

SCIENCES SUP

*Aide-mémoire*

L1 • L2 • PCEM 1 • PCEP 1 • BTS • IUT

**AIDE-MÉMOIRE**  
**CHIMIE**  
**ORGANIQUE**

Paul Depovere

DUNOD

# **AIDE-MÉMOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE**

## **Nomenclature et réactivité**

## Consultez nos catalogues sur le Web

The image shows a screenshot of the Dunod website's home page. At the top, there is a search bar with the word "Recherche" and a "Go" button. Below the search bar is a navigation menu with icons for "Accueil", "Produits", "Services", "Partenaires", "Contact", and "A propos". The main content area is divided into several sections:

- Actualités**: A section with a "Nouveaux livres" sub-header, featuring a book cover and text about "L'Annuaire des...".
- Rechercher**: A section with a "Rechercher" sub-header, featuring a book cover and text about "De l'écriture de...".
- IDS**: A section with a "IDS" sub-header, featuring a book cover and text about "Dictionnaire de...".
- De la suite**: A section with a "De la suite" sub-header, featuring a book cover and text about "Vieilles...".

On the right side, there is a sidebar with a "Dictionnaire de la langue française" section and a "Tous les dictionnaires" section. At the bottom of the page, there is a footer with the text "www.dunod.com".

[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

# AIDE-MÉMOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

## Nomenclature et réactivité

*Paul Depovere*

Professeur à l'université catholique de Louvain  
et à l'université Laval

DUNOD

## Illustration de couverture : *Fotosearch*<sup>®</sup>

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2006  
ISBN 2 10 049472 4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

## Avant-propos

Ce petit livre se veut novateur. Devant la multitude d'abrégés, vademecum et autres résumés de chimie organique s'adressant à nos étudiants, il m'a paru opportun d'approcher la chimie organique sous deux angles différents mais fondamentalement complémentaires.

Le premier a trait au problème de la **nomenclature** : ce langage codé, avec ses morphèmes particuliers et la présence de stéréodescripteurs, est incontournable pour qui veut comprendre la chimie organique. Bien souvent, les règles de nomenclature sont brossées de manière banale et trop superficielle, ce qui décourage l'étudiant lorsqu'il est confronté à des molécules quelque peu sophistiquées, notamment celles qui présentent un intérêt thérapeutique. Il m'a donc semblé opportun de présenter les véritables astuces de la nomenclature, en particulier celles qui concernent l'accolement de cycles aromatiques, avec ou sans hétéroatomes. De même, l'attribution des stéréodescripteurs corrects (c'est-à-dire non ambigus) pose souvent problème, alors qu'il s'agit de conventions décidées par l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) et conçues pour être établies le plus simplement possible par les chimistes du monde entier.

Le deuxième leitmotiv de ce livre est la **réactivité** des diverses fonctions chimiques. Et ici, j'ai plutôt opté pour une description préalable de la réactivité par des phrases. Ceci pour entraîner l'étudiant à comprendre le sens exact des mots et à s'exprimer correctement, notamment lors des examens. Ces phrases qui décrivent le comportement des divers groupes fonctionnels en chimie organique représentent, sous forme de

résumé, une invitation à retrouver, dans les tableaux qui suivent et avec des formules cette fois, les réactions ad hoc, avec toute la précision stéréochimique voulue. Bref, l'étudiant est ainsi invité à faire la connexion avec ses propres notes de cours, afin d'assimiler harmonieusement tous les concepts présentés.

En outre, l'expérience m'a appris que nos étudiants se perdent dans le dédale des réactions chimiques, des réactifs et autres concepts que l'on désigne habituellement par le nom de leur découvreur. Pour pallier cet écueil, un classement alphabétique de ces noms a été annexé à ce livre. Des renvois interactifs permettent notamment de se familiariser avec les procédés qui servent à transformer une fonction particulière en une autre.

Enfin une courte bibliographie offre la possibilité au lecteur d'élargir ses connaissances selon d'autres approches de la chimie organique.

Bon travail et bienvenue dans l'univers passionnant de la chimie organique !

Paul Depovere

Professeur à l'université catholique de Louvain (UCL – Bruxelles)

Professeur associé à l'université Laval (Québec)

## **Remerciements**

L'auteur remercie Madame Josiane Toremans pour son aide très efficace à la réalisation de l'iconographie ainsi que Mesdames Vanessa Beunèche et Odile Marion pour le soin extrême apporté à la concrétisation de cet ouvrage.

# Table des matières

<b>CHAPITRE 1 • HYDROCARBURES ALIPHATIQUES</b>	1
1.1 Hydrocarbures acycliques	1
1.1.1 Alcanes	1
1.1.2 Alcènes	12
1.1.3 Alcynes	18
1.2 Hydrocarbures cycliques	22
1.2.1 Hydrocarbures monocycliques	22
1.2.2 Hydrocarbures polycycliques	27
<b>CHAPITRE 2 • HYDROCARBURES AROMATIQUES ET APPARENTÉS</b>	39
<b>CHAPITRE 3 • HYDROCARBURES HÉTÉROCYCLIQUES</b>	55
3.1 Systèmes hétérocycliques fondamentaux	55
3.2 Accolement d'autres (hétéro)cycles aux structures de base	61
<b>CHAPITRE 4 • DÉRIVÉS FONCTIONNELS DES HYDROCARBURES</b>	69
4.1 Fonctions désignées préférentiellement par un suffixe	71
4.1.1 Acides carboxyliques	71
4.1.2 Acides sulfoniques	78



4.1.3	Esters	79
4.1.4	Halogénures d'acide	83
4.1.5	Amides	86
4.1.6	Nitriles	90
4.1.7	Aldéhydes	94
4.1.8	Cétones	96
4.1.9	Alcools et phénols	102
4.1.10	Thioalcools et thiophénols	110
4.1.11	Amines	112
4.1.12	Imines	120
4.2	Fonctions exclusivement désignées par un préfixe	122
4.2.1	Composés halogénés	122
4.2.2	Dérivés nitrosés et nitrés	126
4.2.3	Éthers et thioéthers	126

<b>ANNEXE • RÉACTIONS, RÉACTIFS OU AUTRES CONCEPTS IMPORTANTS PORTANT LE NOM DE LEUR DÉCOUVREUR</b>	133
---	-----

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	160
----------------------	-----

<b>INDEX</b>	161
--------------	-----

## Chapitre 1

# Hydrocarbures aliphatiques

## 1.1 HYDROCARBURES ACYCLIQUES

### 1.1.1 Alcanes

#### a) Nomenclature

Les **alcanes**, répondant à la formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , sont des hydrocarbures saturés, c'est-à-dire des molécules caractérisées par la présence exclusive de liaisons simples au départ de carbone(s). Celles-ci sont formées de chaînes dont les maillons sont des entités hydrocarbonées. Ces chaînes peuvent être *normales* ou droites (en fait, elles adoptent préférentiellement une **conformation** en zigzag) au cas où elles contiennent seulement deux groupes terminaux  $-CH_3$ . Par contre, lorsque plus de deux groupes  $-CH_3$  sont présents, on dit de l'alcanes qu'il est *ramifié* (cf. infra). Aux alcanes à chaîne droite possédant respectivement 1, 2, 3 ou 4 atome(s) de carbone, correspondent les appellations courantes méthane ( $CH_4$ ), éthane ( $CH_3-CH_3$ ), propane ( $CH_3-CH_2-CH_3$ ) et butane ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ). La désinence « **-ane** » indique que la molécule appartient à la famille des alcanes. Les préfixes correspondent aux nombres de carbones présents dans la chaîne :

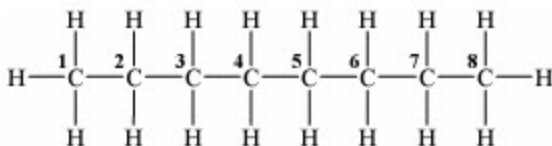
- « **Méth-** », 1 carbone (du grec *methu*, boisson fermentée, et *hulê*, bois, que l'on retrouve dans l'alcool méthylique,  $CH_3OH$ , dont la molécule contient 1 carbone).

- « **Éth-** », 2 carbones (du mot *éther*, étant entendu que l'éther ordinaire a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ , soit un oxygène serti entre deux chaînes à 2 carbones).
- « **Prop-** », 3 carbones [du grec *prôtos*, premier, et *pion*, graisse, que l'on retrouve dans propionique (propanoïque), le premier acide carboxylique qui, avec ses 3 carbones,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , présente une similitude avec les acides gras].
- « **But-** », 4 carbones [du latin *butyrum*, beurre, auquel l'acide butyrique (butanoïque),  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  (à 4 carbones), confère le goût rance].

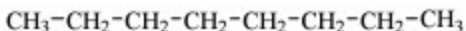
À partir de 5 carbones, le préfixe numérique s'inspire de l'étymologie gréco-latine :

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	...	20
Pent-	Hex-	Hept-	Oct-	Non-	Déc-	Undéc-	Dodéc-	Tridéc-	Tétradéc-		Icos-

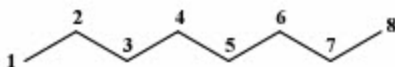
*Exemple :*



ou



ou



**Octane**

Les groupes univalents qui dérivent d'un alcane par perte d'un atome d'hydrogène sont nommés en remplaçant la désinence « -ane » par « -yle » : il s'agit de groupes **alkyle**, dont le carbone porteur de la valence libre porte le numéro 1.

*Exemples :*

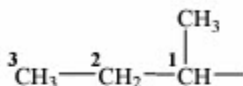


À partir du butane, on constate qu'à une même formule moléculaire peuvent correspondre divers squelettes carbonés **isomères**. Outre les alcanes à chaîne droite, il existe des hydrocarbures qui, du fait qu'ils possèdent plus de deux groupes méthyle, laissent entrevoir des ramifications. Ce sont des *isomères de structure*. Pour nommer de telles molécules, on repère la chaîne la plus longue que l'on désigne avec le préfixe correspondant au nombre d'atomes de carbones que celle-ci contient. Les groupes alkyle qui y sont greffés (les **substituants**) sont, quant à eux, annoncés par ordre alphabétique en avant du nom de la chaîne parentale. Chacun de ces groupes alkyle (dont le « e » final est éliminé) est précédé du numéro du carbone auquel il est rattaché. Ces indices de position sont séparés de leur affixe par un tiret. En vue d'obtenir les chiffres localisateurs les plus petits possible, la chaîne porteuse est numérotée depuis l'extrémité la plus proche d'un substituant.

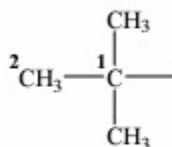
Si deux substituants différents sont à égale distance des extrémités de la chaîne parentale, celui qui est énoncé en premier d'après la logique alphabétique doit être affublé du plus petit indice. Lorsque ce problème se pose face à trois ou davantage de substituants, la chaîne doit être numérotée dans le sens qui fournit l'ensemble faisant apparaître le plus petit indice à la première différence.

En présence de substituants identiques, on indique leur occurrence par les préfixes « **Di-** » (2), « **Tri-** » (3), « **Tétra-** » (4)..., mais ces préfixes n'interviennent pas dans l'arrangement alphabétique. Lorsque des substituants identiques sont eux-mêmes ramifiés, on emploie les préfixes « **Bis-** » (2), « **Tris-** » (3), « **Tétrakis-** » (4)... Le nom des substituants ramifiés doit figurer entre des parenthèses. Celui-ci indique la nature et la position de la ramification, étant entendu, pour rappel,

que le carbone par lequel le substituant s'attache à la chaîne parentale porte le numéro 1. Une autre convention, parfois très commode, se base sur le fait qu'un atome de carbone peut être directement lié à un, deux, trois, voire quatre autres atomes de carbone. Il est alors qualifié de carbone primaire, secondaire (*sec-*), tertiaire (*tert-*) ou quaternaire, ce qui apparaît dans les appellations suivantes :



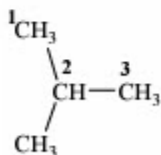
1-Méthylpropyle  
ou *sec*-Butyle



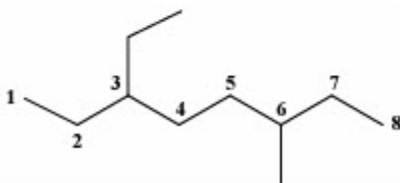
1,1-Diméthyléthyle  
ou *tert*-Butyle

Par ailleurs, un nom courant tel que *isobutane* signifiait à l'origine qu'il s'agissait de l'*isomère* du butane à chaîne droite. Actuellement, on admet le préfixe « **Iso-** » lorsque deux groupes méthyle sont branchés à l'extrémité d'une chaîne carbonée. Le nom qui suit ce préfixe indique alors le nombre total de carbones que contient l'alcane ou le groupe alkyle.

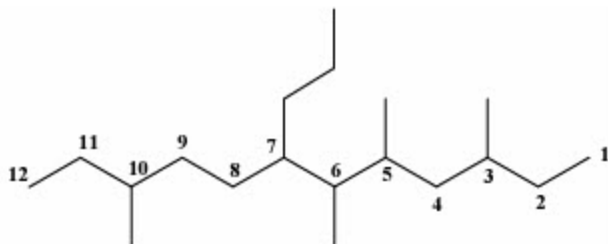
**Exemples :**



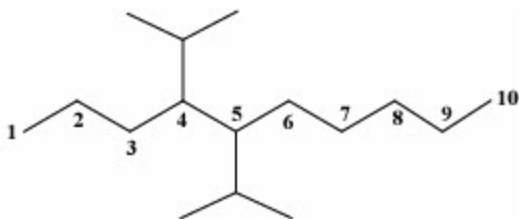
2-Méthylprop~~ane~~  
ou  
Isobut~~ane~~



3-Éthyl-6-méthyl~~octane~~  
(*et non*  
6-Éthyl-3-méthyl~~octane~~)



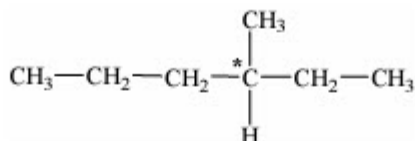
3,5,6,10-Tétraméthyl-7-propyldodécane  
 (et non 3,7,8,10-Tétraméthyl-6-propyldodécane,  
 parce que le deuxième terme de l'ensemble 3,5,6,10  
 est inférieur à son homologue dans l'ensemble 3,7,8,10)



4,5-Bis(1-méthyléthyl)décane  
 ou 4,5-Diisopropyldécane

Lorsqu'on examine de plus près la structure spatiale des alcanes, on constate que chaque atome déploie ses quatre liaisons vers les sommets d'un tétraèdre, ce qui signifie que celles-ci présentent entre elles un angle de  $109^{\circ}28'$  (Le Bel et van't Hoff). Lorsque quatre substituants différents sont disposés autour d'un de ces carbones tétraédriques, la molécule offre la particularité d'être asymétrique : on dit qu'elle possède un centre chiral (Pasteur).

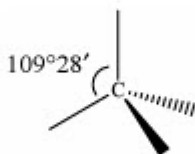
Le 3-méthylhexane est un exemple d'une telle situation.



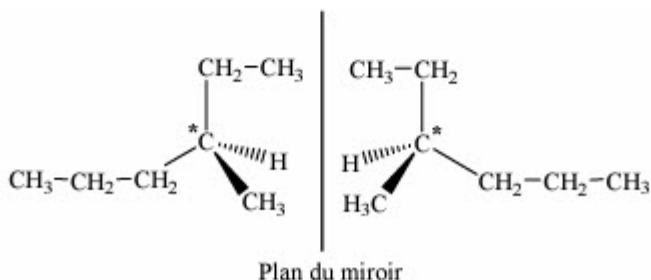
## 3-Méthylhexane

(Le carbone marqué d'un astérisque porte quatre substituants différents)

En pareil cas, il est indispensable de représenter la structure tridimensionnelle de la molécule selon une convention précise. Le système le plus simple consiste à pourvoir le carbone chiral de **quatre liaisons particulières** : deux en traits ordinaires, qui sont censées se trouver dans le plan de la feuille de papier, et les deux autres, respectivement, en forme de coin (cale) et de tirets, ce qui indique que ces liaisons pointent en avant ou en arrière du plan de la page :

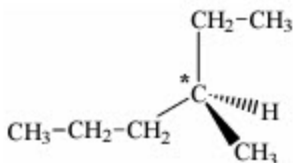


Dans le cas du 3-méthylhexane, la molécule peut exister sous deux formes stéréo-isomères dites **énantiomères**, c'est-à-dire qu'elles se présentent comme des **images spéculaires** non superposables :

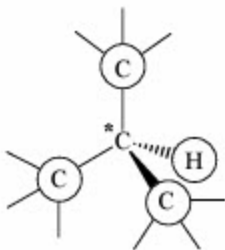


Comment, par quel **stéréodescripteur**, détermine-t-on la chiralité au niveau d'un carbone asymétrique ? Selon le procédé séquentiel de Cahn, Ingold et Prelog, on commence par classer les divers substituants selon un ordre décroissant de **priorités** :  $1 > 2 > 3 > 4$ . À cet effet, tout atome-substituant de *numéro atomique* supérieur a la préséance sur un autre atome de numéro atomique plus faible. En cas d'égalité, il faut passer à des niveaux plus éloignés le long des chaînes substitutives jusqu'à ce que l'on puisse, sur l'une de celles-ci, distinguer une priorité.

Ainsi, pour la molécule de 3-méthylhexane présentée à gauche du miroir,



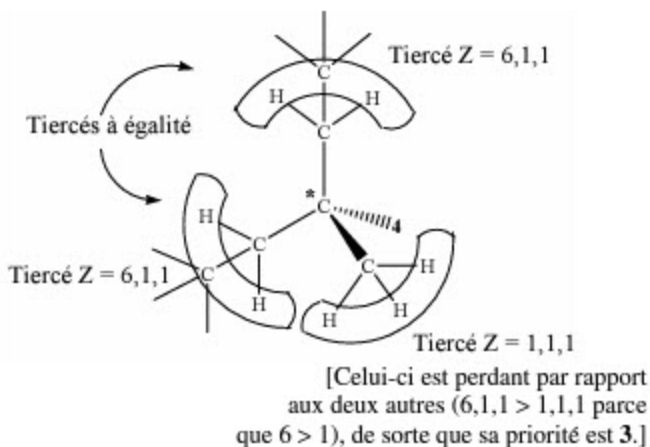
on examine tout d'abord les quatre atomes directement liés au carbone chiral, c'est-à-dire les atomes de **premier rang** :



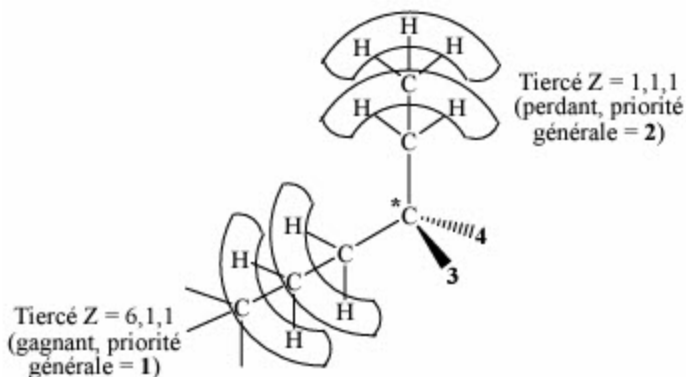
L'hydrogène affiche la priorité **4**, puisque son numéro atomique ( $Z = 1$ ) est inférieur aux trois carbones à égalité à ce rang ( $Z = 6$ ).

En vue de répartir les priorités **1**, **2** et **3** entre les trois atomes de carbone, on compare les *tiércés* d'atomes qui y sont attachés, c'est-à-dire les atomes de **rang 2** :

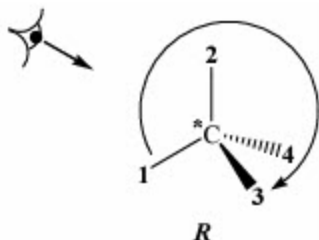




Il faut ensuite répartir les priorités 1 et 2 entre les deux substituants restants, lesquels étaient toujours à égalité au rang 2. À cet effet, on poursuit l'inventaire jusqu'aux atomes appartenant au **rang 3** :

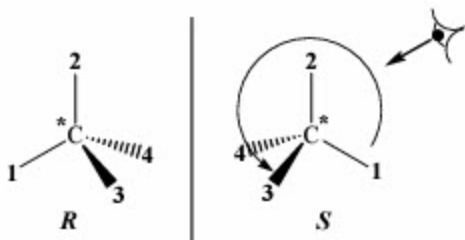


On obtient ainsi :



La molécule est ensuite orientée de manière à ce que le substituant **4** se dirige vers l'arrière du plan de la page, ce qui est le cas ici. L'observateur est censé regarder selon l'axe reliant le  $C^*$  à ce substituant **4**, un peu comme s'il se trouvait au volant (à trois branches) de sa voiture, le **4** étant la boîte de direction. En ce qui concerne la molécule présentée, la séquence  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  défile dans le sens **dextorse** (sens des aiguilles d'une montre). Un tel isomère est caractérisé par le stéréodescripteur *R* (*Rectus*).

Il est logique de comprendre que l'image spéculaire de cette molécule présentera la même séquence  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  dans le sens **sinistrorse**, c'est-à-dire *S* (*Sinister*, sens contraire des aiguilles d'une montre) :



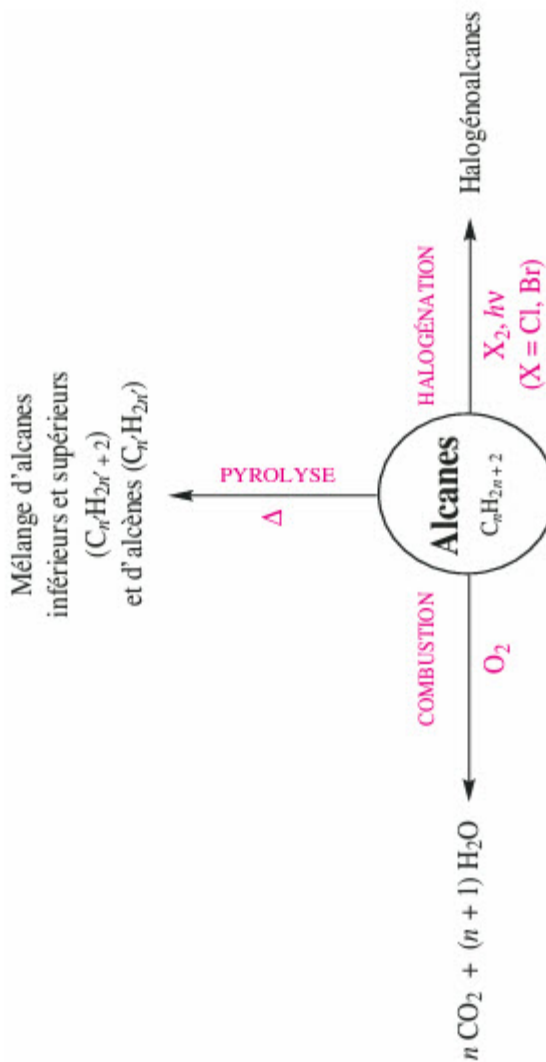
## b) Réactivité

**Tableau 1.1.** Les alcanes, jadis appelés « paraffines » – ce qui signifie « qui a peu d'affinité » –, sont des composés relativement inertes. Toutefois, chauffés à haute température, par exemple lors du **craquage** du pétrole, ils subissent une **pyrolyse**, c'est-à-dire qu'à la suite de **ruptures homolytiques** de liaisons C–C et C–H, les radicaux ainsi générés peuvent se recombinaison pour former des alcanes homologues, supérieurs ou inférieurs. Ces entités peuvent également perdre un hydrogène au niveau du carbone juxtaradicalaire, ce qui en fait des alcènes.

