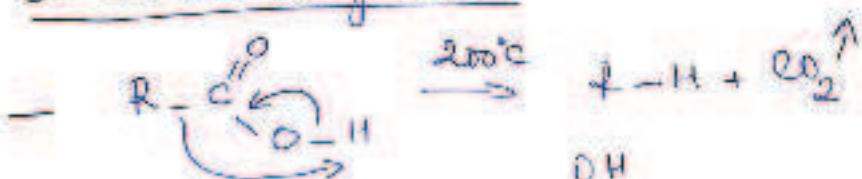
on peut réduire de façon sélective une fonction acide dans une molécule contenant une fonction acide et une fonction éster, mais on peut aussi ne réduire que la fonction éster.



* Méthode de Rosemund.



3- Décarboxylation



Remarque : la décarboxylation se fait lorsque on chauffe un acide. Si au p de la fonction acide, on a une double liaison (Acide succinyle) alors la décarboxylation se fait à température plus basse.

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

III - Préparations

(3)

1) Par oxydation:

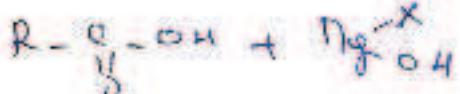
* Alcooles:



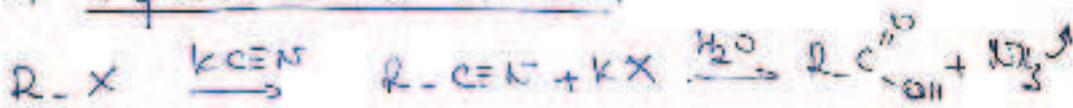
* Aldehydes et acétone:



2) A partir d'un élément halogéné:

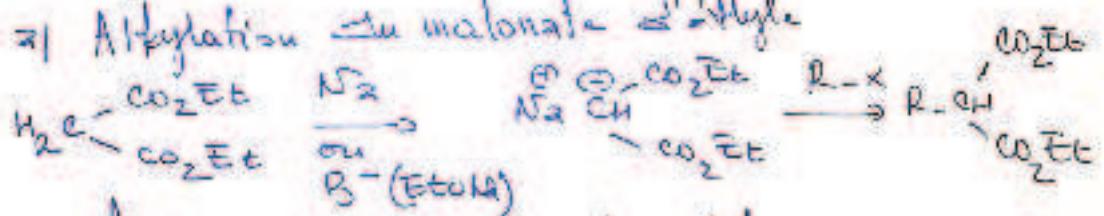


3) A partir d'un nitrile:

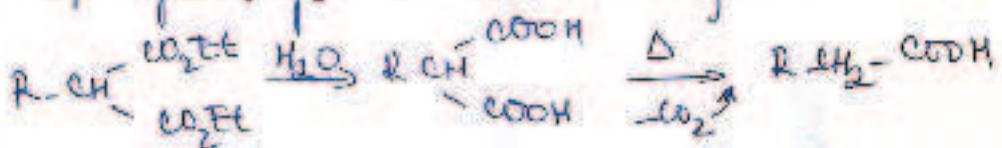


4) Synthèse malonique

a) Alkylation du malonate d'ethyl



b) Hydrolyse et décarboxylation



COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

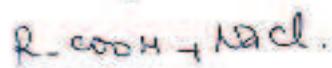
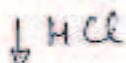
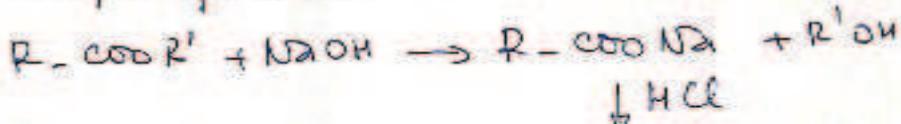
5) hydrolyse et saponification d'un ester

(10)

