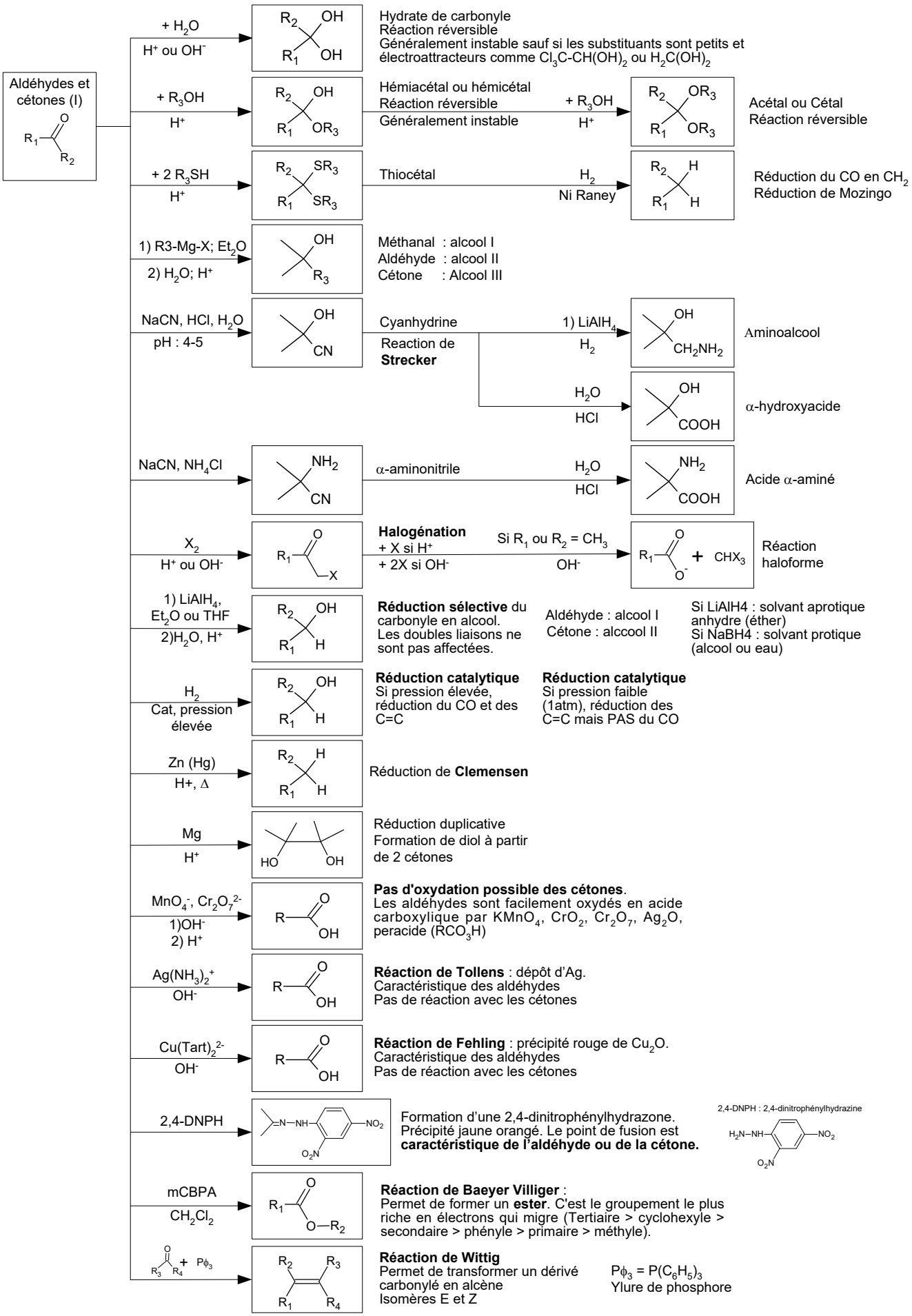
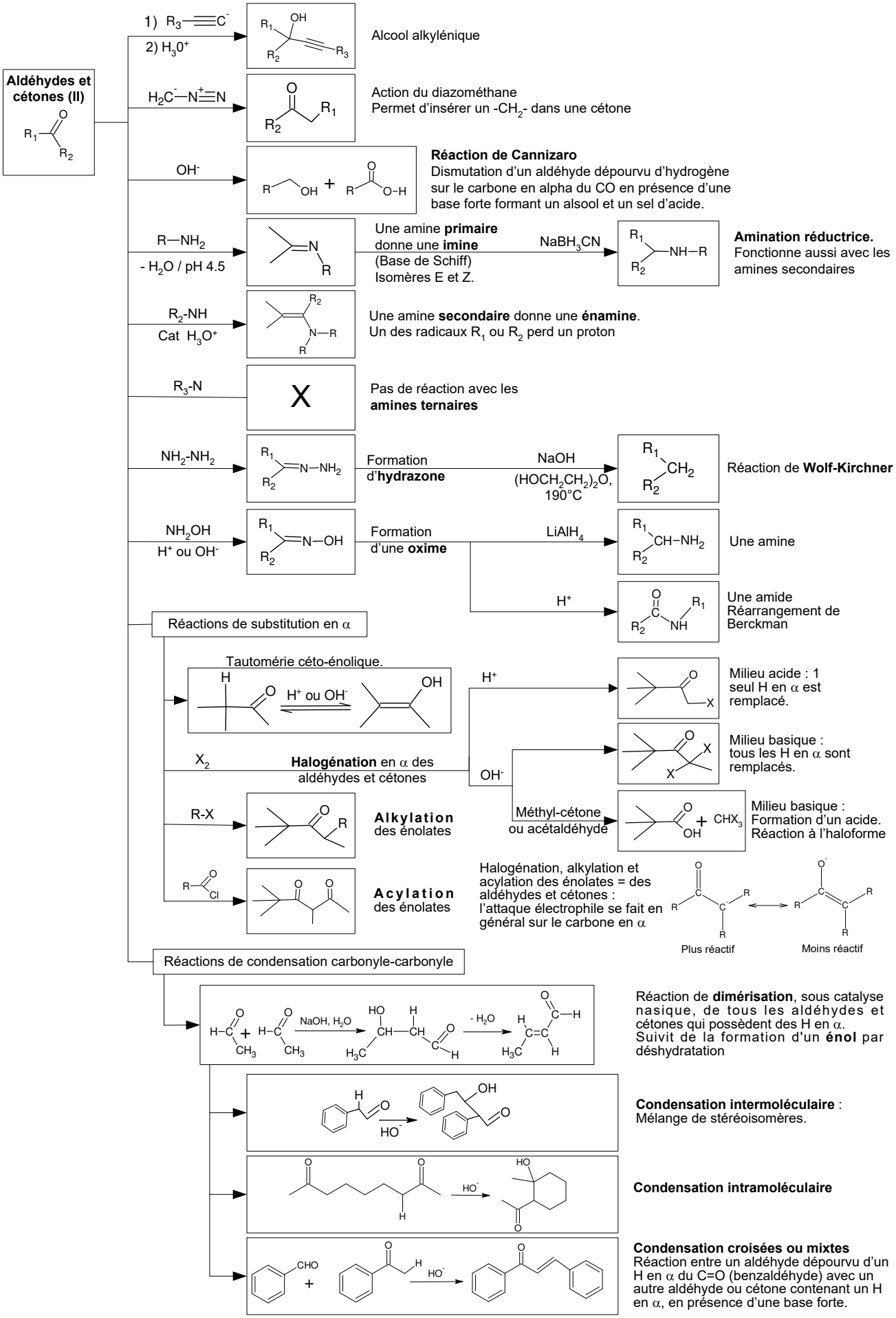

Aldéhydes et cétones (I)
+ H_2O
H^+ ou OH^-
Hydrate de carbonyle
Réaction réversible
Généralement instable sauf si les substituants sont petits et électroattracteurs comme $Cl_3C\text{-}CH(OH)_2$ ou $H_2C(OH)_2$
+ R_3OH
H^+
Hémiacétal ou hémicétal
Réaction réversible
Généralement instable
+ R_3OH
H^+
Acétal ou Cétal
Réaction réversible
+ 2 R_3SH
H^+
Thiocétal
H_2
Ni Raney
Réduction du CO en CH_2
Réduction de Mozingo
1) R3-Mg-X; Et_2O
2) H_2O; H^+
Méthanal : alcool I
Aldéhyde : alcool II
Cétone : Alcool III
NaCN, HCl, H_2O
pH : 4-5
Cyanhydrine
Reaction de Strecker
1) $LiAlH_4$
H_2
Aminoalcool
H_2O
HCl
α-hydroxyacide
NaCN, NH_4Cl
α-aminonitrile
H_2O
HCl
Acide α-aminé
X_2
H^+ ou OH^-
Halogénation
+ X si H^+
+ 2X si OH^-
Si R_1 ou R_2 = CH_3
OH^-
Réaction haloforme
1) $LiAlH_4$, Et_2O ou THF
2)H_2O, H^+
Réduction sélective du carbonyle en alcool. Les doubles liaisons ne sont pas affectées.