Les alcanes sont classiquement employés comme **combustibles**, indiquant par là qu'ils ont la propriété de brûler en se combinant à l'oxygène de l'air (**combustion**). Dans ces conditions, mises à profit pour utiliser la chaleur dégagée, ledit alcane  $C_nH_{2n+2}$  fournit  $n$   $CO_2$  et  $(n + 1)$   $H_2O$ .

Enfin, il est possible de « fonctionnaliser » les alcanes en y substituant l'un ou l'autre hydrogène par un halogène (**halogénéation**). Cette réaction, effectuée typiquement avec du chlore ou du brome, implique un **mécanisme radicalaire** en chaîne et aboutit aux halogénoalcanes.

Tableau 1.1 RÉACTIVITÉ DES ALCANES.



## 1.1.2 Alcènes

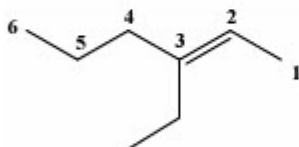
### a) Nomenclature

Par **alcène**, on entend un hydrocarbure possédant une (ou plusieurs) double(s) liaison(s) carbone-carbone. Pour les nommer, on recherche la plus longue chaîne carbonée contenant la (ou les) double(s) liaison(s). Lorsqu'une seule double liaison est présente, on adjoint le suffixe « **-ène** » au morphème correspondant au nombre d'atomes de carbone et on numérote la chaîne carbonée depuis l'extrémité la plus proche de la double liaison. Celle-ci est alors localisée d'après le numéro du premier atome de carbone servant la double liaison, étant ainsi entendu que ladite double liaison se dirige vers le carbone portant le numéro suivant. Ce numéro doit figurer juste avant le suffixe « **-ène** ». Les substituants éventuels sont nommés (alphabétiquement) et localisés.

**Exemples :**



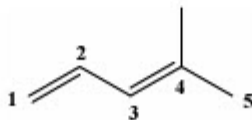
Éthène  
(couramment appelé *éthylène*)



3-Éthylhex-2-ène

Lorsque plusieurs doubles liaisons sont présentes, on emploie les suffixes « **-a-...-diène** », « **-a-...-triène** », etc., en indiquant les numéros des carbones d'où partent ces insaturations.

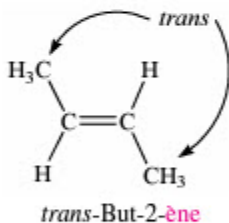
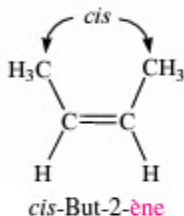
**Exemple :**



4-Méthylpenta-1,3-diène

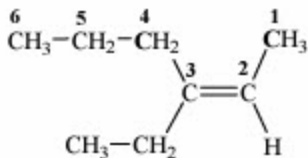
En raison d'une **barrière énergétique** trop importante, il y a, dans les conditions ordinaires, impossibilité de rotation au niveau d'une liaison double. Cette rigidité entraîne l'existence de **diastéréo-isomères**, c'est-à-dire de stéréo-isomères qui ne sont pas l'image spéculaire l'un de l'autre. Selon que deux substituants se trouvent du même côté par rapport à la double liaison ou de part et d'autre, on parle d'isomères *cis* ou *trans*.

**Exemples :**

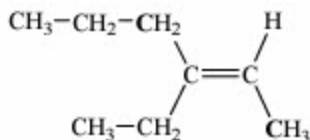


Lorsque trois ou quatre substituants différents sont attachés aux carbones servant la double liaison, il faut définir le stéréo-isomère selon une méthode plus générale. Au niveau de chaque atome de carbone appartenant à la double liaison, on détermine lequel des deux substituants est prioritaire (celui qui possède le numéro atomique le plus élevé; cf. supra, règles de priorité de Cahn, Ingold, Prelog). Lorsque ces substituants prioritaires, présentés ci-après en gras, sont situés du même côté par rapport à la double liaison, l'alcène a la **configuration Z** (de l'allemand *Zusammen*, ensemble). Lorsqu'ils se situent de part et d'autre, l'alcène est qualifié de *E* (de l'allemand *Entgegen*, à l'opposé).

Exemples :



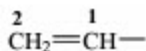
(Z)-3-Éthylhex-2-ène



(E)-3-Éthylhex-2-ène

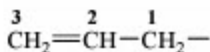
Les substituants monovalents qui dérivent des alcènes sont appelés des groupes **alcényle**, dans lesquels le carbone dont la valence est libre porte le numéro 1.

Exemples :



Éthényle

(couramment appelé *vinyle*)



Prop-2-ényle

(couramment appelé *allyle*)

Pour les substituants qui présentent une valence libre double, destinée à se rattacher à un seul atome, on emploie le suffixe « **-ylidène** ».

*Exemples :*

$\text{CH}_2=$  Méthylidène (à ne pas confondre avec  $-\text{CH}_2-$ , le groupe méthanediyile, plutôt appelé *méthylène*, lequel est destiné à se rattacher à deux atomes différents)

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$  Éthylidène



## b) Réactivité

**Tableau 1.2.** Les alcènes peuvent être transformés en alcanes par **hydrogénation catalytique**. Cette réaction, **stéréospécifique**, est de type *syn*, c'est-à-dire que les deux atomes d'hydrogène s'additionnent du même côté de la double liaison carbone-carbone.

Les halogénures d'hydrogène (par exemple, HBr) peuvent s'additionner à la double liaison selon un mécanisme électrophile ou radicalaire (**hydrohalogénéation**). Dans le premier cas, c'est un hydron ( $H^+$ ) qui attaque et celui-ci va se fixer (**régio**)**sélectivement** sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison. L'addition électrophile suit ainsi la **règle de Markovnikov**. En présence de peroxydes, le mécanisme devient radicalaire : dans ce cas-ci, c'est un atome de l'halogène (porteur d'un électron célibataire) qui attaque, ce qui fournit un produit inverse de celui attendu selon Markovnikov (produit **anti-Markovnikov**, résultant de l'**effet Kharasch**).

Les alcènes peuvent également subir une **hydratation** en présence d'un acide dont le contre-ion est faiblement nucléophile. Une telle addition d'eau à la double liaison obéit à la règle de Markovnikov et aboutit à la formation (réversible) d'alcools. L'**hydroboration-oxydation** est une autre manière d'hydrater les alcènes, cette fois selon une régio-sélectivité anti-Markovnikov.

Les halogènes s'additionnent aussi, en tant qu'électrophiles, aux alcènes : une telle réaction d'**halogénéation**, qui transite par un ion halogénium ponté, est stéréospécifique car elle fournit toujours un produit d'addition *anti* à la double liaison.

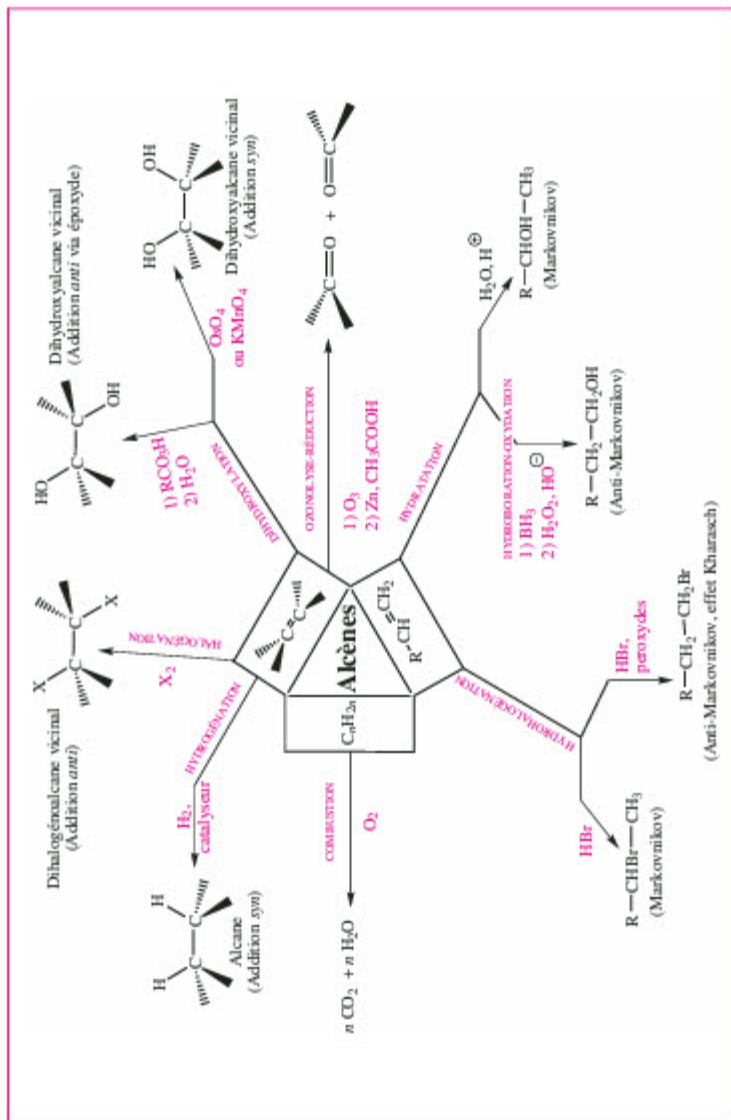
Les alcènes se laissent **époxyder** par les acides peroxy-carboxyliques ( $RCO_3H$ , notamment l'acide *mé*ta-chloroperoxybenzoïque ou MCPBA) : l'**hydrolyse** des oxacyclopropanes obtenus revient à une **dihydroxylation** en *anti* de l'alcène engagé. Pour obtenir des *syn*-diols vicinaux, il faut traiter l'alcène voulu par du téroxyde d'osmium ( $OsO_4$ ) ou par du permanganate de potassium dilué à froid ( $KMnO_4$ ).

Les alcènes peuvent aussi subir un **clivage oxydatif** par l'ozone (**ozonolyse**), ce qui, en **milieu réducteur**, fournit des composés carbonylés.

Ils peuvent également brûler (**combustion**), c'est-à-dire s'oxyder en  $n$   $CO_2$  et  $n$   $H_2O$ .

Enfin, ils interviennent dans les **réactions de Diels-Alder** et peuvent subir des **polymérisations** (cationiques ou radicalaires).

Tableau 1.2 RÉACTIVITÉ DES ALÈNES.

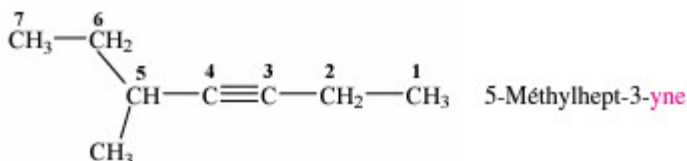


### 1.1.3 Alcynes

#### a) Nomenclature

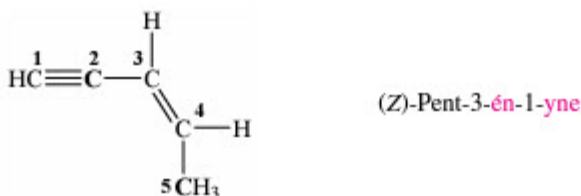
Les **alcynes** se caractérisent par la présence d'au moins une triple liaison carbone-carbone. Pour les nommer, on accole au préfixe indiquant le nombre de carbones de la plus longue chaîne (incluant la liaison triple) le suffixe « **-yne** », précédé de l'indice numérique du premier atome concerné par la triple liaison. Le numérotage de la chaîne doit partir de l'extrémité la plus proche de la triple liaison.

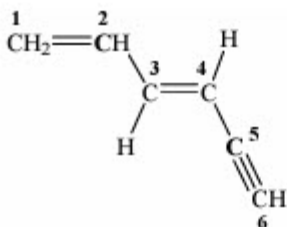
*Exemples :*



Lorsque plusieurs triples liaisons sont présentes, on emploie les suffixes « **-a-,,-diyne** », « **-a-,,-,-triyne** », etc., en indiquant les numéros des carbones d'où partent ces insaturations. Quant à la présence simultanée de double(s) et triple(s) liaisons, elle est signalée par un suffixe de type « **-,-én-,,-yne** », en numérotant la chaîne par l'extrémité la plus proche d'une liaison multiple et, si un choix persiste, en attribuant le plus petit chiffre à une double liaison.

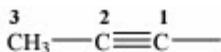
*Exemples :*



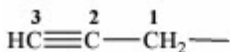
*(E)*-Hexa-1,3-dién-5-yne

Les substituents qui dérivent des alcynes sont désignés par le suffixe « -ynyle ».

*Exemples :*



Prop-1-ynyle



Prop-2-ynyle

## b) Réactivité

**Tableau 1.3.** Les alcynes sont des molécules à haut contenu énergétique. Lors de sa **combustion**, chaque mole  $C_nH_{2n-2}$  fournit  $n$   $CO_2$  et  $(n-1)$   $H_2O$ , c'est-à-dire peu de moles de produits en comparaison avec les autres hydrocarbures. La flamme atteint des températures très élevées puisque l'énergie dégagée se distribue entre moins de molécules et ceci est mis à profit lors de l'emploi de chalumeaux oxyacétyléniques pour réaliser des soudures.

Les alcynes peuvent subir une **hydrogénation** de manière exhaustive – c'est-à-dire jusqu'au stade d'alcane via des alcènes – en présence d'un **catalyseur** tel que le platine sur charbon actif. Si on fait intervenir un catalyseur moins actif, comme le **catalyseur de Lindlar**, il est possible d'arrêter l'addition *syn* d'hydrogène au stade de l'alcène, ce qui permet d'obtenir stéréospécifiquement des alcènes *cis*. Pour transformer un alcyne en un alcène *trans*, il faut traiter ledit alcyne par du sodium dissous dans de l'ammoniac liquide.

Les alcynes sont sensibles aux réactions d'addition électrophile : l'ajout d'halogénures d'hydrogène (**HX**) aboutit à la formation – par **hydrohalogénéation** – d'halogénoalcènes, puis de dihalogénoalcane géminés, en accord avec la règle de Markovnikov. Les alcynes terminaux peuvent également subir des additions anti-Markovnikov : addition radicalaire de HBr aboutissant à des 1-bromoalcènes.

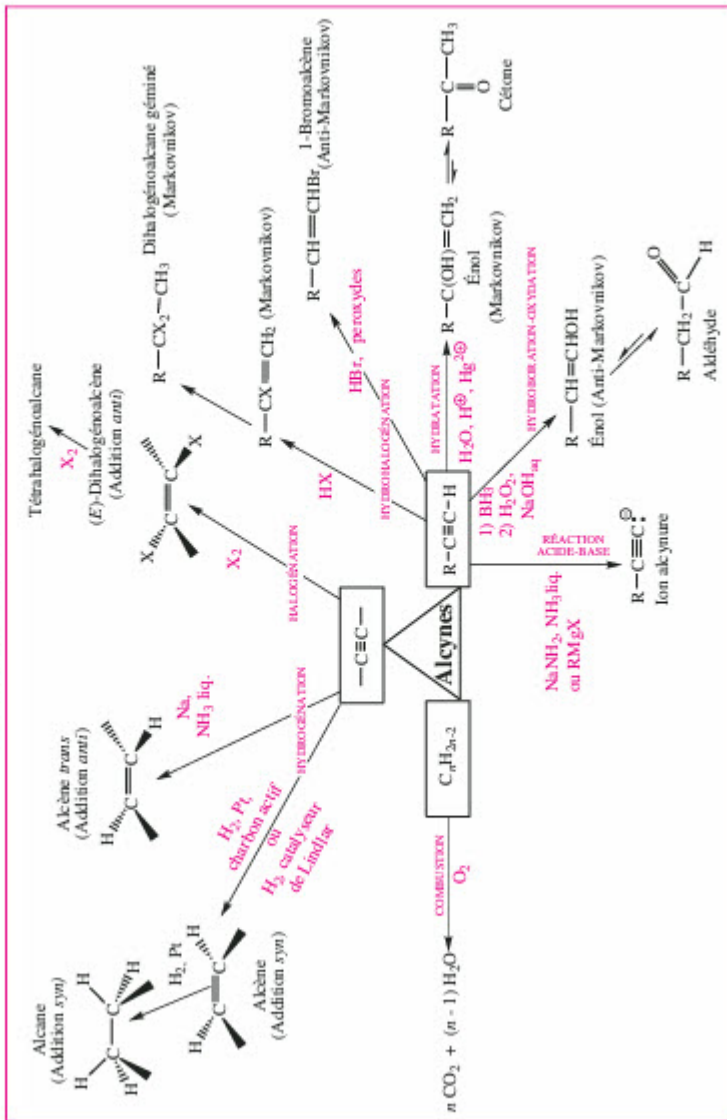
L'addition d'halogènes (**halogénéation**) transite, à la suite d'une addition en *anti*, par des (*E*)-dihalogénoalcènes vicinaux, puis aboutit à des tétrahalogénoalcane.

L'**hydratation** des alcynes – catalysée par des ions mercuriques – fournit, selon Markovnikov, des énols se tautomérisant finalement en cétones. Autre possibilité, anti-Markovnikov : l'**hydroboration-oxydation**, aboutissant à des aldéhydes via des énols avec l'hydroxyle en 1.

Enfin, ces mêmes alcynes terminaux sont remarquablement acides ( $pK_a$  de l'ordre de 25 contre 50 pour un alcane) : de ce fait, des bases très fortes, comme l'amidure de sodium (**NaNH<sub>2</sub>**) dans l'ammoniac liquide ou un réactif de Grignard (**RMgX**) dans l'éther anhydre, sont capables de les déhydrogérer (c'est-à-dire d'y arracher  $H^+$ , à la suite d'une **réaction acide-base**) et d'engendrer l'alcynure correspondant, lequel est une **base forte** mais aussi un excellent **nucléophile**.

© Dumod – La photocopie non autorisée est un délit.

Tableau 1.3 RÉACTIVITÉ DES ALCYNES.

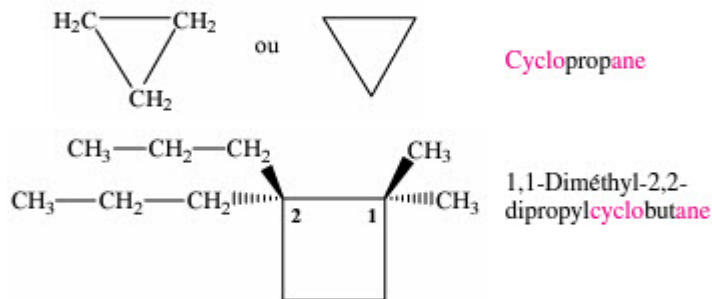


## 1.2 HYDROCARBURES CYCLIQUES

### 1.2.1 Hydrocarbures monocycliques

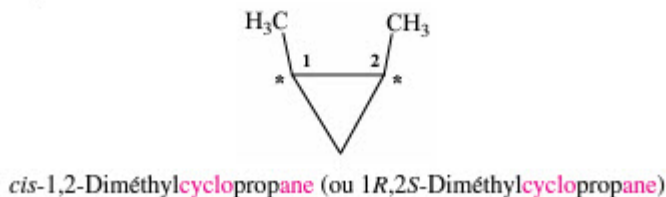
Considérant que ces composés dérivent d'une cyclisation des hydrocarbures correspondants à chaîne ouverte (à la suite de l'enlèvement de deux hydrogènes appartenant aux deux méthyles terminaux), on ajoute tout simplement le préfixe « **Cyclo-** » à l'analogue carboné parent. Le numérotage des éventuels substituants se fait en respectant l'ordre alphabétique et de manière à obtenir des chiffres dont la somme soit la plus petite possible.

**Exemples :**

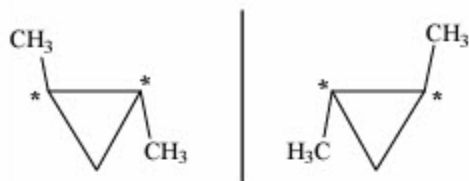


Lorsqu'un cycle, considéré comme plan, porte deux substituants situés du même côté, la configuration qu'il affiche ainsi en fait le diastéréo-isomère *cis*. Si les deux substituants sont situés de part et d'autre du cycle, on a affaire au diastéréo-isomère *trans*.

**Exemples :**



Dans son ensemble, cette molécule est achirale, car elle possède un plan de symétrie. Son image spéculaire est identique à l'original. On parle d'un composé *méso*.

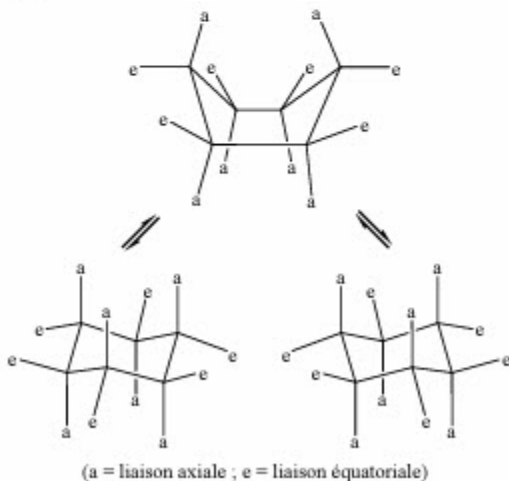


Les deux énantiomères du *trans*-1,2-diméthylcyclopropane

1*R*,2*R*-Diméthylcyclopropane

1*S*,2*S*-Diméthylcyclopropane

Dans le cas de cycles plus grands, par exemple le cyclohexane, des structures non planes permettent de conserver l'angle tétraédrique de  $109^{\circ}28'$ . La construction de modèles moléculaires démontre effectivement que le cyclohexane est en équilibre conformationnel entre des formes plissées dites « *chaises* », interconvertibles via une forme « *bateau* » beaucoup moins stable :



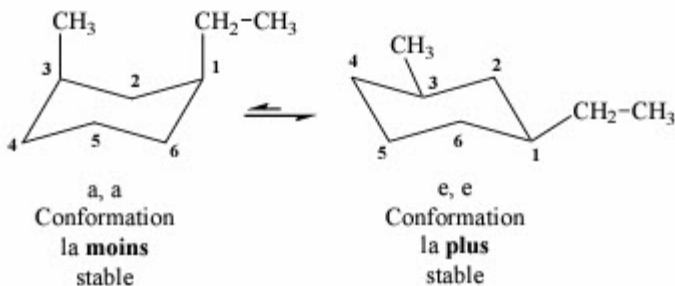


Des configurations *cis* et *trans* se présentent également chez les dérivés disubstitués du cyclohexane, mais celles-ci sont elles-mêmes en équilibre conformationnel. Le tableau suivant résume les diverses possibilités.