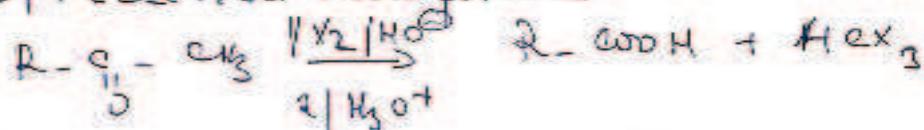
a) hydrolyse



b) Saponification



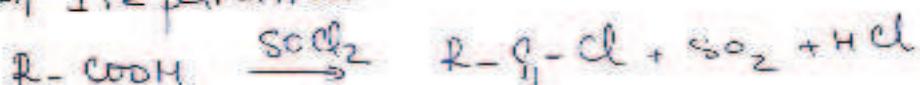
6) Réaction haloforme



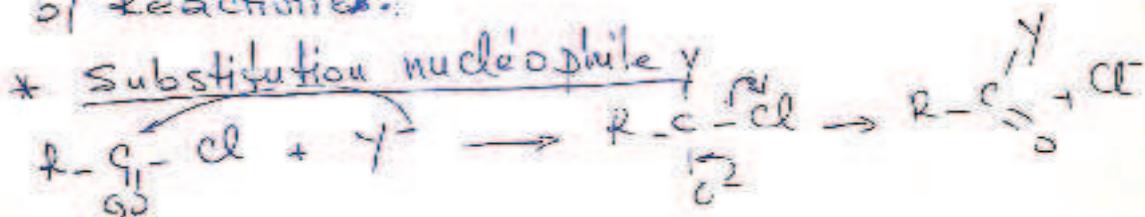
IV Les dérivés des acides

1) chlorures d'acides

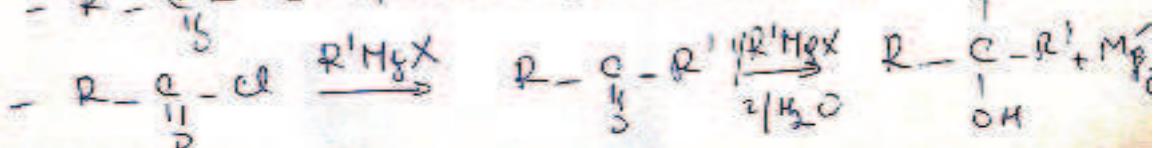
a) Préparation



b) Réactions:



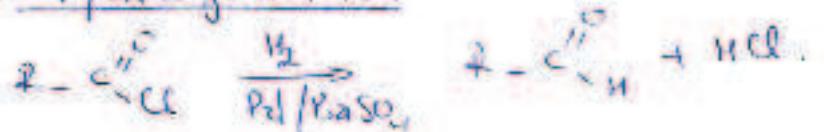
Exemples:



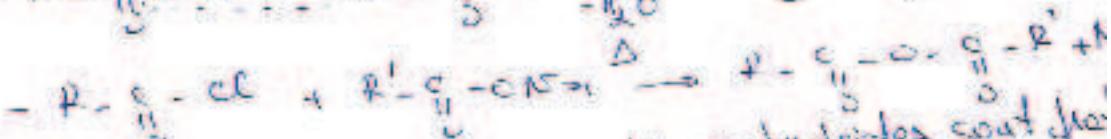
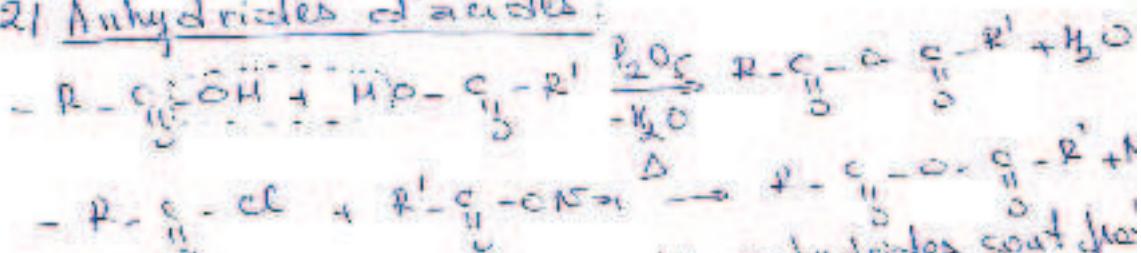
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{COH} + \text{HCl}$
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{R}'\text{COH}} \text{R}-\text{COOR}' + \text{HCl}$
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}} \text{R}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Na}_2 + \text{HCl}$
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{R}'\text{NH}_2} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NH-R}' + \text{HCl}$
- $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{C}_6]{\text{AlCl}_3} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$

* Hydrogénéation

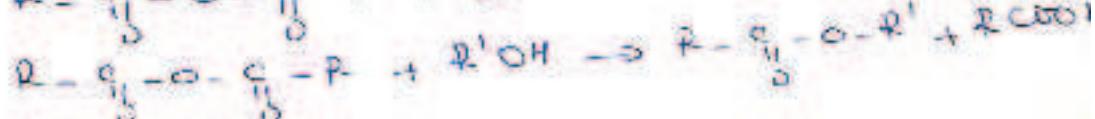
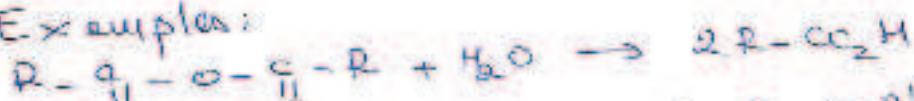


2) Antécédentes d'acides:



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

Exemples:



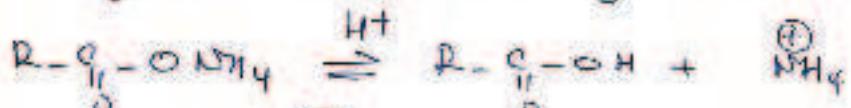
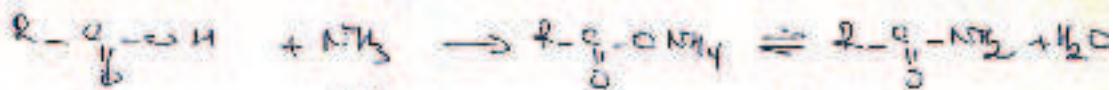
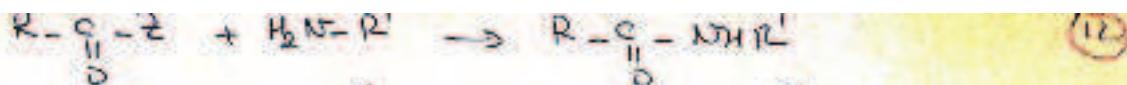
3) Amides

- Addition $\xrightarrow{\text{H}_2\text{N}_2}$



$\text{Z} = \text{Cl}, \text{OCOR}', \text{OR}', \dots$

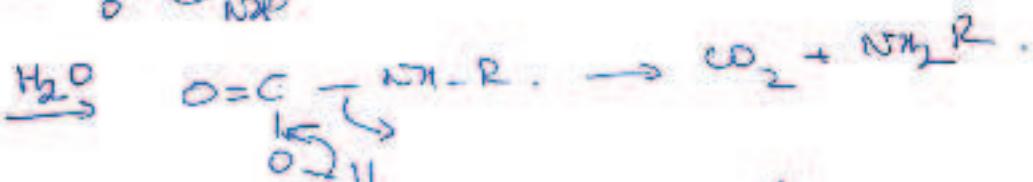
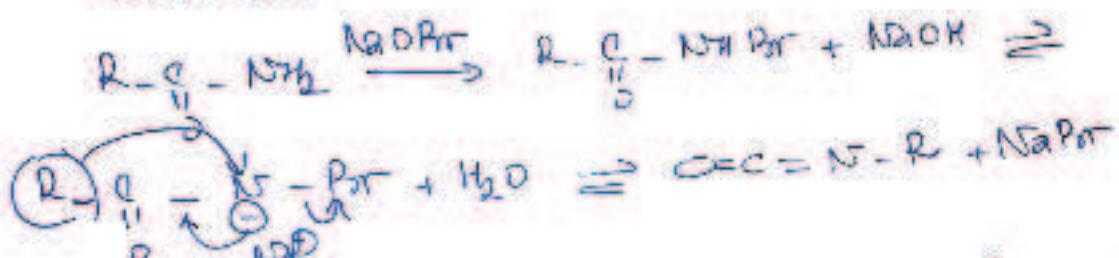
COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)



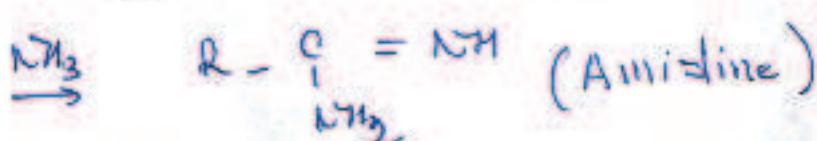
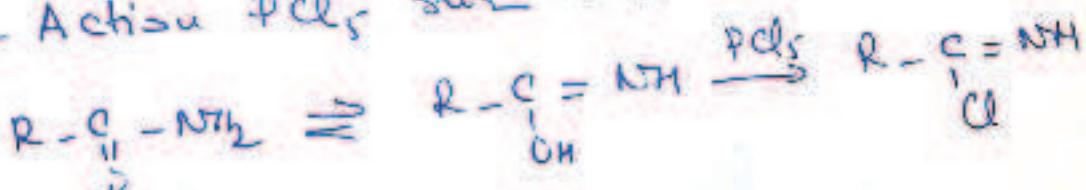
- Action de NaOPr sur les amides



Mécanisme



- Action PCl_5 sur les amides:

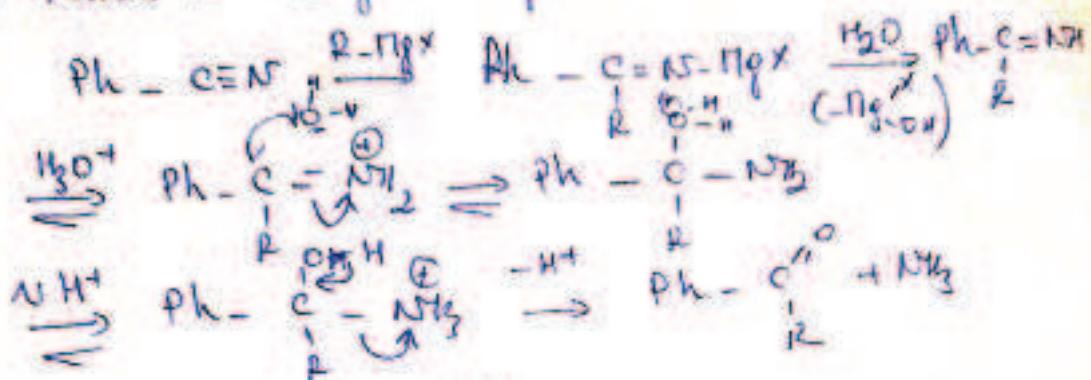


COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

4/ Nitriles

(13)

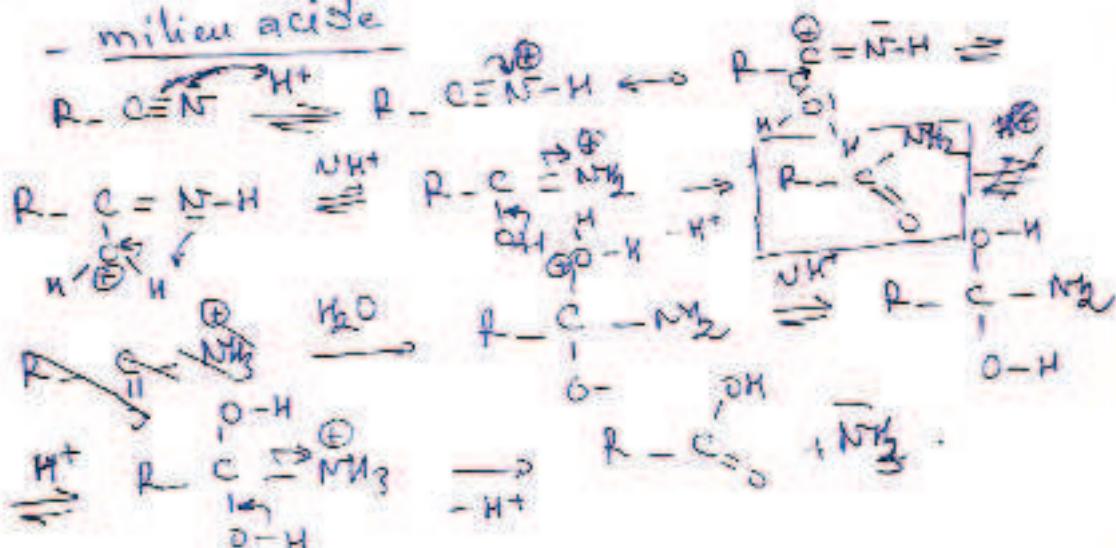
* Action d'un organomagnésien sur un nitrile.



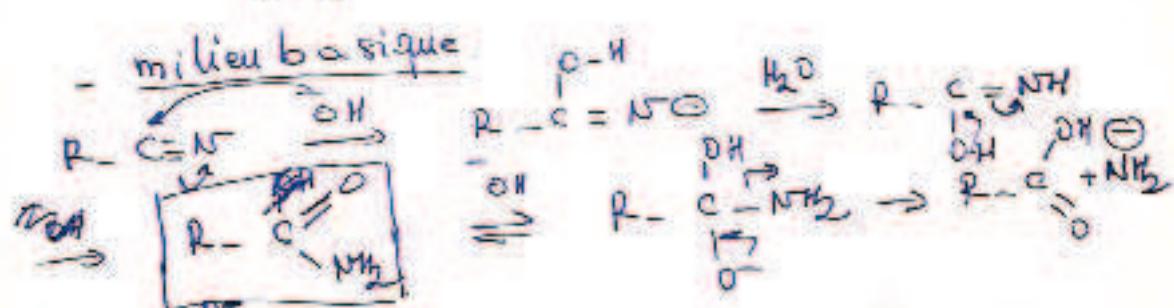
* hydrolyse des nitriles:

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

- milieu acide



- milieu basique

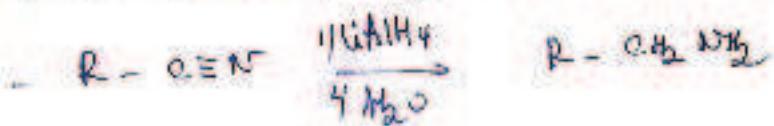


rq: les deux mécanismes (milieu acide ou basique) font par la formation de la fonction amide.

COURS CHIMIE ORGANIQUE 2 (SUITE)

* Réduction des nitriles

(14)



* Préparation à partir d'un dérivé halogéné.