Aldéhyde : alcool I
Cétone : alccool II
Si LiAlH4 : solvant aprotique anhydre (éther)
Si NaBH4 : solvant protique (alcool ou eau)
H_2
Cat, pression élevée
Réduction catalytique
Si pression élevée, réduction du CO et des C=C
Réduction catalytique
Si pression faible (1atm), réduction des C=C mais PAS du CO
Zn (Hg)
H+, Δ
Réduction de Clemensen
Mg
H^+
Réduction duplicative
Formation de diol à partir de 2 cétones
MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$
1)OH^-
2) H^+
Pas d'oxydation possible des cétones.
Les aldéhydes sont facilement oxydés en acide carboxylique par $KMnO_4$, CrO_2, Cr_2O_7, Ag_2O, peracide (RCO_3H)
$Ag(NH_3)_2^+$
OH^-
Réaction de Tollens : dépôt d'Ag.
Caractéristique des aldéhydes
Pas de réaction avec les cétones
$Cu(Tart)_2^{2-}$
OH^-
Réaction de Fehling : précipité rouge de Cu_2O.
Caractéristique des aldéhydes
Pas de réaction avec les cétones
2,4-DNPH
Formation d'une 2,4-dinitrophénylhydrazone.
Précipité jaune orangé. Le point de fusion est caractéristique de l'aldéhyde ou de la cétone.
2,4-DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine
mCBPA
CH_2Cl_2
Réaction de Baeyer Villiger :
Permet de former un ester. C'est le groupement le plus riche en électrons qui migre (Tertiaire > cyclohexyle > secondaire > phényle > primaire > méthyle).
+ $P\phi_3$
Réaction de Wittig
Permet de transformer un dérivé carbonylé en alcène
Isomères E et Z
$P\phi_3$ = $P(C_6H_5)_3$
Ylure de phosphore


Aldéhydes et cétones (II)
1) $R_3—\equiv C^-$
2) H_30^+
Alcool alkylénique
$H_2C^-—N^+\equiv N$
Action du diazométhane
Permet d'insérer un $-CH_2-$ dans une cétone
OH^-
Réaction de Cannizaro
Dismutation d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène sur le carbone en alpha du CO en présence d'une base forte formant un alsool et un sel d'acide.
$R—NH_2$
$- H_2O$ / pH 4.5
Une amine primaire donne une imine
(Base de Schiff)
Isomères E et Z.
$NaBH_3CN$
Amination réductrice.
Fonctionne aussi avec les amines secondaires
R_2-NH
Cat H_3O^+
Une amine secondaire donne une énamine.
Un des radicaux R_1 ou R_2 perd un proton
R_3-N
X
Pas de réaction avec les amines ternaires
NH_2-NH_2
Formation d'hydrazone
NaOH
$(HOCH_2CH_2)_2O$, 190°C
Réaction de Wolf-Kirchner
NH_2OH
H^+ ou OH^-
Formation d'une oxime
$LiAlH_4$
Une amine
H^+
Une amide
Réarrangement de Berckman
Réactions de substitution en α
Tautomérie céto-énolique.
H^+ ou OH^-
H^+
Milieu acide : 1 seul H en α est remplacé.
X_2
Halogénation en α des aldéhydes et cétones
OH^-
Milieu basique : tous les H en α sont remplacés.
R-X
Alkylation des énolates
Méthyl-cétone ou acétaldéhyde
CHX_3
Milieu basique : Formation d'un acide. Réaction à l'haloforme
Acylation des énolates
Halogénation, alkylation et acylation des énolates = des aldéhydes et cétones : l'attaque électrophile se fait en général sur le carbone en α
Plus réactif
Moins réactif
Réactions de condensation carbonyle-carbonyle
NaOH, H_2O
$- H_2O$
Réaction de dimérisation, sous catalyse nasique, de tous les aldéhydes et cétones qui possèdent des H en α.
Suivit de la formation d'un énol par déshydratation
HO^-
Condensation intermoléculaire : Mélange de stéréoisomères.
HO^-
Condensation intramoléculaire
CHO
HO^-
Condensation croisées ou mixtes
Réaction entre un aldéhyde dépourvu d'un H en α du C=O (benzaldéhyde) avec un autre aldéhyde ou cétone contenant un H en α, en présence d'une base forte.