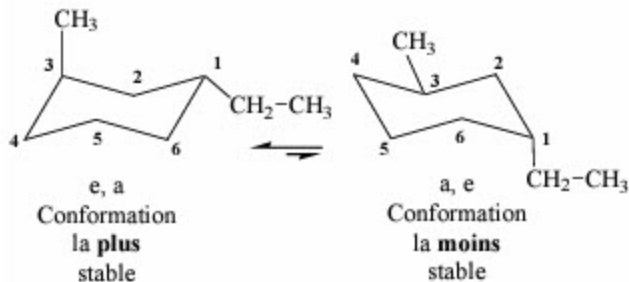
Cyclohexane disubstitué en	Diastéréo-Isomère <i>cis</i>	Diastéréo-Isomère <i>trans</i>
1,2 ou 1,4 1,3	e, a $\rightleftharpoons$ a, e a, a $\rightleftharpoons$ c, c	a, a $\rightleftharpoons$ e, e e, a $\rightleftharpoons$ a, e

Tout substituant placé en position équatoriale rend la molécule plus stable que s'il était en position axiale; la conformation e, e est donc toujours préférée à la conformation a, a. Dans le cas d'une disubstitution panachée (a, e ou e, a), la conformation la plus stable sera celle où le substituant le plus volumineux est en équatorial.

### Exemples :



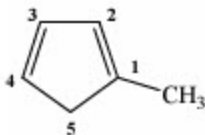
Équilibre conformationnel entre les deux formes « chaise » du *cis*-1-éthyl-3-méthylcyclohexane. Cette molécule est chirale. Seul le stéréoisomère (1*R*,3*R*) est représenté ici. Le *cis*-1-éthyl-3-méthylcyclohexane peut aussi exister sous forme de l'énantiomère (1*S*,3*S*).



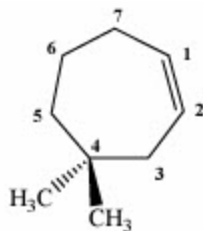
Équilibre conformationnel entre les deux formes « chaise » du *trans*-1-éthyl-3-méthylcyclohexane. Cette molécule est, à nouveau, chirale. Seul le stéréo-isomère (1*S*,3*R*) est représenté. Le *trans*-1-éthyl-3-méthylcyclohexane peut aussi exister sous forme de l'énantiomère (1*R*,3*S*).

Les cycloalcènes sont numérotés de manière à ce que la double liaison soit située entre les carbones 1 et 2 et qu'au premier substituant éventuel corresponde le plus petit indice localisateur possible.

**Exemples :**



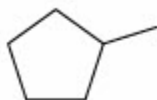
1-Méthylcyclopenta-1,3-diène



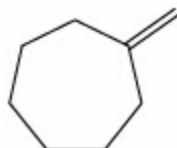
4,4-Diméthylcycloheptène

Les substituants sont nommés de la même façon que leurs homologues à chaîne ouverte.

Exemples :



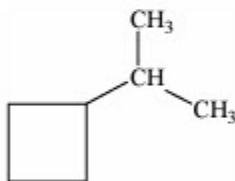
Cyclopentyle



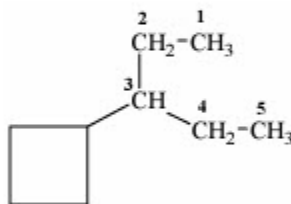
Cycloheptylidène

La prise en considération des noms de ces substituants s'avère nécessaire lorsque de telles entités cycliques sont greffées sur des chaînes possédant un plus grand nombre d'atomes de carbone.

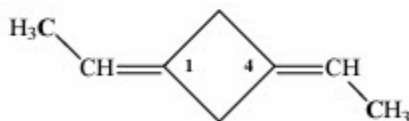
Exemples :



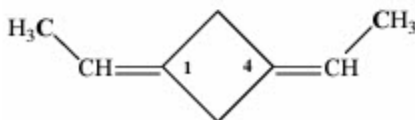
Isopropylcyclobutane



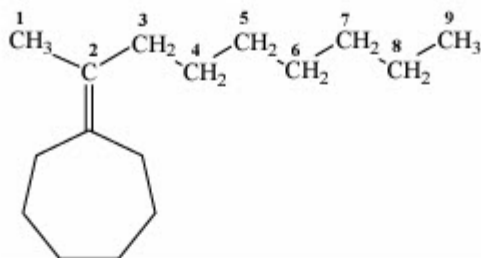
3-Cyclobutylpentane



(E)-1,4-Diéthylidènecyclobutane



(Z)-1,4-Diéthylidènecyclobutane



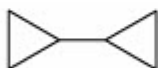
2-Cycloheptylidènonane

## 1.2.2 Hydrocarbures polycycliques

### a) Union directe de deux ou plusieurs cycles

Lorsque deux cycles identiques sont assemblés les uns aux autres par des liaisons simples, on utilise les préfixes multiplicatifs « **Bi-** », « **Ter-** », « **Quater-** » etc. devant le nom de ces cycles.

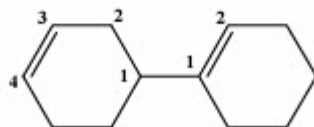
*Exemple :*



Bicyclopropane

Par contre, si les deux cycles ne sont pas identiques – on comprendra par là qu'ils ne sont pas symétriques par rapport à leurs points d'attache –, l'un des deux est nommé en tant que substituant vis-à-vis de l'autre.

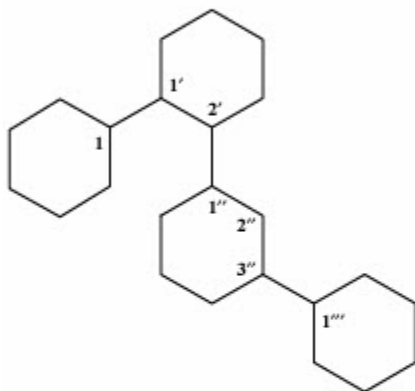
*Exemple :*



1-(Cyclohex-3-én-1-yl)cyclohexène

Lorsque plus de deux cycles identiques sont réunis selon des assemblages à préciser, les points d'attache respectifs sont indiqués en avant du nom par couples de cycles (séparés par un double point), chaque cycle étant numéroté avec des indices successifs prime, seconde, tierce, etc.

**Exemple :**

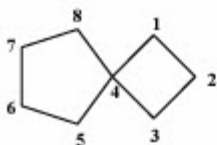


1,1' : 2',1'' : 3'',1''''-Quatercyclohexane

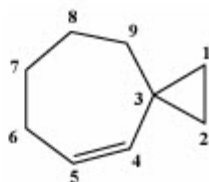
### b) Union de cycles par un carbone commun : spiranes

Les composés *monospiraniques* sont constitués de deux chaînes alicycliques qui sont réunies au niveau d'un carbone commun. On utilise le préfixe « **Spiro-** », suivi du nom de l'hydrocarbure acyclique à même nombre total de carbones et on intercale – entre crochets et en les séparant d'un point – les nombres d'atomes de chaque cycle attachés au carbone spiranique et ce, selon un ordre croissant. Le numérotage commence de ce fait par l'atome juxtaspiranique du petit cycle – lequel est conventionnellement positionné du côté droit de la formule – et se poursuit, dans le sens des aiguilles d'une montre, via le carbone spiranique, jusqu'au niveau du plus grand cycle.

Exemples :



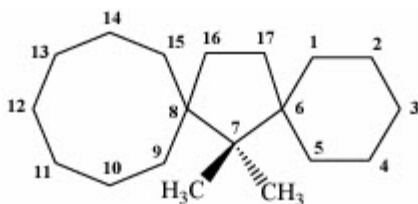
Spiro[3.4]octane



Spiro[2.6]non-4-ène

Dans le cas des composés *dispiraniques* (chez qui deux carbones spiraniques assurent l'assemblage de trois cycles), les mêmes principes prévalent, mais il faut veiller en plus à ce que le numérotage soit tel que les carbones spiraniques présentent les plus petits indices possibles.

Exemple :



7,7-Diméthylidspiro[5.1.7.2]heptadécane

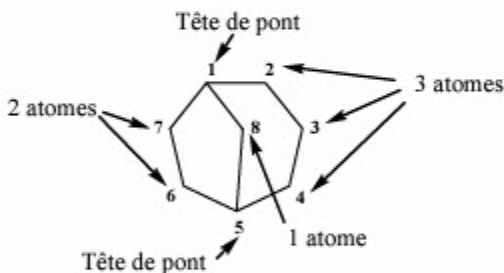
[On remarquera que les chiffres 1 et 2, placés, respectivement, après les chiffres 5 et 7, indiquent le nombre de carbones rencontrés entre les deux carbones spiraniques lors du numérotage.]

### c) Hydrocarbures pontés

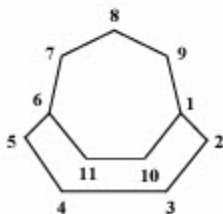
On qualifie de *pontés* des hydrocarbures cycliques dans lesquels deux atomes de carbone (dits têtes de pont) sont reliés entre eux, soit directement, soit par l'entremise d'autres atomes de carbone. Selon le système imaginé par von Baeyer, on donne à ces polycycles le nom de l'hydrocarbure acyclique à même nombre total de carbones, avec un préfixe

« **Bicyclo-** », « **Tricyclo-** », etc. selon que le système ponté comporte deux, trois ou davantage de cycles. Dans le cas des hydrocarbures pontés *bicycliques*, on numérote à partir d'une tête de pont (voir le carbone 1 dans le premier exemple ci-dessous), en suivant la chaîne cyclique la plus longue (carbones 2, 3 et 4) vers l'autre tête de pont (carbone 5), de là, via la plus longue chaîne restante (carbones 6 et 7) reconduisant au départ (carbone 1) et de là, enfin, sur la plus courte chaîne (carbone 8) jusqu'à l'autre tête de pont (carbone 5). On indique, après le préfixe « Bicyclo- », le nombre d'atomes ainsi rencontrés lors de ces va-et-vient entre les têtes de pont, soit, ici, successivement, 3, 2 et 1. Ces nombres sont séparés par un point et placés entre des crochets. (On remarquera que ces chiffres apparaissent selon un ordre décroissant, alors que c'était l'inverse dans le cas des spiranes.)

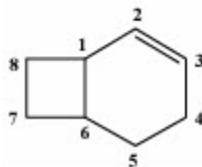
**Exemples :**



**Bicyclo[3.2.1]octane**



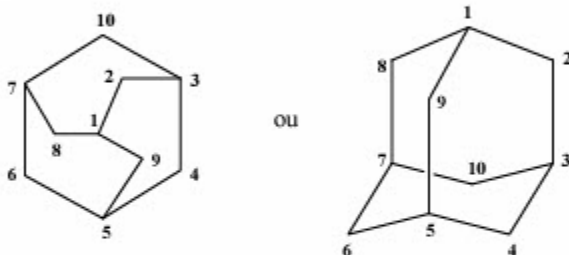
**Bicyclo[4.3.2]undécane**



**Bicyclo[4.2.0]oct-2-ène**

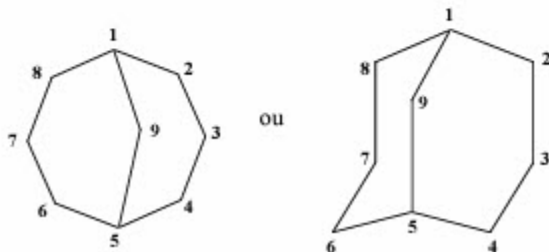
Les hydrocarbures pontés *tricycliques* sont caractérisés par la présence de deux ponts : pour les nommer, on ignore tout d'abord le plus petit des deux ponts de manière à assimiler ladite molécule à un hydrocarbure ponté bicyclique que l'on numérote selon la manière habituelle. Dans un deuxième temps, on prend en considération l'existence du pont secondaire en précisant le nombre d'atomes qu'il contient, tout en indiquant – sous forme d'exposants et séparés par une virgule – les numéros des atomes auxquels ce pont est fixé.

*Exemple :*



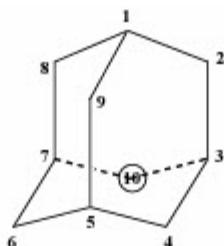
**Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]décane**  
(ou adamantane, un antiviral)

Cette molécule se construit en créant tout d'abord le modèle du bicyclo[3.3.1]nonane (qui correspond à deux cyclohexanes accolés),



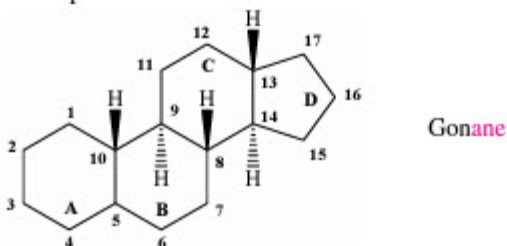


sur lequel viendra s'ajouter un dixième carbone (10) entre les carbones 3 et 7, aboutissant en définitive à une structure composée de trois cyclohexanes accolés :



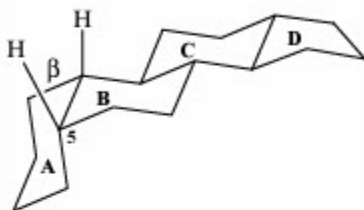
#### d) Le cas particulier des stéroïdes

Le squelette de base des stéroïdes est l'hexadécahydrocyclopenta[*a*]phénanthrène (cf. infra, hydrocarbures aromatiques) ou **gonane**, constitué par l'accolement de trois cyclohexanes (cycles A, B et C) ainsi que d'un cyclopentane (cycle D) et dont le numérotage des carbones (1 à 17) est tout à fait particulier :

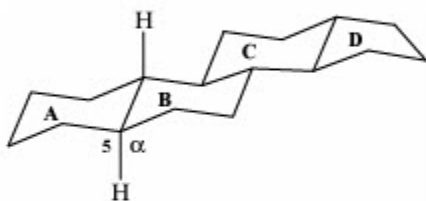


Cette molécule contient 6 centres chiraux, à savoir les carbones 5, 8, 9, 10, 13 et 14. Cinq d'entre eux ont des configurations bien définies. Ainsi, au niveau des carbones 8, 10 et 13, les hydrogènes pointent au-dessus du plan du squelette carboné, c'est-à-dire vers l'observateur : on dit qu'ils sont en  $\beta$ . En outre, en 9 et 14, les hydrogènes pointent en dessous du plan de la molécule : ils sont en  $\alpha$ . Il résulte de tout ceci que les jonctions de cycles B/C et C/D sont toujours *trans*. Par contre, au niveau du carbone 5, l'hydrogène peut pointer, soit en  $\beta$  – la jonction

des cycles A et B étant alors *cis* –, soit en  $\alpha$  – la jonction A/B étant cette fois de type *trans* –, ce qui entraîne une subdivision des stéroïdes en deux séries : la série  $5\beta$  et la série  $5\alpha$ .

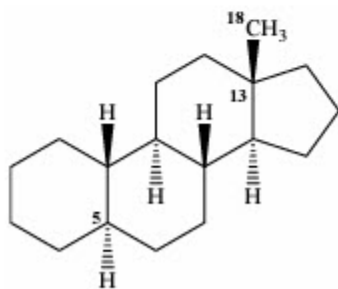


5β-Gonane

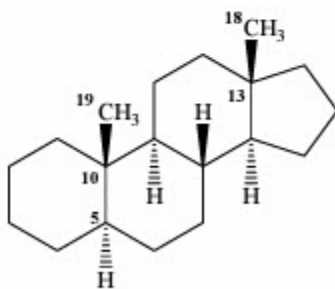


5α-Gonane

Par rapport au gonane, l'**estrane** possède un méthyle surnuméraire en position  $13\beta$  : le méthyle 18. L'**androstane** présente en plus un second méthyle en position  $10\beta$  : le méthyle 19.

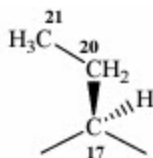


5α-Estrane

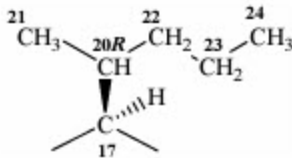


5α-Androstane

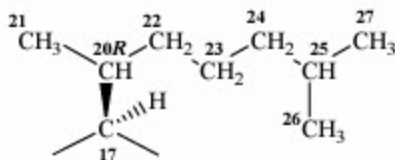
La plupart des stéroïdes naturels dérivent de l'androstane, mais avec en outre divers substituants en  $17\beta$ . Leur appellation devient alors :



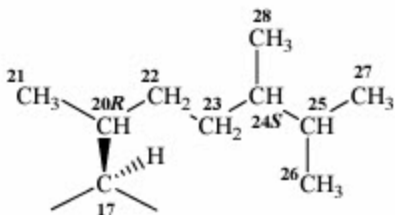
Pregnane



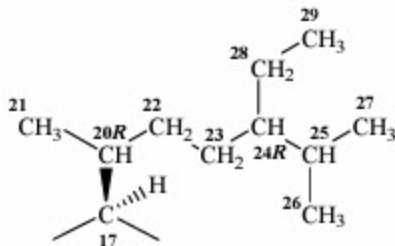
Cholane



Cholestane



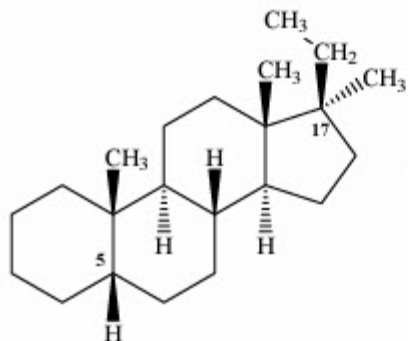
Ergostane



Stigmastane

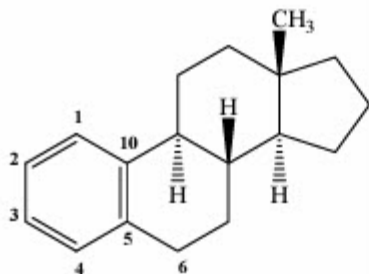
La présence de substituants, d'insaturations, etc. sur ces stéroïdes est indiquée selon la manière habituelle.

Exemples :



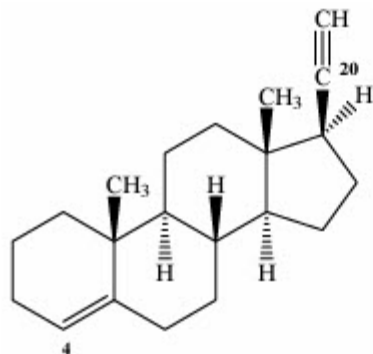
(5 $\beta$ )-17-Méthylprégnane

[NB : il n'est pas nécessaire de préciser 17 $\alpha$  puisque le nom « prégnane » implique la présence du groupe éthyle en 17 $\beta$ . Le méthyle en 17 est donc forcément en  $\alpha$ .]



Estra-1,3,5(10)-triène

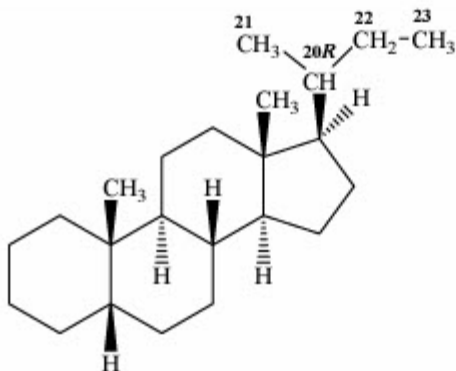
[NB : le numéro 10 apparaissant entre parenthèses après le 5 indique que la troisième double liaison, originaire du carbone 5, n'aboutit pas, comme on le sous-entend toujours, au carbone dont le numéro suit (c'est-à-dire 6) mais bien au carbone numéro 10.]



Prég-4-én-20-yne

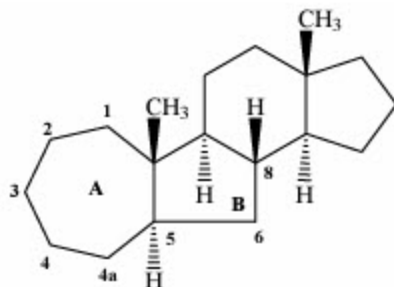
Certains préfixes particuliers interviennent fréquemment dans la nomenclature des stéroïdes. Ainsi, « **Nor-** » (de l'allemand *Neue ohne Radikale*, que l'on devrait traduire par « nouvelle molécule sans un fragment ») signifie qu'il y a eu perte d'un carbone au niveau d'une chaîne ou d'un cycle. L'inverse, en l'occurrence l'ajout d'un carbone, est signalé par le préfixe « **Homo-** ».

*Exemples :*



24-Nor-5β-choleane

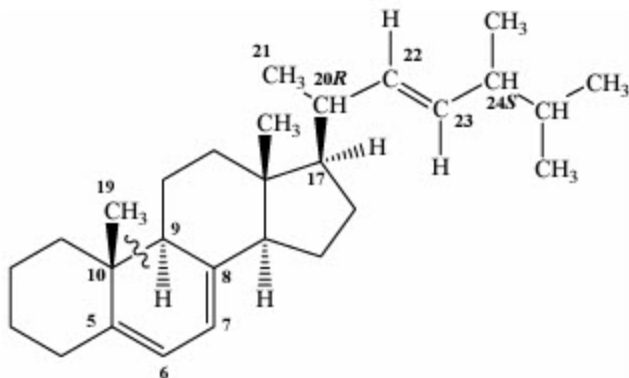
[La chaîne propre au cholane en 17β a perdu son carbone numéro 24.]

A-Homo-B-nor-5 $\alpha$ -androstane

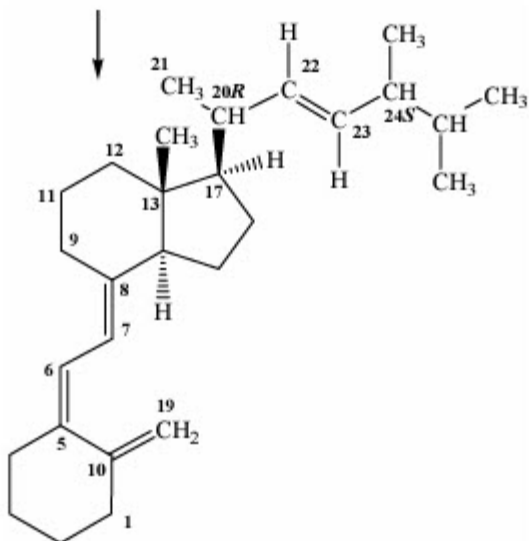
[Le cycle A a subi un agrandissement : il comporte un carbone de plus ; celui-ci porte le numéro 4a. Le cycle B a subi une contraction : il contient un carbone de moins ; celui-ci portait le numéro 7.]

Enfin, l'ouverture d'un cycle est annoncée par le préfixe « **Séco-** », avec mention des numéros des atomes entre lesquels la coupure s'est produite. Le numérotage de la molécule qui en résulte n'est pas modifié.

**Exemple :**



(22E)-Ergosta-5,7,22-triène



(5Z,7E,22E)-9,10-**Sécosteroid**-5,7,10(19),22-tétraène  
 (C'est le squelette du calciférol, c'est-à-dire de la vitamine D<sub>2</sub>)

## Chapitre 2

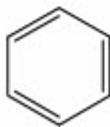
# Hydrocarbures aromatiques et apparentés

### a) Nomenclature

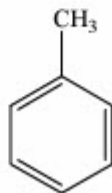
Une molécule est qualifiée d'**aromatique** si elle est *cyclique* [avec ou sans hétéroatome(s)], *plane* et qu'il s'y présente un ensemble d'*électrons délocalisables* dont le nombre soit en accord avec la formule  $4n + 2$  de Hückel, c'est-à-dire 2, 6, 10, 14, etc. Un tel système aromatique est stabilisé par une énergie dite de résonance ou de délocalisation.

La plupart des composés aromatiques ont reçu des noms courants qui ont été consacrés par l'usage.

### Exemples :

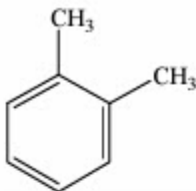


Benzène

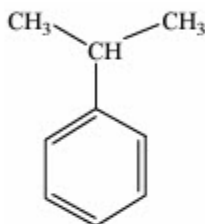


Méthylbenzène (Toluène)

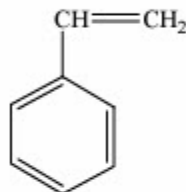




1,2-Diméthylbenzène [ou *ortho*-xylène (*o*-xylène)]; une disubstitution en 1,3 est signalée par *mé*ta- (*m*-) et en 1,4 par *para*-, (*p*-)]



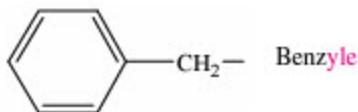
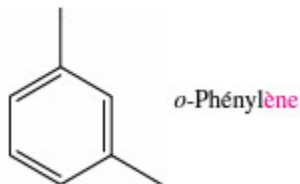
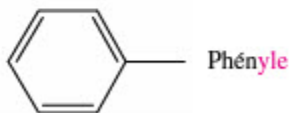
Isopropylbenzène  
(Cumène)



Éthénylbenzène  
(Vinylbenzène ou styrène)

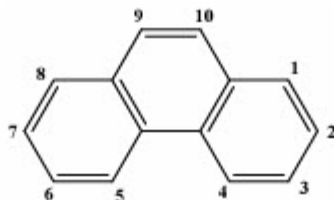
Les entités porteuses de valence(s) libre(s) ont également reçu des appellations particulières.

**Exemples :**



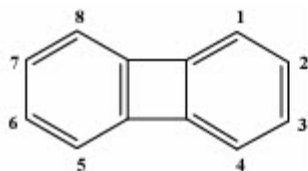
D'une manière plus générale, les noms courants des composés aromatiques se terminant par « **-ène** » représentent des hydrocarbures polycycliques possédant le nombre *maximal* de *doubles liaisons non cumulées* (c'est-à-dire des carbocycles MADONC).

**Exemples :**

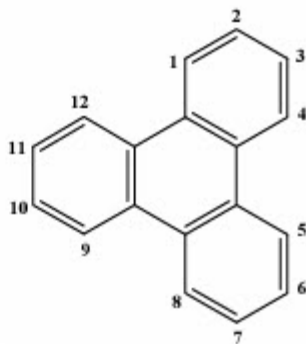


Phénanthrène

[Le positionnement de cette molécule est particulier, cf. infra.]



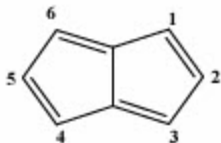
Biphénylène



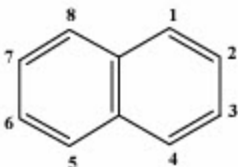
Triphénylène

Lorsque deux carbocycles MADONC sont fusionnés, leur appellation se termine par « **-alène** ».

Exemples :



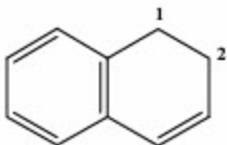
Pentalène



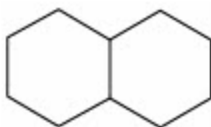
Naphtalène

Enfin, quand dans de tels composés, le degré d'insaturation se trouve diminué, bref lorsque l'une ou l'autre double liaison a été saturée par hydrogénation, on utilise des préfixes tels que « **Dihydro-** », « **Tétrahydro-** » etc., avec (si nécessaire) mention, en avant de ces préfixes, des numéros des carbones où les hydrogènes ont été additionnés.

Exemples :

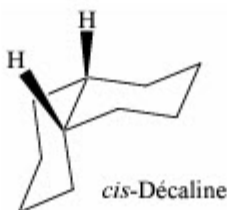
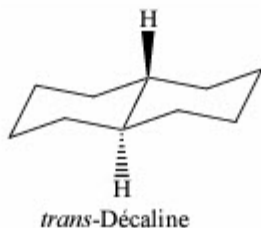


1,2-Dihydronaphtalène

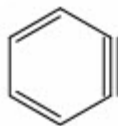


Décahydronaphtalène

[Ce composé-ci, couramment appelé *décaline*, peut aussi être nommé « Bicyclo[4.4.0]décane ». Il existe en fait sous forme de deux diastéréo-isomères *cis* et *trans*.]



Il est à noter que dans certains composés, le degré d'insaturation peut être, non pas diminué, mais augmenté. Tel est le cas de l'important intermédiaire nommé « *Benzyne* », lequel devrait en définitive être appelé « 1,2-Didéhydrobenzène » :

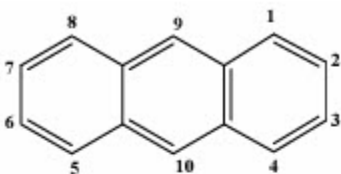


1,2-Didéhydrobenzène (*Benzyne*)

La fusion, selon un arrangement linéaire, de 3, 4, 5 cycles benzéniques conduit à l'anthracène, au naphtacène, au pentacène etc.

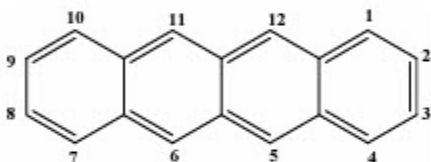
[NB : on remarquera la désinence « **-acène** », propre aux accolements linéaires de cycles benzéniques.]

Exemples :

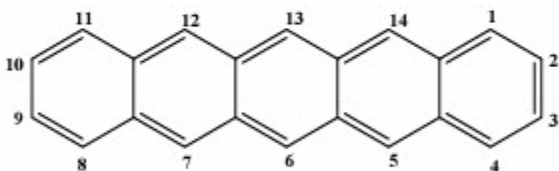


Anthracène

[On remarquera le numérotage particulier, se terminant par le cycle central.]



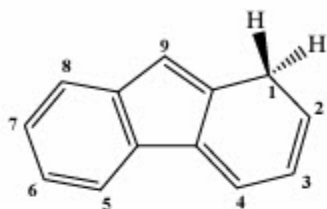
Naphtacène



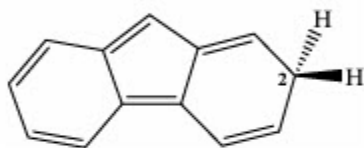
Pentacène

Certains composés MADONC se présentent sous diverses formes isomères se distinguant par la position différente d'un atome d'hydrogène porté par un carbone auquel n'aboutit aucune double liaison. Cet hydrogène supplémentaire, qualifié d'« hydrogène indiqué », est désigné par le numéro de l'atome de carbone porteur suivi de la lettre *H* (majuscule italique) et figure en avant du nom du système cyclique.

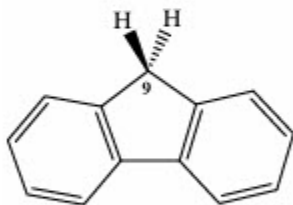
Exemples :



1*H*-Fluorène



2*H*-Fluorène

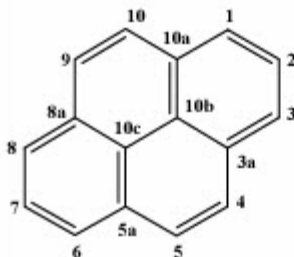


9*H*-Fluorène

Lorsqu'on accole d'autres cycles à une structure de base caractérisée par un nom défini, les **cycles fusionnés supplémentaires** sont désignés comme suit : un *monocycle* MADONC à 5, 6, 7, 8... atomes de carbone est appelé respectivement « Cyclopenta- », « Benzo- », « Cyclohepta- », « Cycloocta- » etc. Les *polycycles*, quant à eux, portent des noms tout aussi particuliers auxquels le lecteur est invité à se familiariser : « Naphto- » pour naphthalène, « Phénanthro- » pour phénanthrène, « Anthra- » pour anthracène, etc.

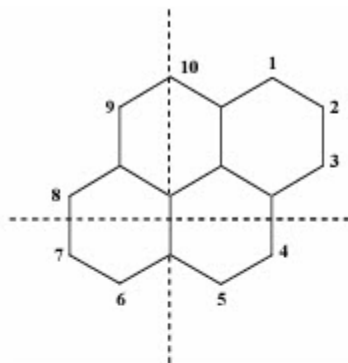
La **structure de base**, quant à elle, doit être dessinée de la manière suivante : le système est orienté dans un sens tel qu'un nombre maximal de cycles se présente sur une rangée horizontale ainsi que dans le quadrant supérieur droit. Le numérotage commence au niveau de l'atome – non engagé dans une fusion de cycles – situé dans la position la plus sinistrorse du cycle le plus en haut à droite. Il se poursuit dans le sens des aiguilles d'une montre en omettant les positions angulaires. Lorsque celles-ci doivent être malgré tout indiquées, on les numérote en ajoutant les lettres minuscules « a », « b », etc. au chiffre de la position non angulaire qui précède. Les atomes situés au cœur du polycycle sont numérotés les derniers, toujours en ajoutant des lettres minuscules, cette fois au dernier et donc plus grand numéro localisateur rencontré.

**Exemples :**

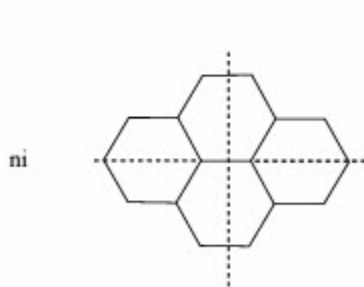
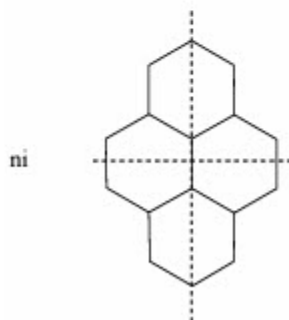
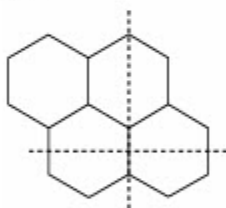


Pyrène

Le pyrène, sorte de naphthalène sur lequel un autre naphthalène s'est superposé, doit être dessiné comme indiqué ci-avant, c'est-à-dire selon le gabarit général page suivante :

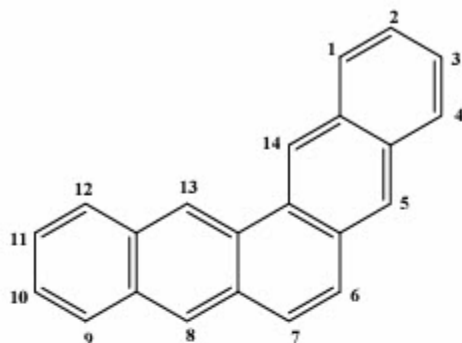


et non de la façon suivante :

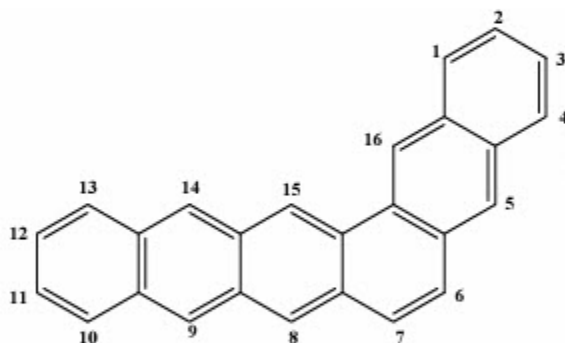


De même, le pentaphène et l'hexaphène doivent être dessinés et numérotés de la manière suivante :





Pentaphène



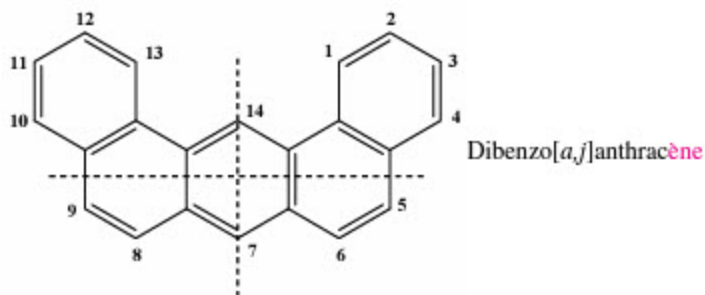
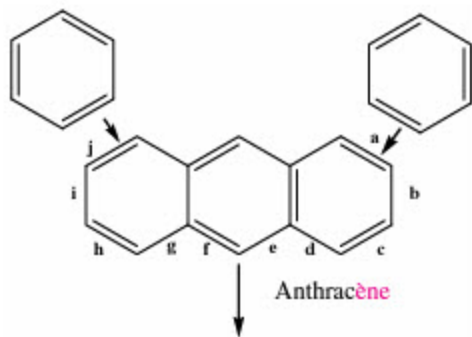
Hexaphène

[NB : on remarquera la désinence « **-aphène** », propre aux accolements angulaires et symétriques – autant que faire se peut – de cycles benzéniques.]

L'accolement d'une structure cyclique surnuméraire à un noyau polycyclique de base est signalé en faisant suivre le qualificatif propre à ladite structure par une lettre minuscule entre crochets indiquant le flanc de fusion sur le noyau de base. Le côté 1,2 de ce dernier est désigné par la lettre italique « *a* » et ainsi de suite. Lorsque la structure à accoler présente diverses possibilités de fusion, on précise au préalable, toujours entre ces mêmes crochets, les numéros des atomes

concernés par l'accolement (en omettant toute position angulaire éventuelle). Un tiret sépare ces chiffres de la (ou des) lettre(s) caractérisant le flanc d'ancrage sur le noyau de base. Le système ainsi fusionné est ensuite reconsidéré dans son ensemble, c'est-à-dire réorienté (s'il le faut) et renuméroté.

### Exemples :

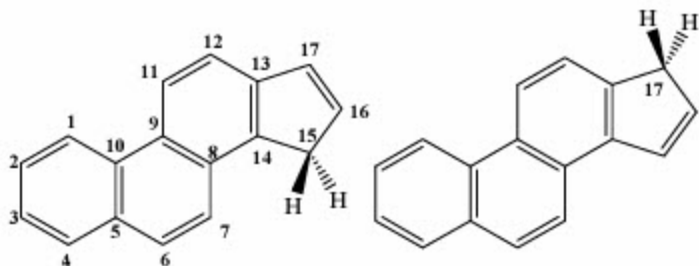


[NB : les lettres caractérisant les flancs évoluent selon l'ordre logique sur le pourtour des cycles et ne sont pas modifiées par le numérotage spécial de l'anthracène.]



Phénanthrène

Après  
réorientation



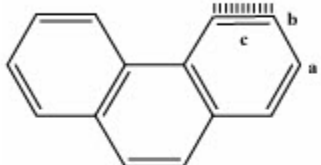
15H-Cyclopenta[a]phénanthrène

17H-Cyclopenta[a]phénanthrène

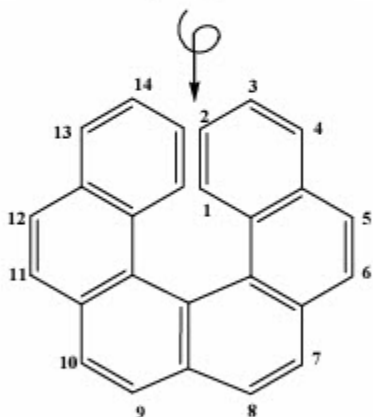
[Pour rappel, cette molécule hexadécahydrogénée est le **gonane**, à savoir le squelette de base des stéroïdes (voir page 32), ce qui explique son numérotage hors norme.]



Phénanthrène



Phénanthrène

Phénanthro[3,4-c]  
phénanthrène  
(Hexahélicène)

[NB : il s'agit d'une molécule qui présente un cas très particulier de chiralité selon que l'hélicité y est droite ou gauche.]

### b) Réactivité du benzène, le chef de file des aromatiques

**Tableau 2.1.** Le benzène, en raison de son caractère aromatique, ne subit pas facilement les réactions d'addition qui sont typiques des systèmes insaturés, telles que l'hydrogénation catalytique et l'oxydation. Par contre, il se laisse classiquement attaquer par des réactifs électrophiles (positifs) qui y substituent en définitive un hydrogène en provoquant son éjection sous forme d'hydron ( $H^+$ ). On assiste donc au total à des réactions de **substitution électrophile** ( $S_E$ ).

Ainsi, il est possible de chlorer ou de bromer le benzène (**halogénéation**, respectivement par  $Cl_2 + AlCl_3$  ou  $Br_2 + FeBr_3$ ).

On peut aussi le nitrer (**nitration**, par  $HNO_3 + H_2SO_4$  concentrés).

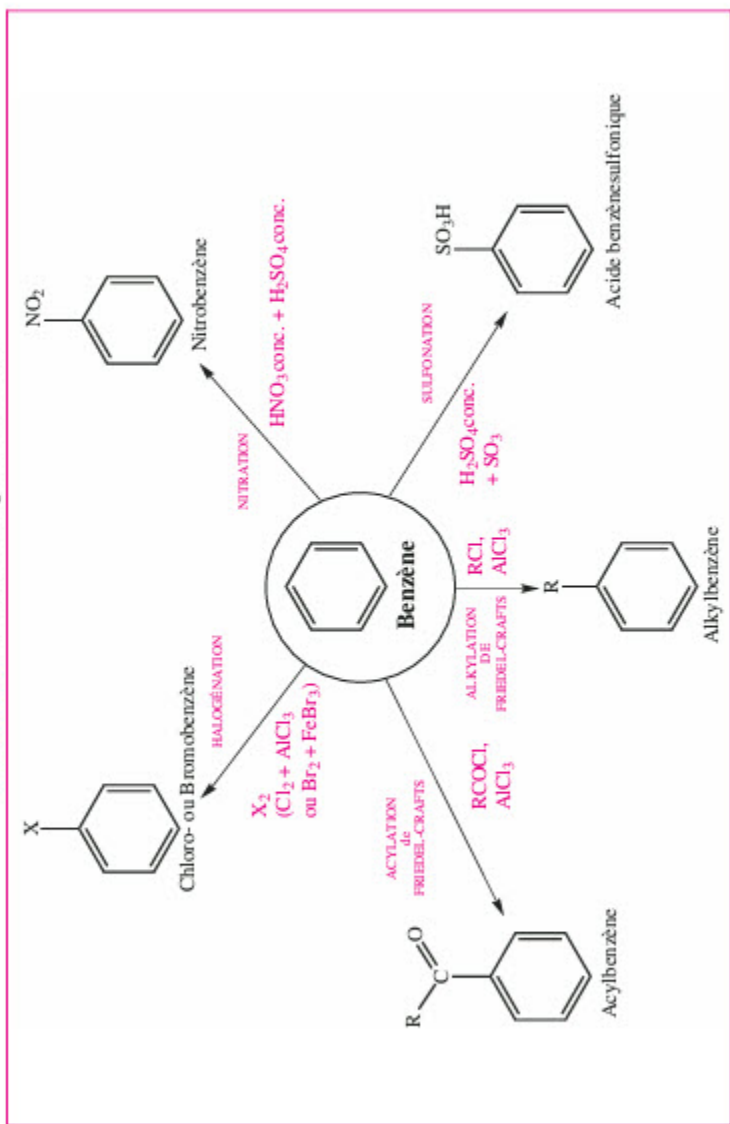
Le benzène se laisse également sulfoner (**sulfonation**, par  $H_2SO_4$  concentré +  $SO_3$ ). Cette réaction de sulfonation est réversible, ce qui est parfois mis à profit pour bloquer transitoirement une position du cycle benzénique ou pour orienter correctement un nouveau substituant.

Enfin, les très importantes **réactions de Friedel-Crafts** permettent de l'alkyler ou de l'acyler (**alkylation** ou **acylation** par, respectivement,  $RCl + AlCl_3$  ou  $RCOCl + AlCl_3$ ).

Le substituant ainsi mis en place aura pour effet, selon sa nature, d'activer ou de désactiver le cycle aromatique vis-à-vis d'une nouvelle substitution électrophile et d'orienter cette attaque, soit en ortho/para, soit en méta.

Lorsqu'un benzène est porteur d'un halogène et de groupes électro-attracteurs en ortho et para, il est exceptionnellement possible de réaliser sur ce cycle une **substitution nucléophile**, aboutissant au remplacement de l'halogène par le nucléophile entrant (cf., par exemple, l'emploi du 2,4-dinitrofluorobenzène, ou **réactif de Sanger**, pour identifier l'acide aminé *N*-terminal d'un peptide).

Enfin, lorsqu'un benzène porte une chaîne aliphatique, celle-ci peut subir une photohalogénéation au même titre que les alcanes. La position benzylique est en outre sensible à l'oxydation par  $KMnO_4$ .

Tableau 2.1 RÉACTIONS DE S<sub>E</sub> SUR LE BENZÈNE.

## Chapitre 3

# Hydrocarbures hétérocycliques

### 3.1 SYSTÈMES HÉTÉROCYCLIQUES FONDAMENTAUX

Les hydrocarbures hétérocycliques sont des composés dont le cycle carboné contient en outre des éléments tels que O, S ou N qualifiés d'hétéroatomes. Leur nomenclature se réfère au composé hydrocarboné analogue auquel on adjoint un préfixe mentionnant la nature – et, si nécessaire, la position – de l'hétéroatome de remplacement :

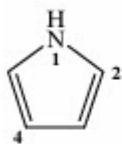
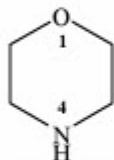
Hétéroatome	Préfixe
O	Oxa-
S	Thia-
N	Aza-

Cette nomenclature, parfois appelée nomenclature en « a », sous-entend un ordre de priorité décroissant selon la séquence « Oxa- > Thia- > Aza- » lorsque plusieurs hétéroatomes différents sont présents.

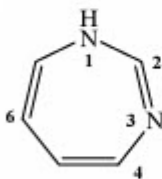
## Exemples :



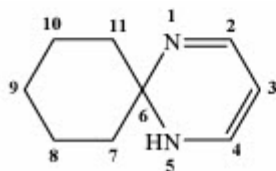
Oxacyclopropane (Oxyde d'éthylène)

1-Azacyclopenta-2,4-diène (1*H*-Pyrrole ; Pyrrole)

1-Oxa-4-azacyclohexane (Morpholine)

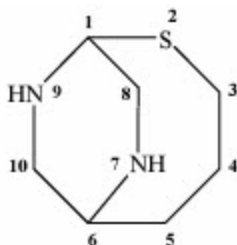


1,3-Diazacyclohepta-2,4,6-triène

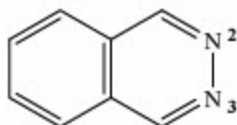


1,5-Diazaspiro[5.5]undéca-1,3-diène





2-Thia-7,9-diazabicyclo[4.2.2]décane



2,3-Diazanaphtalène (Phthalazine)

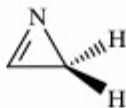
Dans le système de Hantzsch-Widman relatif aux hétéromonocycles, les préfixes de la nomenclature en « a » restent d'application – encore que le « a » final de oxa-, thia-, aza- est éliminé pour des raisons d'euphonie –, mais on ne se réfère plus au composé hydrocarboné parent. En fait, on emploie des suffixes particuliers, en fonction de la taille du cycle, de la présence ou non d'azote et du caractère saturé ou MADONC dudit cycle. Le numérotage commence au niveau de l'hétéroatome ou d'un des hétéroatomes, en l'occurrence celui qui est prioritaire quand un choix se pose. Lorsque l'hétérocycle est *partiellement* hydrogéné, on se réfère au nom du composé MADONC correspondant et on y ajoute des préfixes tels que « Dihydro- », « Tétrahydro- », etc. Enfin, dans certains cas, l'usage de l'hydrogène indiqué « H » s'avère indispensable.

Nombre d'atomes du cycle	Avec Azote		Sans Azote	
	MADONC	Saturé	MADONC	Saturé
3	-irine	-iridine	-irène	-irane
4	-ète	-étidine	-ète	-étane
5	-ole	-olidine	-ole	-olane
6	-ine	-inane	-ine	-ane
7	-épine	-épane	-épine	-épane

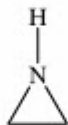
Exemples :



1H-Azirine



2H-Azirine



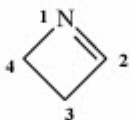
Aziridine



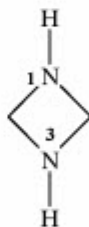
Oxirane (Oxyde d'éthylène)



Azète



3,4-Dihydroazète



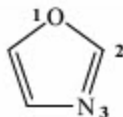
1,3-Diazétidine



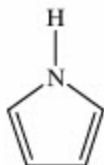
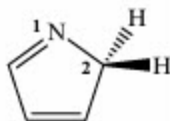
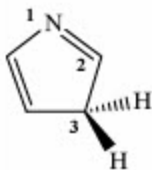
Thiétane



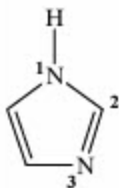
Oxole (Furane)



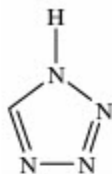
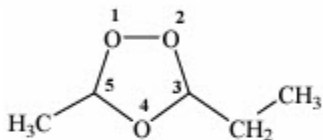
1,3-Oxazole

1H-Azole  
(1H-Pyrrole; Pyrrole)2H-Azole  
(2H-Pyrrole)

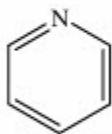
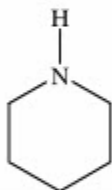
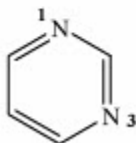
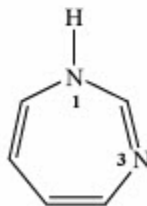
3H-Azole (3H-Pyrrole)



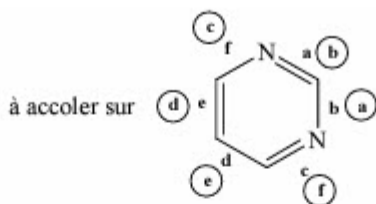
1H-1,3-Diazole (1H-Imidazole; Imidazole)

1*H*-Tétrazole

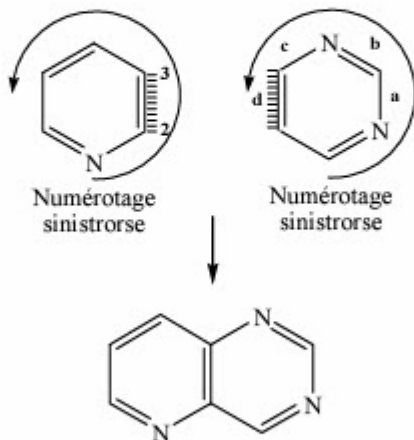
3-Éthyl-5-méthyl-1,2,4-trioxolane (c'est l'ozonide du pent-2-ène)

Azine  
(Pyridine)Hexahydroazine  
(Pipéridine)1,3-Diazine  
(Pyrimidine)1*H*-1,3-Diazépine





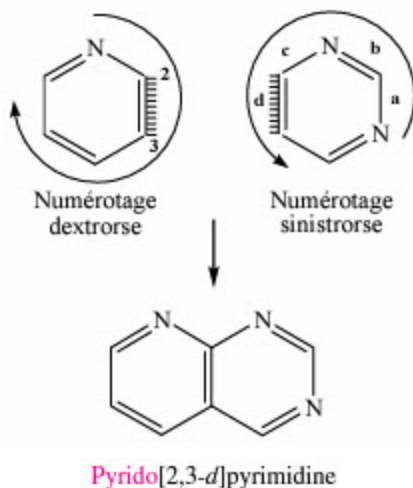
Pour (I), on a :



Pyrido[3,2-*d*]pyrimidine

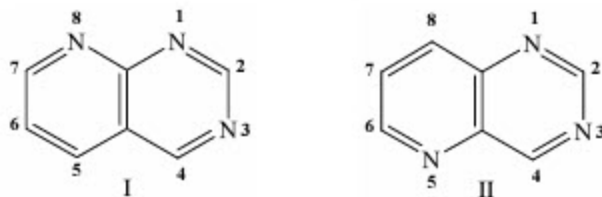
Lorsque les deux cycles qui s'accolent sont numérotés selon des sens identiques (ici sinistrorse–sinistrorse), les nombres caractérisant le cycle ajouté doivent apparaître en ordre *décroissant*.

Pour (II), on a, selon la même démarche :

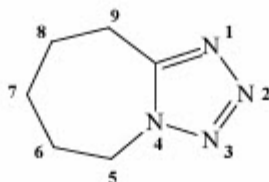


Lorsque les deux cycles sont numérotés selon des sens opposés (ici dextrore–sinistrorse), les nombres caractérisant le cycle ajouté doivent apparaître en ordre *croissant*.

On ne perdra pas de vue que ces deux molécules doivent être reconsidérées dans leur ensemble en vue d'attribuer le numéro définitif qui sied à chacun des divers atomes :

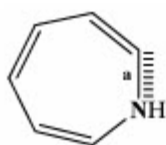


Exemple :

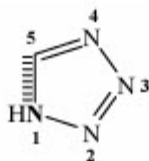


6,7,8,9-Tétrahydro-5H-tétrazolo[5,1-*a*]azépine

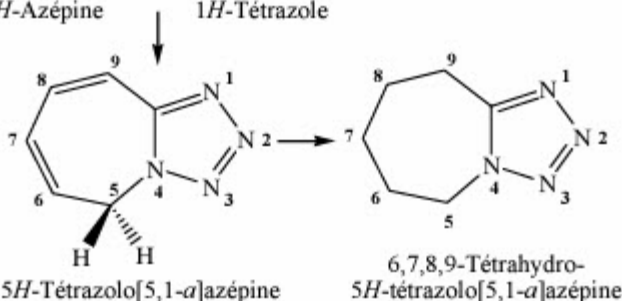
En effet,



1H-Azépine



1H-Tétrazole



5H-Tétrazolo[5,1-*a*]azépine

6,7,8,9-Tétrahydro-5H-tétrazolo[5,1-*a*]azépine

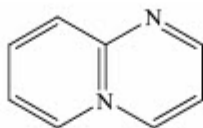
**Attention :**

Lorsqu'une structure résultant d'un accolement présente un hétéroatome qui est commun aux deux cycles, cet atome devra être présent à l'endroit approprié dans *chacun* des deux cycles avant l'accolement. [Dans les deux formules ci-dessus, l'hétéroatome qui sera commun aux deux cycles est présenté en gras (N).]

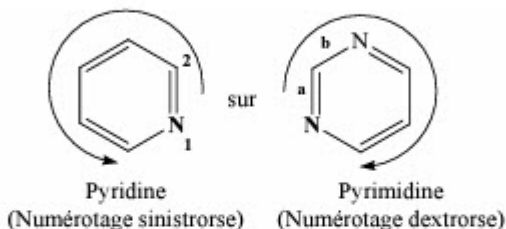


► Autres exemples

**Exemple 1 :**

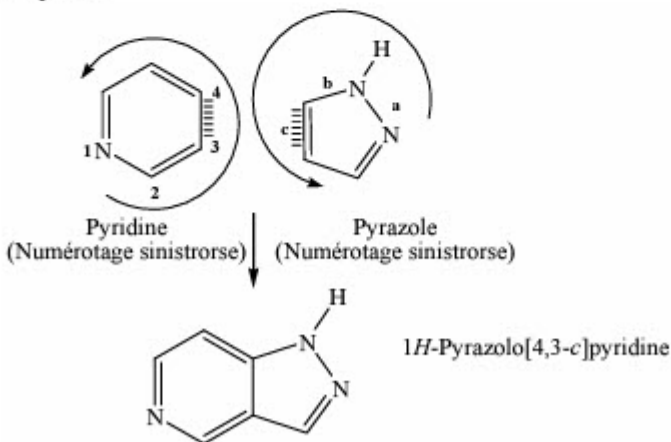


résulte de l'accolement de :

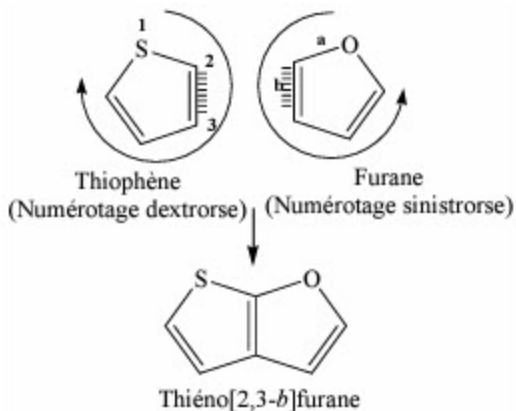


Le composé ainsi obtenu à la suite de l'accolement s'appelle donc :  
« Pyrido[1,2-*a*]pyrimidine ».

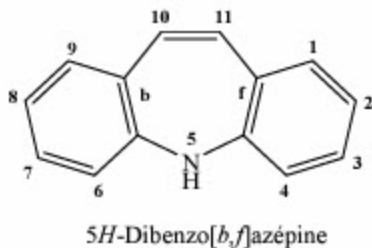
**Exemple 2 :**



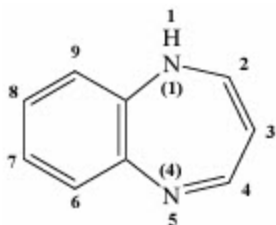
## Exemple 3 :



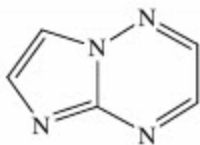
## Exemple 4 :



[NB : les flancs *b* (= 2-3) et *f* (= 6-7), où les cycles benzéniques iront s'accoler, sont caractérisés en fonction du numérotage initial propre au cycle azépine. Le préfixe « 5*H*- » signale qu'un hydrogène surnuméraire est fixé en position 5 sur la formule chimique complète, avec son numérotage définitif.]

**Exemple 5 :**Benzo[*b*]-1*H*-[1,4]-diazépine

[NB : les crochets en avant du mot « diazépine » indiquent qu'on se réfère au numérotage du noyau diazépine isolé. Lorsque la benzodiazépine est reconsidérée dans son ensemble, il s'agit d'une 1*H*-1,5-diazépine.]

**Exemple 6 :**Imidazo-[1,2-*b*]-[1,2,4]triazine



## Chapitre 4

---

# Dérivés fonctionnels des hydrocarbures

Des groupes d'atomes particuliers sont souvent greffés sur les infrastructures carbonées, conférant alors aux molécules qui en résultent des propriétés réactionnelles particulières. Ces substituants remarquables sont appelés des **groupes fonctionnels**. Lorsqu'une seule fonction chimique est présente au sein d'une molécule organique, celle-ci est désignée à l'aide d'un suffixe (parfois d'un préfixe), lequel est précédé, si besoin est, par un indice de position. Dans le cas d'un dérivé polyfonctionnel, seule la fonction prioritaire est nommée par un suffixe, les autres l'étant sous forme de préfixes et annoncées selon la logique alphabétique.

Exemples de fonctions par ordre décroissant de priorité	Formule de l'entité fonctionnelle	Préfixe	Suffixe
Acide carboxylique	$-(C)OOH$ $-COOH$	Carboxy-	Acide ...oïque Acide ...carboxylique
Acide sulfonique	$-SO_3H$	Sulfo-	Acide ...sulfonique
Ester	$-(C)OOR$ $-COOR$	R-oxycarbonyl-	...oate de R ...carboxylate de R
Halogénure d'acide carboxylique	$-COX$ X = F, Cl, Br, I	Halogénocarbonyl-	Halogénure de ...oyle
Amide	$-(C)ONH_2$ $-CONH_2$	Carbamoyl-	-amide -carboxamide
Nitrile	$-(C)N$ $-CN$	Cyano-	-nitrile -carbonitrile
Aldéhyde	$-(C)HO$	Oxo- Formyl-	-al -carbaldéhyde
Cétone	$-CO-$	Oxo-	-one
Alcool, phénol	$-OH$	Hydroxy-	-ol
Thioalcool, thiophénol	$-SH$	Sulfanyl- (Mercapto-)	-thiol
Amine	$-NH_2$	Amino	-amine
Imine	$=NH$	Imino-	-imine

## 4.1 FONCTIONS DÉSIGNÉES PRÉFÉRENTIELLEMENT PAR UN SUFFIXE

### 4.1.1 Acides carboxyliques

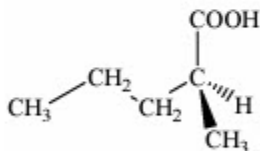
#### a) Nomenclature

Lorsque, au niveau d'une chaîne carbonée acyclique, un (ou deux) méthyle(s) est (sont) remplacé(s) par  $-\text{COOH}$ , on nomme cette chaîne en tant qu'**acide** et on en termine le nom par la désinence « **-oïque** » ou « **-dioïque** ». Le carbone carboxylique est, en pareil cas, le numéro 1 qui n'est jamais mentionné. De nombreux acides carboxyliques ont toutefois reçu des appellations que l'on rencontre encore couramment dans la littérature. Celles-ci figurent ci-après à la suite du nom officiel.

#### Exemples :

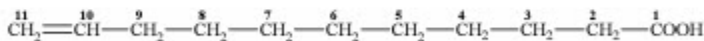
$\text{HCOOH}$  Acide méthanoïque (Acide formique)

$\text{CH}_3\text{COOH}$  Acide éthanoïque (Acide acétique)



Acide (*S*)-2-méthylpentanoïque

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  Acide propénoïque (Acide acrylique)



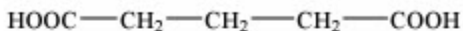
Acide undéc-10-énoïque (Acide undécylénique, un antifongique)

$\text{HOOC}-\text{COOH}$  Acide éthanedioïque (Acide oxalique)

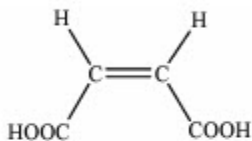
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$   
Acide propanedioïque (Acide malonique)



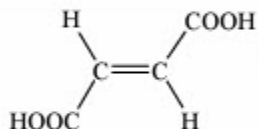
Acide butanedioïque (Acide succinique)



Acide pentanedioïque (Acide glutarique)



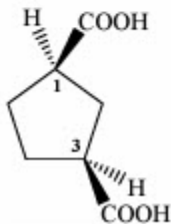
Acide *cis*-butènedioïque (Acide maléique)



Acide *trans*-butènedioïque (Acide fumarique)

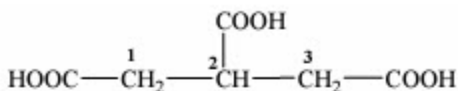
Lorsque trois (ou plus de trois) fonctions  $-\text{COOH}$  sont présentes ou lorsqu'un tel groupe est fixé à un cycle, on emploie le suffixe « **-carboxylique** » en considérant que pareille entité carbonée est fixée en extra sur le substrat.

*Exemples :*



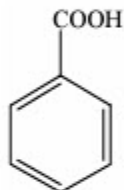
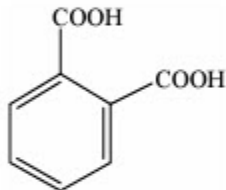
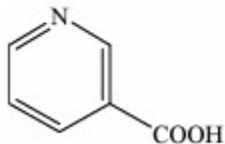
Acide *cis*-cyclopentane-1,3-dicarboxylique





Acide propane-1,2,3-tricarboxylique

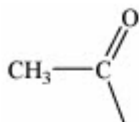
(NB : Le -COOH médian pouvant être désigné par le préfixe « carboxy- », cette molécule peut aussi se nommer « Acide 3-carboxypentanedioïque ».)

Acide benzènecarboxylique  
(Acide benzoïque)Acide benzène-1,2-dicarboxylique  
(Acide phtalique)

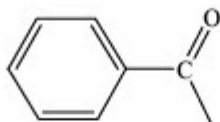
Acide pyridine-3-carboxylique (Acide nicotinique)

Le nom de l'entité « acyle » résultant de l'enlèvement d'un hydroxyle à partir d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le suffixe « -oïque » ou « -carboxylique » par, respectivement, « -oyle » ou « -carbonyle » (cf. infra les halogénures d'acides).

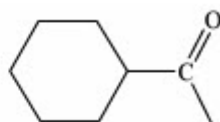
Exemples :



Éthanoyle  
(Acétyle)



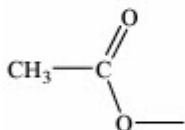
Benzènecarbonyle  
(Benzoyle)



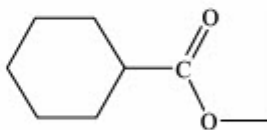
Cyclohexanecarbonyle

De même, le nom du groupe « acyloxy- » obtenu par enlèvement de l'hydrogène d'un acide carboxylique est construit en remplaçant le suffixe « -oïque » ou « -carboxylique » par, respectivement, « **-oyloxy** » ou « **-carbonyloxy** » (cf. infra les esters).

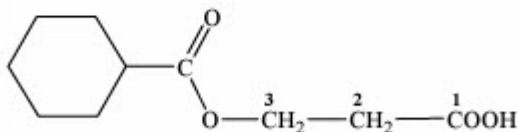
Exemples :



Éthanoyloxy (Acétyloxy)



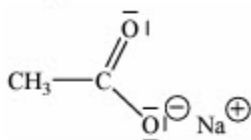
Cyclohexanecarbonyloxy



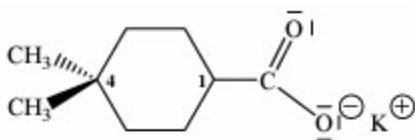
Acide 3-(cyclohexane**carbonyloxy**)propanoïque

Enfin, pour désigner les sels des acides carboxyliques, on remplace le suffixe « -oïque » par « **-oate de ...** » ou « -carboxylique » par « **-carboxylate de ...** », suivi du nom du métal ad hoc.

Exemples :



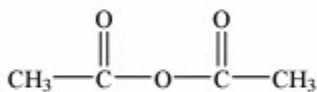
Éthanoate de sodium  
(Acétate de sodium)



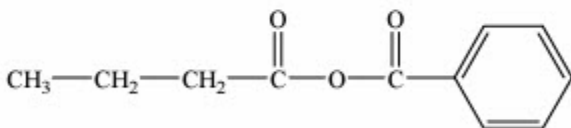
4,4-Diméthylcyclohexanecarboxylate  
de potassium

[NB : issus de la condensation de deux molécules d'acides carboxyliques ( $R\text{-COOH} + \text{HOOC-R}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + R\text{-CO-O-CO-R}'$ ), les *anhydrides* sont nommés en faisant suivre le mot « anhydride » du qualificatif du ou des acides (selon que  $R = R'$  ou que  $R \neq R'$ ) dont ils proviennent.]

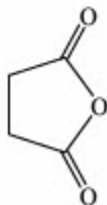
Exemples :



Anhydride éthanoïque (Anhydride acétique)



Anhydride benzoïque-butyrique



Anhydride butanedioïque  
(Anhydride succinique)

## b) Réactivité

**Tableau 4.1.** Avec un  $pK_a$  de l'ordre de 5, les acides carboxyliques sont des acides faibles, capables de céder un hydron ( $H^+$ ) à un accepteur potentiel (**réaction acide-base**). Toutefois, la présence, à proximité de la fonction carboxyle, de substituants électroattracteurs (ou électrodonneurs) par effet inductif peut modifier assez considérablement l'acidité dans le sens d'une exaltation (ou d'une atténuation).

Le carbone carbonyle des acides carboxyliques peut subir une addition nucléophile, ce qui aboutit à un **intermédiaire tétraédrique** duquel s'éjectera un groupe sortant. Cette séquence **addition-élimination** correspond donc, globalement, à une substitution, laquelle est toutefois peu efficace avec les acides carboxyliques proprement dits. En effet, le nucléophile attaquant, en raison du caractère basique qui lui est associé, se fait hydronner par l'acide carboxylique (réaction acide-base), devenant ainsi une espèce désactivée. Par ailleurs, le groupe hydroxyle des acides carboxyliques est un mauvais groupe sortant.

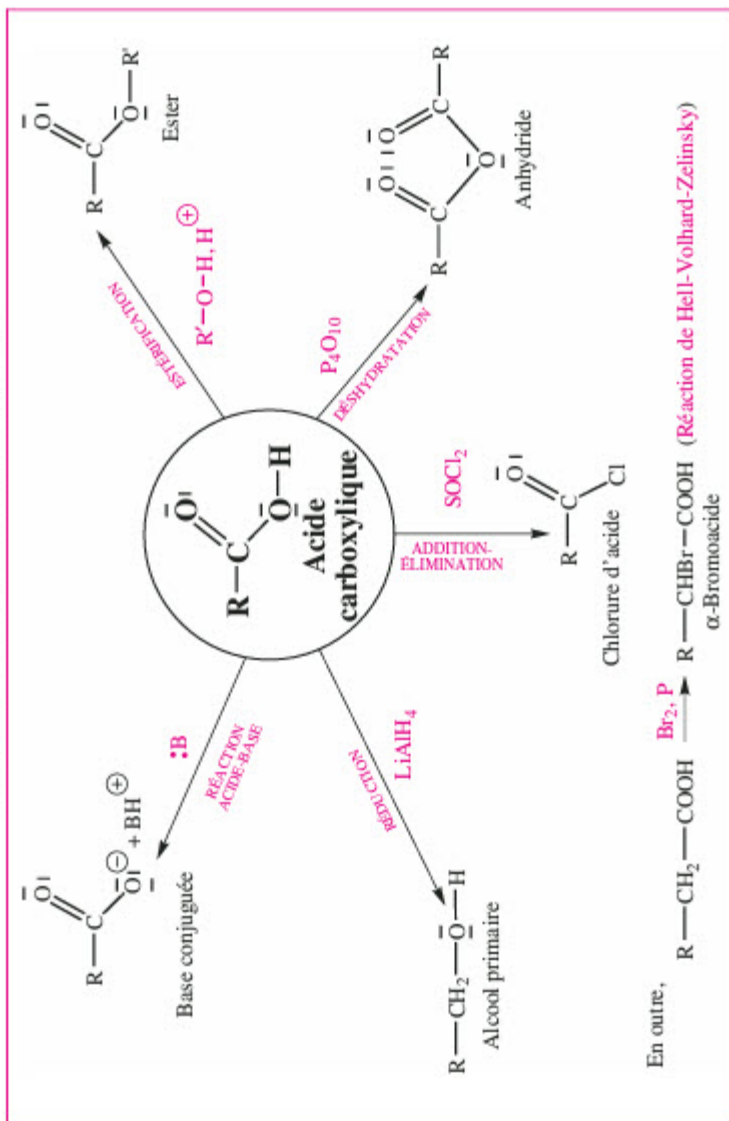
En pratique, seule l'attaque d'un acide carboxylique par un alcool (**estérification** de Fischer) est réalisable avec quelque efficacité, pour autant qu'on opère sous catalyse acide et qu'on écarte continuellement un des produits du milieu réactionnel (**Principe de Le Chatelier**).

Les autres réactions de substitution par addition-élimination sont préférentiellement effectuées avec des **dérivés des acides carboxyliques** (chlorures d'acide, anhydrides etc.), lesquels sont obtenus par un traitement approprié dudit acide [par  $SOCl_2$  (**addition-élimination**),  $P_4O_{10}$  (agent de **déshydratation**) etc.].

Par ailleurs, les acides carboxyliques peuvent être bromés au niveau de leur carbone en  $\alpha$  sous l'action du brome en présence de phosphore (**réaction de Hell-Volhard-Zelinsky**).

Enfin, il est possible de **réduire** les acides carboxyliques jusqu'au stade d'alcool primaire par  $LiAlH_4$ .

Tableau 4.1 RÉACTIVITÉ DES ACIDES CARBOXYLIQUES.



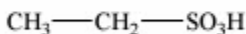
[NB : les réactions des anhydrides carboxyliques avec les nucléophiles sont tout à fait similaires à celles des halogénures d'alcanoyle (voir cette fonction). Le groupe sortant est, cette fois, un ion carboxylate plutôt qu'un halogénure. Les anhydrides servent classiquement à acyler les amines, les alcools et autres phénols. C'est ainsi, par exemple, que, sous l'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, la morphine est diacétylée en héroïne.]

### 4.1.2 Acides sulfoniques

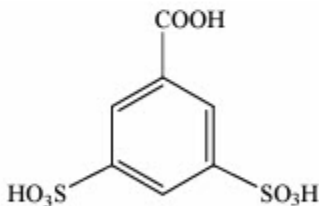
Les acides sulfoniques sont caractérisés par la présence d'un groupe fonctionnel  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Pour nommer ces acides ( $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ ), on ajoute au nom du squelette moléculaire le suffixe « **-sulfonique** ». Si la fonction  $-\text{SO}_3\text{H}$  cède la priorité à un autre groupe fonctionnel, on la désigne par le préfixe « **Sulfo-** ».

*Exemples :*



Acide éthanesulfonique



Acide 3,5-disulfobenzène-1-carboxylique  
(Acide 3,5-disulfobenzoïque)

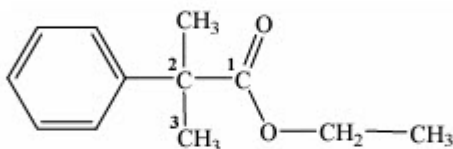
[NB : la fonction  $\text{SO}_3\text{H}$  d'un cycle benzénique peut être convertie en HO à la suite d'un traitement par NaOH, bref il est possible de transformer un acide benzènesulfonique en un phénol par fusion alcaline.]

### 4.1.3 Esters

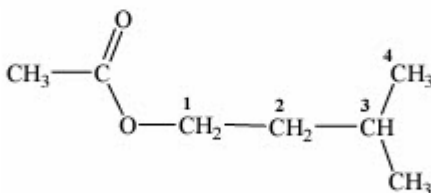
#### a) Nomenclature

Produits de condensation entre un acide et un alcool, les esters ( $R-COOR'$ ) sont nommés, par analogie avec les sels, à l'aide de la désinence « **-oate de R'** » ou « **-carboxylate de R'** », R' étant le groupe hydrocarboné propre à l'alcool. Si l'usage d'un préfixe s'impose, on choisira ce qui sied en fonction de chaque situation particulière, à savoir « **R'-oxycarbonyl-** », « **R'-oyloxy-** » ou encore « **R-carbonyloxy-** ».

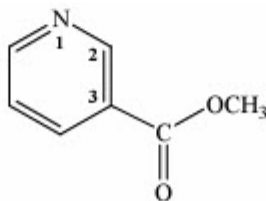
*Exemples :*



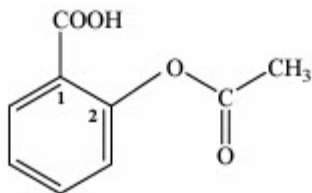
2-Méthyl-2-phénylpropanoate d'éthyle



Éthanoate de 3-méthylbutyle (Acétate d'isoamyle, acétate d'isopentyle)



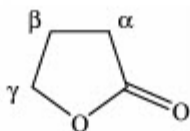
3-(Méthoxycarbonyl)pyridine



Acide 2-(éthanoxy)benzène-carboxylique  
 [Acide 2-(acétyloxy)benzoïque, acide acétylsalicylique, aspirine,  
 l'analgésique et antipyrétique mondialement connu]

[NB : les esters cycliques ou **lactones** sont nommés en tant qu'hétérocycles.]

**Exemple :**



Tétrahydrofuran-2-one (Pour le suffixe « -one », cf. infra les cétones)  
 [γ-Butyrolactone]



## b) Réactivité

**Tableau 4.2.** Les esters subissent des substitutions nucléophiles via un processus d'**addition-élimination** au même titre que les autres dérivés des acides carboxyliques mais selon une réactivité moindre par rapport aux halogénures d'alcanoyle et aux anhydrides carboxyliques. Ainsi, ils se laissent **hydrolyser** en acides carboxyliques réversiblement (sous **catalyse acide**) ou irréversiblement – **saponification** – (sous **catalyse basique**).

Traités par un alcool (notamment tertiaire), ils fournissent un ester de cet alcool à la suite d'une **transestérification**.

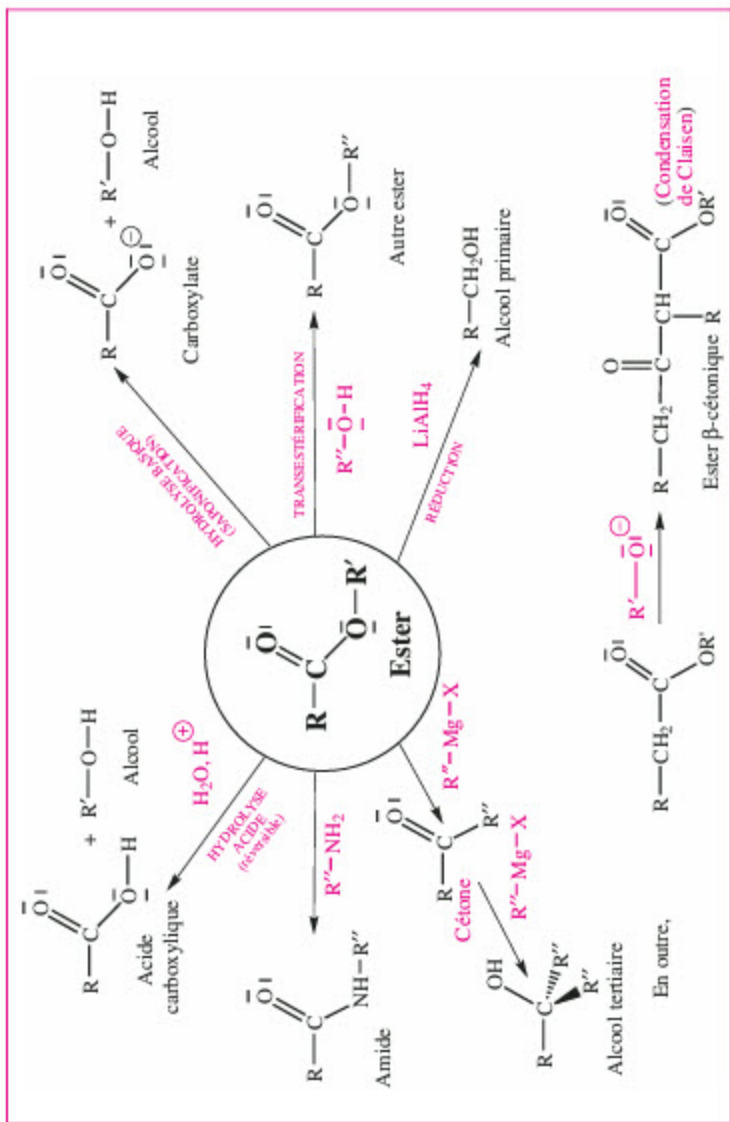
Les amines ( $R''-NH_2$ ) transforment les esters en amides.

Un réactif de Grignard ( $R''-Mg-X$ ) convertit transitoirement un ester en cétone, laquelle réagit avec un nouvel équivalent d'organomagnésien pour aboutir en définitive à un alcool tertiaire.

Quant à la **réduction** des esters par les hydrures, elle aboutit à des alcools primaires en transitant par un aldéhyde.

Enfin, en présence d'alcoolate, les esters pourvus d'hydrogène en  $\alpha$  réalisent une **condensation de Claisen**, ce qui fournit un ester  $\beta$ -cétonique.

Tableau 4.2 RÉACTIVITÉ DES ESTERS.

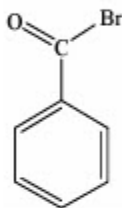


### 4.1.4 Halogénures d'acide

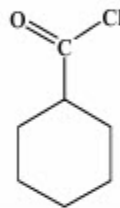
#### a) Nomenclature

Ces composés répondent à la formule générale  $R-COX$ , où X est un halogène. On les caractérise en faisant suivre le nom de l'halogénure (**Fluorure, Chlorure, Bromure ou Iodure**) de celui qui correspond à l'acide parental, avec la désinence appropriée, à savoir « **-oyle** » ou « **-carbonyle** » pour les halogénures d'acides carboxyliques et « **-sulfonyle** » pour les halogénures d'acides sulfoniques.

*Exemples :*



Bromure de benzoyle



Chlorure de cyclohexanecarbonyle

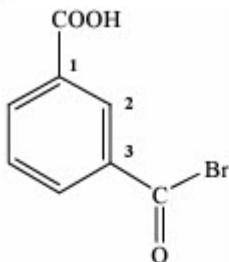


Chlorure de (4-méthylbenzènesulfonyle)

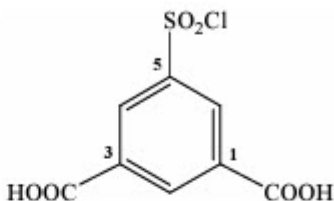
[Chlorure de *p*-toluènesulfonyle, chlorure de tosyl TsCl]

Lorsque la fonction halogénure d'acide cède la priorité à une autre, il faut alors la désigner par le préfixe « **halogénocarbonyl-** » ou « **halogénosulfonyl-** ».

Exemples :



Acide 3-(bromocarbonyl)-  
benzène-carboxylique  
[Acide 3-(bromocarbonyl)benzoïque]



Acide 5-(chlorosulfonyl)-  
benzène-1,3-dicarboxylique

### b) Réactivité

**Tableau 4.3.** Les halogénures d'acide sont très réactifs et subissent des réactions d'**addition-élimination** au cours desquelles les nucléophiles provoquent l'éjection du bon groupe sortant qu'est l'halogène. En particulier, l'eau les **hydrolyse** immédiatement en acides carboxyliques.

Par ailleurs, les alcools les transforment quantitativement en esters (**estérification**).

Les amines ( $R'-NH_2$ ) en font des amides.

Les carboxylates ( $R'-COO^-$ ) permettent d'obtenir des anhydrides carboxyliques mixtes.

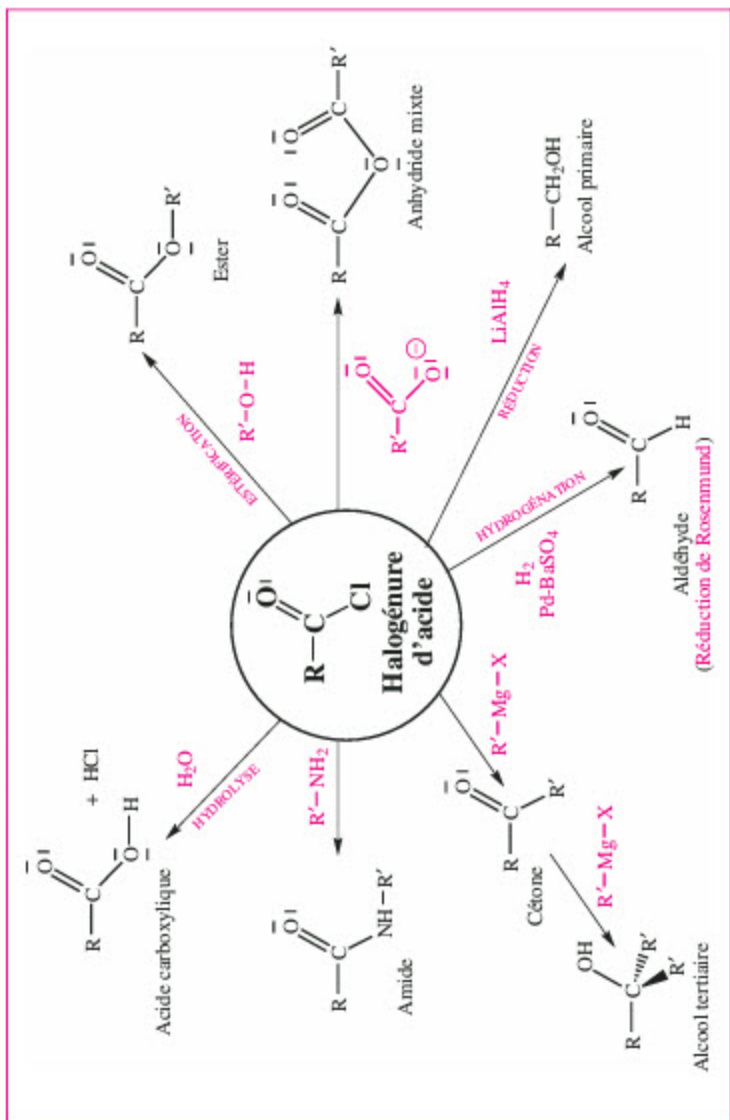
Les réactifs organométalliques ( $R'-Mg-X$ ) fournissent un alcool tertiaire en transitant par une cétone.

Les hydrures aboutissent à la formation d'un alcool primaire à la suite d'une **réduction**.

Enfin, l'**hydrogénation** en présence d'un catalyseur empoisonné (Pd-BaSO<sub>4</sub>) permet de convertir les halogénures d'alcanoyle en aldéhydes (**réduction de Rosenmund**).

[NB : Le chlorure de benzènesulfonyle est le réactif qui intervient dans le **test de Hinsberg** visant à faire la distinction entre les amines primaires, secondaires et tertiaires.]

Tableau 4.3 RÉACTIVITÉ DES HALOGÉNURÉS D'ACIDE.

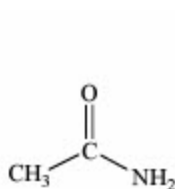


### 4.1.5 Amides

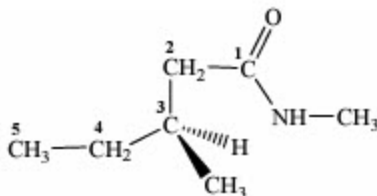
#### a) Nomenclature

Lorsqu'on remplace le groupe hydroxyle d'un acide carboxylique ou sulfonique par une fonction  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  ou  $-\text{NRR}'$  (cf. infra), on obtient, respectivement, un amide primaire, un amide primaire *N*-alkylé ou un amide *N,N*-dialkylé. Pour leur nomenclature, on remplace, dans l'appellation de l'acide correspondant, le suffixe « -oïque », « -carboxylique » ou « -sulfonique » par « -amide », « -carboxamide » ou « -sulfonamide », tout en supprimant le mot acide. Le(s) substituant(s) éventuel(s) sur l'atome d'azote est (sont) nommé(s) en tant que tel(s) et précédé(s) de la lettre *N*- (ou des lettres *N,N*-). Lorsque la fonction amide n'est pas la fonction principale, on la désigne par le préfixe « **carbamoyl-** » ( $\text{H}_2\text{NCO}-$ ) ou « **sulfamoyl-** » ( $\text{H}_2\text{NSO}_2-$ ). Parfois, il s'avère nécessaire de recourir à des termes plus complexes du type « **alkoylamino-** » ( $\text{RCONH}-$ ) ou « **alkylsulfonylamino-** » ( $\text{RSO}_2\text{NH}-$ ) etc.

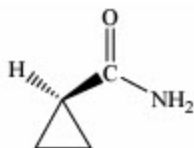
Exemples :



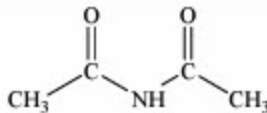
Éthanamide (Acétamide)



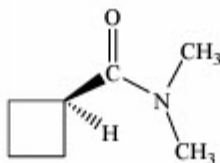
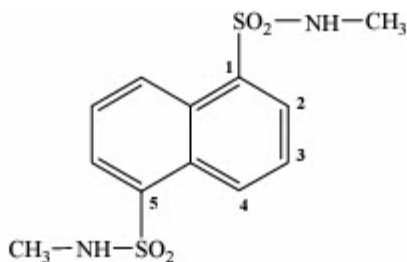
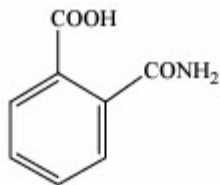
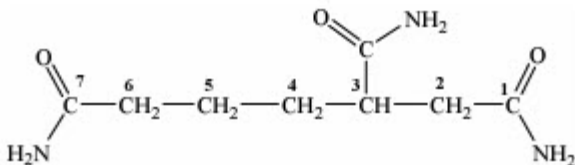
(*S*)-*N*,3-Diméthylpentanamide

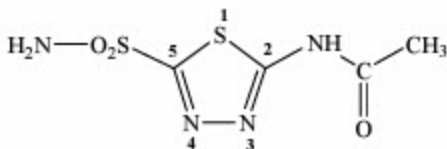


Cyclopropanecarboxamide

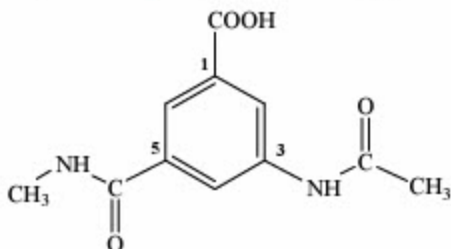


*N*-Éthanoyléthanamide  
(*N*-Acétylacétamide)

*N,N*-Diméthylcyclobutane**carboxamide***N,N'*-Diméthylnaphtalène-1,5-**disulfonamide**Acide 2-**carbamoyl**benzène-carboxylique  
(Acide 2-**carbamoyl**benzoïque)3-(**Carbamoyl**)heptane**diamide**



N-(5-Sulfamoyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)éthanamide



Acide 3-(acétylamino)-5-[(méthylamino)carbonyl]benzoïque

[NB : les amides cycliques ou **lactames** sont nommés en tant qu'hétérocycles.]

### b) Réactivité

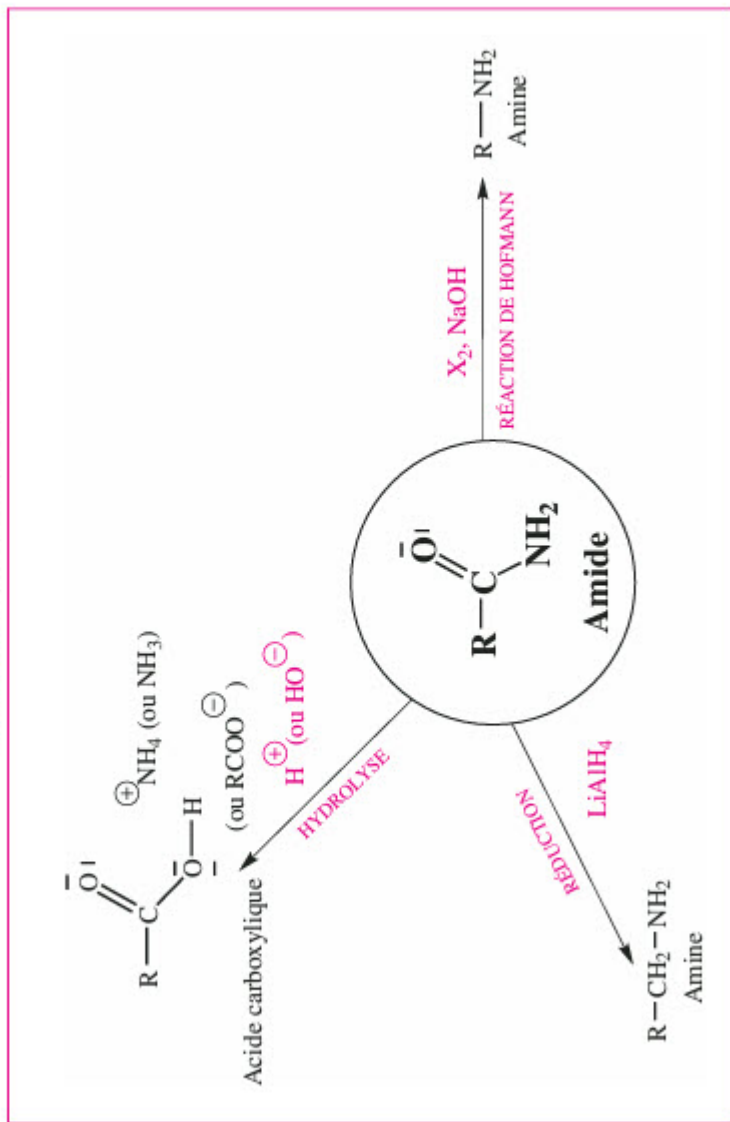
**Tableau 4.4.** Parmi tous les dérivés des acides carboxyliques, ce sont les amides qui sont les moins sensibles à l'attaque nucléophile. Ainsi, l'**hydrolyse** des amides exige un chauffage énergique en milieu fortement acide ou basique.

Contrairement aux réactions de **réduction** des autres dérivés des acides carboxyliques avec l'hydrure de lithium aluminium, le même traitement des amides n'aboutit pas à des alcools mais plutôt à des amines.

La délocalisation de la paire électronique libre de l'azote avec le doublet  $\pi$  du groupe carbonyle rend les amides moins basiques que les amines. Par contre, l'arrachement par une base d'un des hydrogènes portés par l'azote de  $\text{RCONH}_2$  est possible (le  $\text{p}K_a$  est de l'ordre de 22), ce qui fournit un ion amidate. Celui-ci peut notamment subir une halogénéation particulière qui aboutit finalement à l'expulsion du groupe carbonyle, générant ainsi une amine primaire avec une chaîne amputée d'un carbone (**réaction de Hofmann**).



Tableau 4.4 RÉACTIVITÉ DES AMIDES.

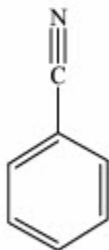
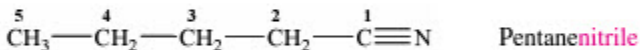


### 4.1.6 Nitriles

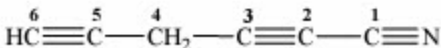
#### a) Nomenclature

Les nitriles ( $R-C \equiv N$ ) sont considérés comme des dérivés des acides carboxyliques, notamment parce que le carbone nitrilique est au même étage d'oxydation que le carbone carboxylique et que ceux-ci régénèrent lesdits acides correspondants par hydrolyse. De ce fait, dans le nom qualifiant l'acide à même nombre de carbones, on remplace la terminaison « -oïque » ou « -carboxylique » par, respectivement, « **-nitrile** » (parfois précédé d'un « o » ou « e » pour l'euphonie) ou « **-carbonitrile** ». Le préfixe « **Cyano-** » doit être employé en présence de molécules polyfonctionnelles dans lesquelles d'autres fonctions sont prioritaires.

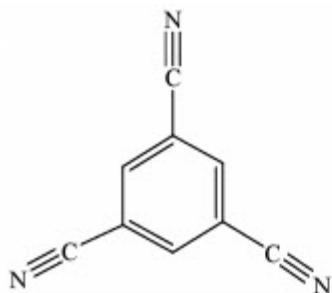
*Exemples :*



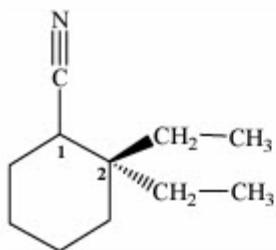
Benzonitrile



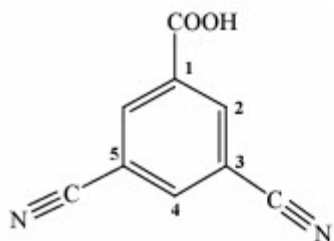
Hexa-2,5-diyne nitrile



Benzène-1,3,5-tricarbonitrile



2,2-Diéthylcyclohexanecarbonitrile



Acide 3,5-dicyanobenzoïque

### b) Réactivité

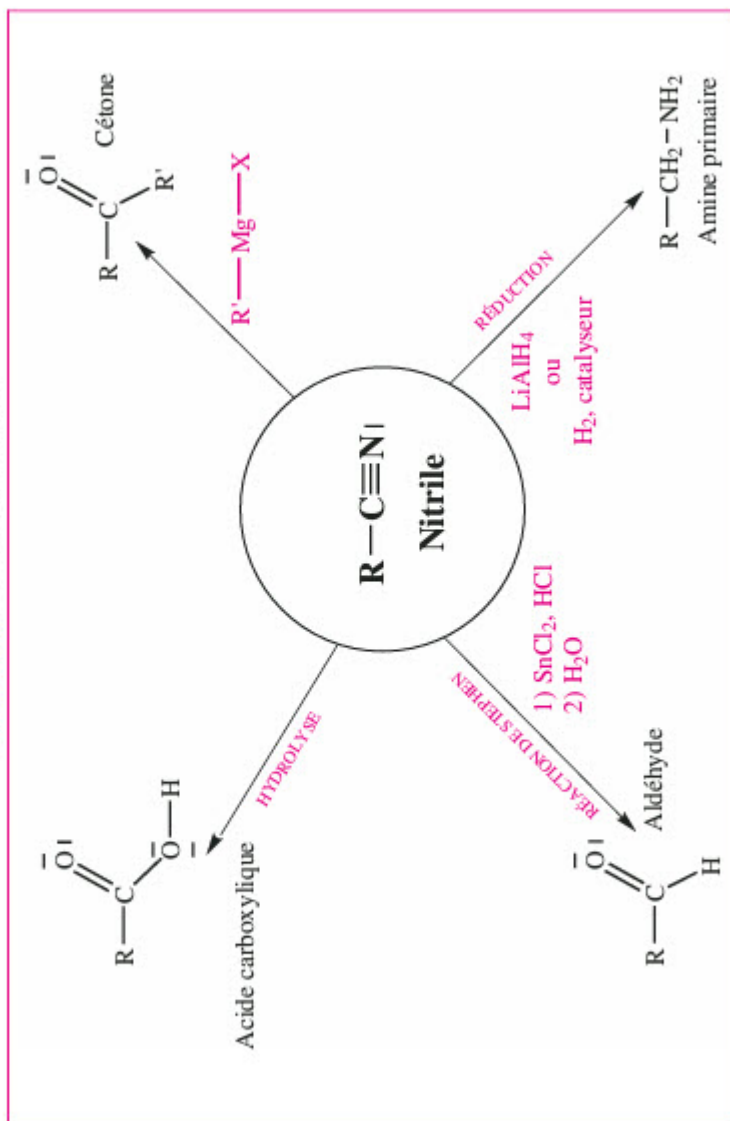
**Tableau 4.5.** Les nitriles sont considérés comme des dérivés des acides carboxyliques parce que le carbone nitrilique est au même **étage d'oxydation** que le carbone carboxylique et parce que les nitriles peuvent être transformés par l'eau – via des amides – en acides carboxyliques. Cette **hydrolyse** ne se fait toutefois qu'en présence d'acides ou de bases concentrés et à des températures élevées.

Les réactifs de Grignard ( $R'-Mg-X$ ) attaquent les nitriles et fournissent des cétones via des imines.

La **réduction** des nitriles par hydrogénation catalytique ou par ajout d'hydruure de lithium aluminium aboutit à des amines primaires.

Enfin, lorsqu'un nitrile est traité par du chlorure stanneux en présence de HCl, il se transforme en définitive en aldéhyde à la suite de l'hydrolyse d'un sel d'imine intermédiaire (**réaction de Stephen**).

Tableau 4.5 RÉACTIVITÉ DES NITRILES.

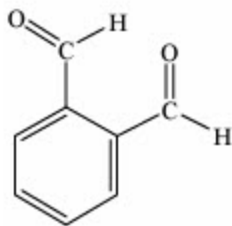
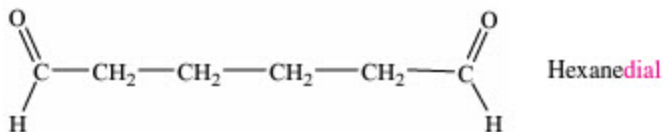
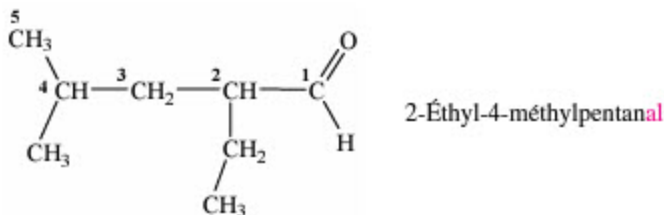


### 4.1.7 Aldéhydes

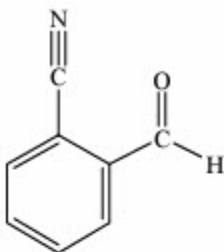
#### a) Nomenclature

Les aldéhydes (RCHO) – où au moins un atome d'hydrogène est lié à la fonction carbonyle – sont nommés d'après l'appellation des acides qu'ils engendrent par oxydation. Le suffixe « -oïque » ou « -carboxylique » de ceux-ci devient, pour les aldéhydes, « -al » ou « -carbaldéhyde ». Lorsque la fonction aldéhyde doit être signalée par un préfixe, on la désigne par « **Oxo-** » ou « **Formyl-** ».

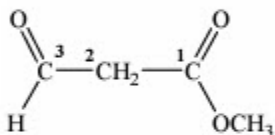
#### Exemples :



Benzène-1,2-dicarbaldéhyde



2-Formylbenzonitrile



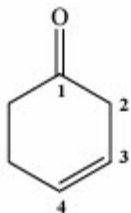
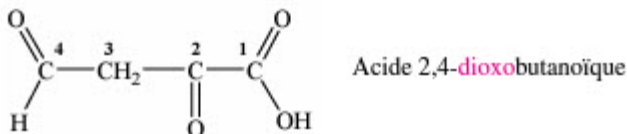
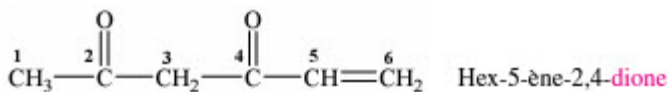
3-Oxopropanoate de méthyle

### 4.1.8 Cétones

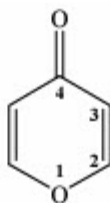
#### a) Nomenclature

Les cétones (RCOR') – où la fonction carbonyle est liée à deux entités hydrocarbonées – sont désignées par le suffixe « **-one** ». Si la fonction cétone cède sa priorité vis-à-vis d'une autre fonction, on la renseigne à l'aide du préfixe « **Oxo-** ».

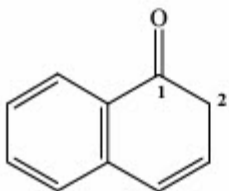
*Exemples :*



Cyclohex-3-én-1-one

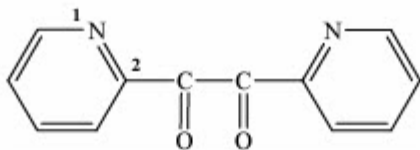


4H-Pyran-4-one

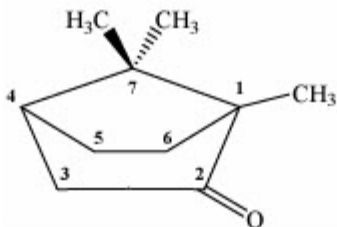


1,2-Dihydronaphtalén-1-one





Di(pyridin-2-yl)éthane-1,2-dione



1,7,7-Triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one (Camphre)

### b) Réactivité des composés carbonylés

**Tableau 4.6.** La liaison  $\pi$  du groupe carbonyle est sensible à l'hydrogénation catalytique, ce qui fournit, à la suite d'une **réduction**, des alcools primaires ou secondaires selon que l'on parte d'un aldéhyde ou d'une cétone. Par ailleurs, le caractère positif du carbone carbonyle rend cet atome vulnérable vis-à-vis de l'attaque par des nucléophiles. Ainsi, l'**addition nucléophile** d'un hydrure (en provenance de  $\text{LiAlH}_4$ ) aboutit, en définitive, aux mêmes alcools que lors de l'hydrogénation.

L'ajout de réactifs de Grignard ( $\text{R}''\text{-Mg-X}$ ) permet de synthétiser des alcools primaires (avec le méthanal), des alcools secondaires (avec les aldéhydes homologues) et des alcools tertiaires (avec les cétones).

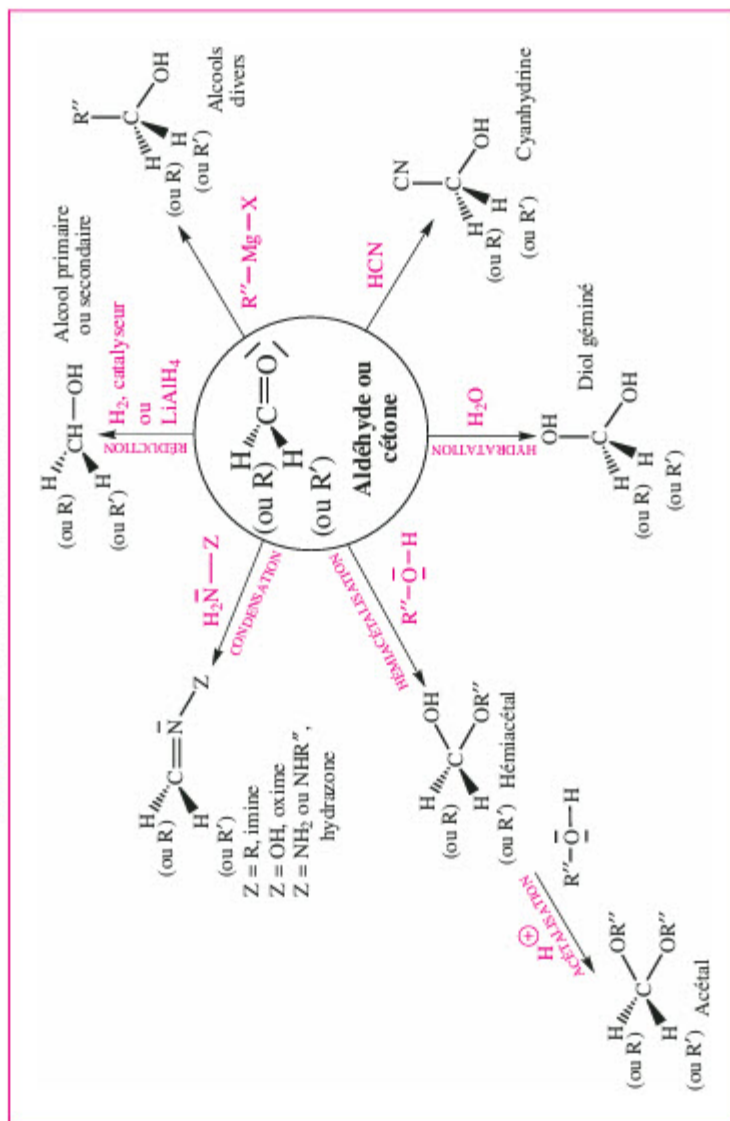
Une autre manière d'attacher un nucléophile carboné à un composé carbonylé est de le traiter par du cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ), ce qui en fera une cyanhydrine offrant l'avantage de pouvoir être davantage fonctionnalisée.

L'addition d'eau (**hydratation**), sous catalyse acide ou basique, fournit des diols géminés selon un processus réversible.

L'addition d'alcools aboutit à des **hémiacétals**. Si le milieu est acide, une nouvelle attaque par une deuxième molécule d'alcool conduit aux **acétals**, lesquels sont souvent mis à profit en tant que **groupes protecteurs**.

L'ammoniac et ses dérivés donnent lieu à des réactions de **condensation** (formation d'imines, d'oximes, d'hydrazones, etc. qui, du fait qu'ils cristallisent aisément et présentent des points de fusion nets, sont très utiles lors de l'identification des composés carbonylés).

Tableau 4.6 RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS CARBONYLÉS.

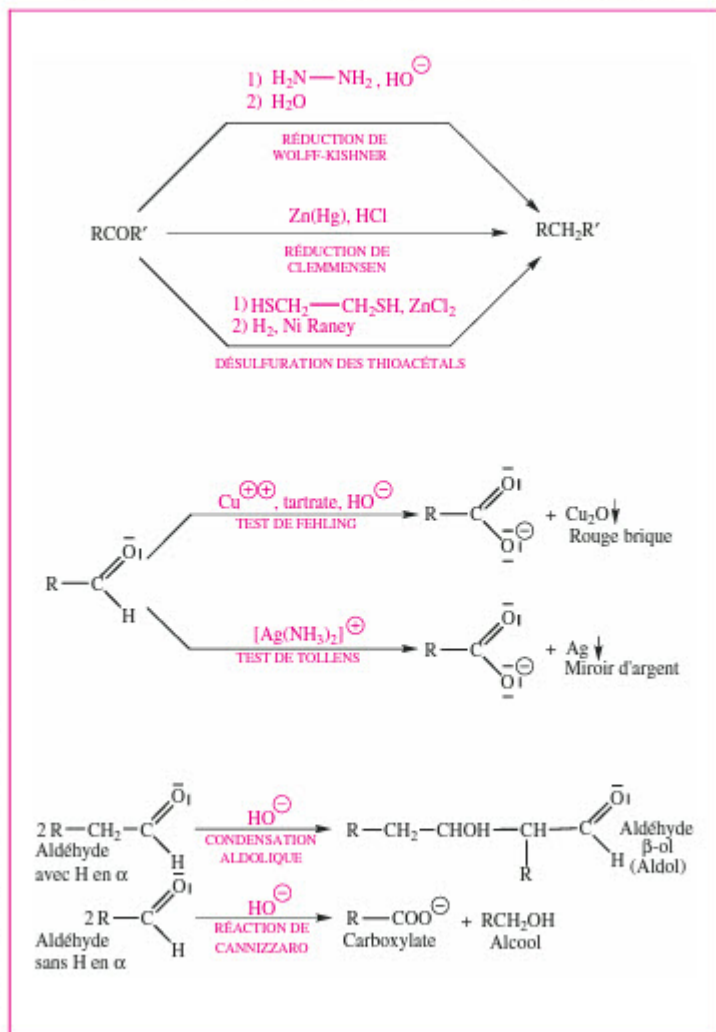


**Tableau 4.7.** Par ailleurs, quand on chauffe l'hydrazone d'un composé carbonylé en présence d'une base, on réalise une désoxygénation, c'est-à-dire que le groupe carbonyle est converti en un méthylène (**réduction de Wolff-Kishner**). Le même résultat est possible grâce à la **réduction de Clemmensen** (amalgame de zinc, HCl) ou par **désulfuration des thioacétals** ( $H_2$ , **nickel Raney**).

À l'inverse, il est facile d'oxyder les aldéhydes en acides carboxyliques : ceci constitue la base de deux tests classiques visant à identifier les « **sucres réducteurs** », à savoir le **test de Fehling** (précipité rouge brique de  $Cu_2O$ ) et le **test de Tollens** (miroir d'argent).

Les hydrogènes en  $\alpha$  des aldéhydes et des cétones présentent une certaine acidité ( $pK_a$  avoisinant 20), ce qui explique, entre autres, la tautomérie céto-énolique, la possibilité d'alkylation (après traitement par NaH puis ajout de RX) et l'halogénéation du carbone adjacent à la fonction carbonyle (exhaustive si on opère sous catalyse basique, cf. la **réaction à l'iodoforme**). Toujours en milieu basique, les aldéhydes pourvus d'un hydrogène en  $\alpha$  donnent lieu à une **condensation aldolique**, alors que ceux qui n'en possèdent pas subissent une **dismutation** (ou auto-oxydoréduction) en alcool et acide carboxylique (**réaction de Cannizzaro**).

Tableau 4.7 RÉACTIONS PARTICULIÈRES DES COMPOSÉS CARBONYLÉS.

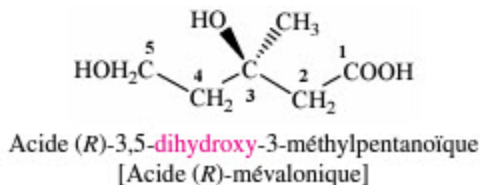
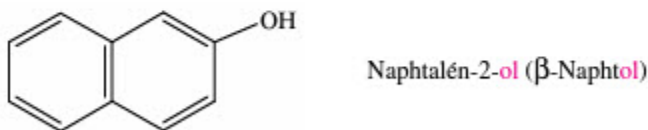
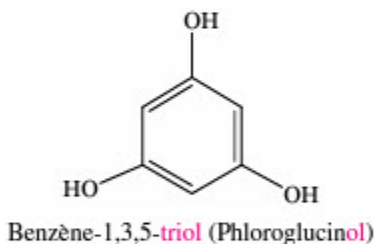
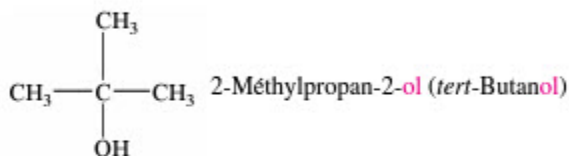


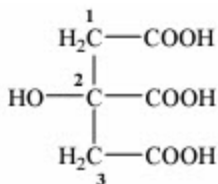
### 4.1.9 Alcools et phénols

#### a) Nomenclature

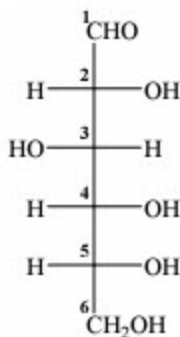
Le suffixe « **-ol** » qualifie les alcools (R-OH, avec R non aromatique) et les phénols (R-OH, avec R aromatique). Dans le système de nomenclature par préfixes, on désigne la fonction -OH par « **Hydroxy-** ».

Exemples :





Acide 2-**hydroxy**propane-1,2,3-tricarboxylique  
(Acide citrique)

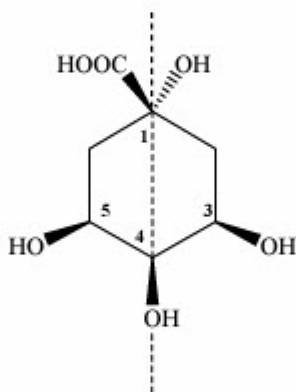


(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-Penta**hydroxy**hexanal  
(D-Glucose, en projection de Fischer)

[NB : la projection de Fischer est un mode standardisé de représentation d'atomes de carbones tétraédriques et de leurs substituants, en deux dimensions. Chaque atome de carbone chiral se retrouve au point d'intersection d'une croix dont les lignes horizontales représentent des liaisons dirigées vers le lecteur, alors que les lignes verticales sont des liaisons qui pointent vers l'arrière. De surcroît, la chaîne carbonée est positionnée selon un axe vertical, le groupe fonctionnel le plus oxydé étant placé au nord. La projection de Fischer est donc, en définitive, une vue du haut du conformère fictivement figé dans sa conformation toute éclipsée. Dans le cas des oses, on parle d'appartenance à la série D (L)

lorsque le groupe hydroxyle porté par le carbone chiral dont le numéro est le plus élevé se situe à droite (à gauche). En outre, il ne faut pas perdre de vue que lorsqu'on cherche à établir les stéréodescripteurs  $R,S$  propres à de telles représentations, le substituant de priorité 4 (l'hydrogène) se trouve sur l'horizontale, c'est-à-dire qu'il pointe vers le lecteur. Ceci implique qu'il faudra inverser le sens de rotation observé pour la séquence 1-2-3.

À propos de stéréodescripteurs  $R,S$ , il existe une convention particulière s'appliquant aux carbones *pseudo-asymétriques*. De quoi s'agit-il ? Imaginons la molécule suivante :



Acide (1*s*,3*R*,4*s*,5*S*)-1,3,4,5-tétrahydroxycyclohexanecarboxylique

Cette molécule est un acide 1,3,4,5-tétrahydroxycyclohexanecarboxylique. Un plan de symétrie, perpendiculaire au plan global du cycle et passant au niveau des carbones 1 et 4, coupe cette molécule en deux parties qui sont en relation d'images spéculaires. Une telle structure, appelée *méso*, est optiquement inactive par compensation interne. Il est aisé de déduire que le carbone 3 est  $R$ , tandis que le 5 est  $S$ . Les carbones 1 et 4, situés dans le plan de symétrie sont qualifiés de pseudo-asymétriques car les atomes rencontrés lorsqu'on va de l'un à



l'autre en suivant la partie gauche ou droite de l'hexagone présente une même connexité. La seule différence est que le carbone 3 est *R*, alors que le 5 est *S*. Sachant que *R* prévaut sur *S*, il est aisé de démontrer qu'au carbone 1 doit correspondre le stéréodescripteur *S* que l'on écrit sous forme de minuscule pour souligner son caractère pseudo-asymétrique. De même, le carbone 4 est *s*. Finalement, le nom de la molécule présentée ci-dessus doit s'écrire « Acide (*1s,3R,4s,5S*)-1,3,4,5-tetrahydrocyclohexanecarboxylique ».

## b) Réactivité des composés hydroxylés

**Tableau 4.8.** Les *alcools* sont des acides très faibles, avec un  $pK_a$  de l'ordre de 15. Pour arracher l'hydrogène de l'hydroxyle, c'est-à-dire transformer un alcool en alcoolate (une base très forte et un nucléophile puissant, intervenant notamment dans la **synthèse des éthers de Williamson**), il faut le traiter par du sodium (Na) ou par de l'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ ).

Mais ce sont aussi des bases faibles : un hydron ( $\text{H}^+$ ) en provenance d'un acide minéral fort peut se fixer sur une des paires électroniques de l'oxygène, ce qui en fait un ion alkyloxonium porteur d'un bon groupe sortant ( $\text{H}_2\text{O}$ ). À la suite d'une attaque nucléophile ( $\text{S}_{\text{N}}2$  ou  $\text{S}_{\text{N}}1$ ) par le contre-ion de l'acide minéral **HX** (par exemple  $\text{Br}^-$ , s'il s'agit de  $\text{HBr}$ ), on obtient un halogénoalcane.

Si le contre-ion de l'acide n'est pas suffisamment nucléophile (par exemple  $\text{HSO}_4^-$ ), on assistera plutôt à une élimination – selon un mécanisme  $\text{E1}$  et parfois avec des réarrangements de carbocations – fournissant des alcènes en accord avec la **règle de Saytzev (déshydratation intramoléculaire)**. Deuxième possibilité : l'attaque nucléophile de l'ion alkyloxonium par une autre molécule d'alcool, ce qui crée un éther (**déshydratation intermoléculaire**).

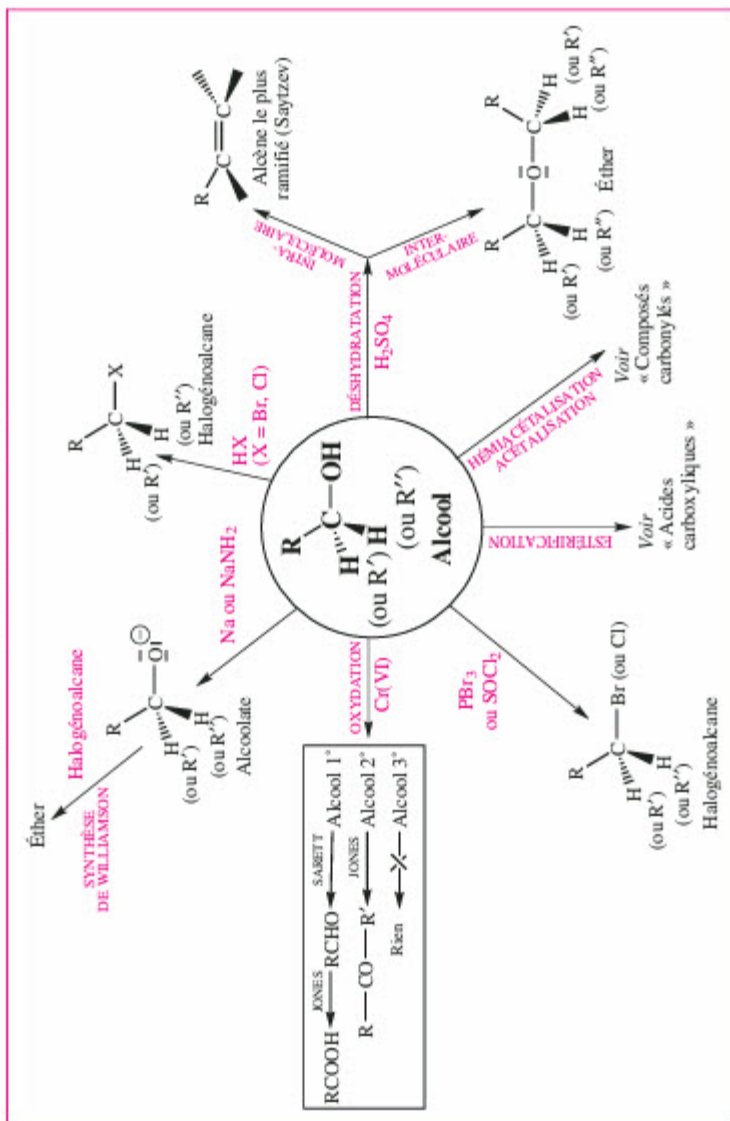
Les alcools réagissent avec les acides carboxyliques pour former (selon une **estérification** réversible) des **esters organiques**.

Mais ils se laissent aussi transformer en **esters inorganiques** par  **$\text{PBr}_3$  ou  $\text{SOCl}_2$** , ce qui fournit en définitive des bromo- ou des chloroalcanes. On peut aussi en faire des sulfonates d'alkyle, lesquels sont d'excellents substrats pour réaliser des substitutions nucléophiles.

Les alcools réagissent avec les composés carbonyles pour former des hémiacétals et des acétals. L'**hémiacétalisation** intervient dans le phénomène de mutarotation des glucides. Quant à l'**acétalisation**, il s'agit d'un procédé fréquemment mis à profit pour protéger la fonction carbonyle lors de certaines étapes d'un procédé de synthèse.

Enfin, l'**oxydation** des alcools par le **réactif de Jones** (acide chromique,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueux) est un test chimique simple qui permet de faire la distinction entre les divers types d'alcools : les alcools primaires se laissent oxyder en acides carboxyliques, les secondaires en

Tableau 4.8 RÉACTIVITÉ DES ALCOOLS.



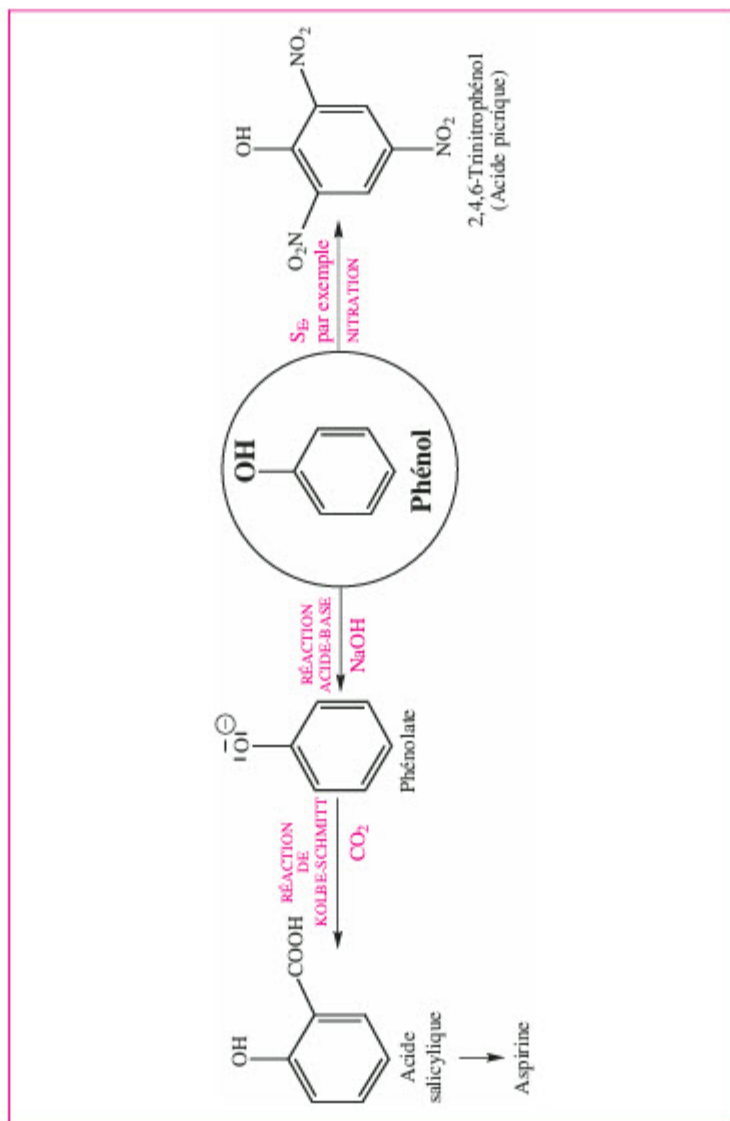
cétones, tandis que les tertiaires ne réagissent pas. Il est toutefois possible d'arrêter l'oxydation des alcools primaires au stade d'aldéhyde par l'emploi d'un oxydant non aqueux, en l'occurrence le chlorochromate de pyridinium (PCC, **réactif de Sarett**).

**Tableau 4.9.** Les *phénols* sont plus acides ( $pK_a$  de l'ordre de 10) que les alcools en raison de la stabilisation particulière de leur base conjuguée. C'est pourquoi il est possible de les transformer en phénolates par simple traitement avec NaOH. Ces phénolates, ainsi issus d'une banale **réaction acide-base**, peuvent notamment réagir avec du  $CO_2$  (**réaction de Kolbe-Schmitt**), aboutissant ainsi à l'acide salicylique, le précurseur de l'aspirine.

Par ailleurs, les phénols sont moins basiques que les alcools vu la délocalisation d'une paire électronique de l'oxygène vers le cycle benzénique. Cette délocalisation a pour effet d'activer les positions ortho et para vis-à-vis des classiques substitutions électrophiles ( $S_E$ ) sur le cycle aromatique, comme par exemple la **nitration**.

Enfin, les phénols se laissent assez facilement **oxyder** en dérivés carbonylés. C'est le cas, par exemple, des benzène-1,2- et 1,4-diols qui se transforment alors, respectivement, en *o*- ou *p*-benzoquinone, cette dernière pouvant jouer le rôle de diénophile dans les **réactions de Diels-Alder**.

Tableau 4.9 RÉACTIVITÉ PARTICULIÈRE DU PHÉNOL.

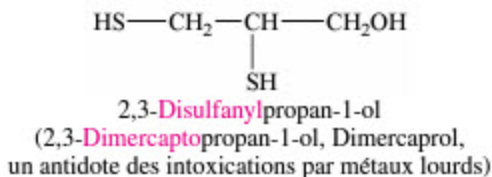
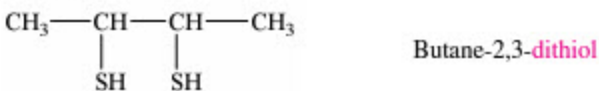


### 4.1.10 Thioalcools et thiophénols

#### a) Nomenclature

Le suffixe « **-thiol** » qualifie les thioalcools et les thiophénols (R-SH). Dans le système de nomenclature par préfixes, on désigne la fonction -SH par « **Sulfanyl-** », voire « **Mercapto-** ».

*Exemples :*



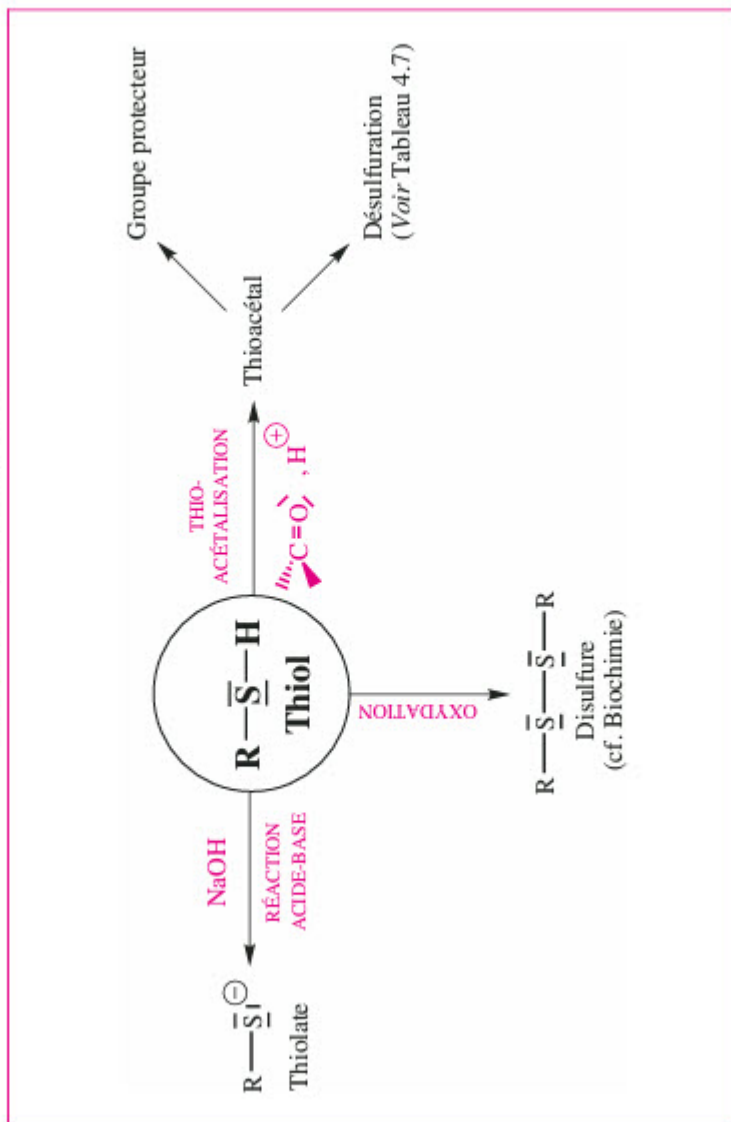
#### b) Réactivité

**Tableau 4.10.** La réactivité des thiols est fort comparable à celle des alcools. Les thiols sont cependant plus acides, ce qui permet de les convertir en thiolates par simple traitement avec NaOH (**réaction acide-base**).

Par ailleurs, ils sont aussi plus nucléophiles, puisque le soufre est plus volumineux et moins électronégatif que l'oxygène. Les thiols réagissent avec les fonctions carbonyle pour donner en définitive des **thioacétals**. Ceux-ci, en particulier s'ils sont cycliques, sont fréquemment employés comme groupes protecteurs de cette fonction. De surcroît, un traitement subséquent par de l'hydrogène en présence de **nickel Raney** revient à convertir la fonction carbonyle en un groupe méthylène (désulfuration, voir Tableau 4.7).

Enfin, l'**oxydation** ménagée des thiols aboutit à la formation de disulfures. Cette réaction est particulièrement importante en **biochimie** car elle permet de créer des pontages covalents entre les chaînes d'acides aminés dans les protéines, ce qui contribue à assurer le contrôle de leur forme tridimensionnelle.

Tableau 4.10 RÉACTIVITÉ DES THIOLS.

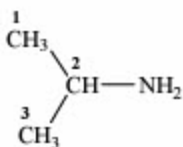


### 4.1.11 Amines

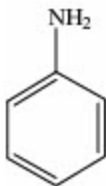
#### a) Nomenclature

La substitution successive des trois atomes d'hydrogène de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) conduit aux amines primaires ( $\text{R-NH}_2$ ), secondaires ( $\text{R-NH-R'}$ ) et tertiaires ( $\text{RR'R''N}$ ). Les amines **primaires** sont nommées en ajoutant la désinence « **-amine** » au nom du squelette moléculaire considéré, soit comme un substrat, soit comme substituant. Les **amines secondaires** ou **tertiaires symétriques** sont désignées en indiquant l'occurrence des groupes substituants fixés sur l'azote par le préfixe « Di- » ou « Tri- ». En cas d'**asymétrie**, on considère qu'il s'agit d'une amine primaire *N*-substituée ou *N,N*-disubstituée. Si d'autres groupes fonctionnels de priorité supérieure sont présents, on utilise le préfixe « **Amino-** » ( $-\text{NH}_2$ ). Les amines cycliques ont été décrites dans le cadre des hydrocarbures hétérocycliques.

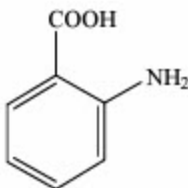
*Exemples :*



Propan-2-**amine** (Isopropyl**amine**)

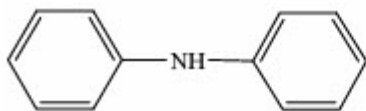


Benzén**amine** (Aniline)

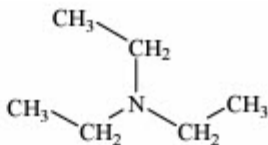


Acide 2-**amino**benzoïque  
(Acide anthranilique)

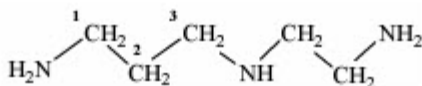
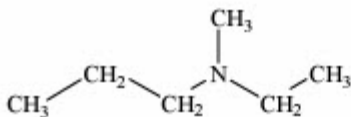
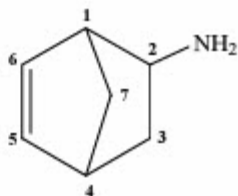




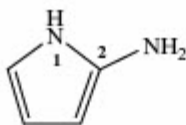
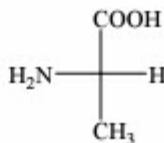
Diphénylamine



Triéthylamine

*N*-(2-Aminoéthyl)propane-1,3-diamine*N*-Éthyl-*N*-méthylpropanamine  
(ou *N*-Éthyl-*N*-méthylpropylamine)

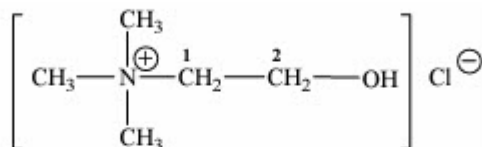
Bicyclo[2.2.1]hept-5-én-2-amine

1*H*-Pyrrol-2-amineAcide (*S*)-2-aminopropanoïque  
(L-Alanine)

[NB : un acide aminé appartient à la série D (ou L) lorsque, en projection de Fischer, le carbone chiral caractérisé par le plus petit numéro porte le groupe amino à droite (à gauche).]

Les amines peuvent former des **sels d'ammonium**, dont la nomenclature est calquée sur celle des sels inorganiques. En ce qui concerne les cations azotés, ceux-ci sont nommés en remplaçant le suffixe « -amine » par « **-aminium** » et en indiquant les groupes supplémentaires en tant que substituants, c'est-à-dire à l'aide de préfixes.

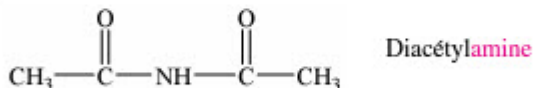
**Exemple :**



Chlorure de 2-hydroxy-*N,N,N*-triméthyléthana**minium**  
(Chlorure de choline)

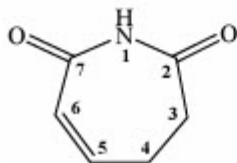
[NB : 1. Les *imides* dérivent formellement de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Dans cette molécule, deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupes acyle (R-CO). Ce sont donc des diacylamines.]

**Exemple :**

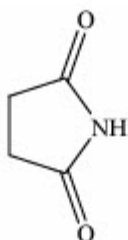


Les imides cycliques sont les plus importants de ces composés et sont nommés d'après les règles en vigueur pour les hétérocycles ou bien en se référant aux acides carboxyliques correspondants.

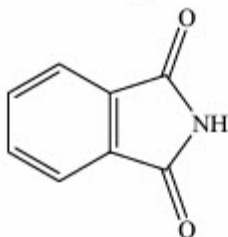
**Exemples :**



3,4-Dihydro-1*H*-azépine-2,7-dione



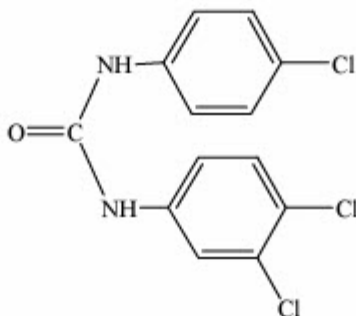
Succinimide



Phthalimide

[2. Les *uréines* sont des dérivés *N*-alkylés ou *N*-acylés de l'urée ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ).]

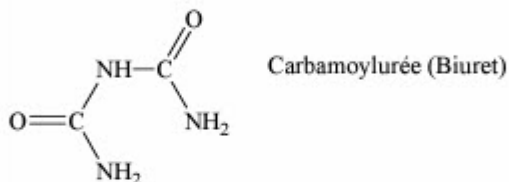
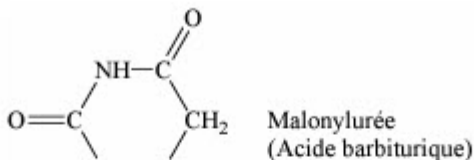
**Exemple :**



*N*-(4-Chlorophényl)-*N'*-(3,4-dichlorophényl)urée  
(Trichlorocarbane, un désinfectant)

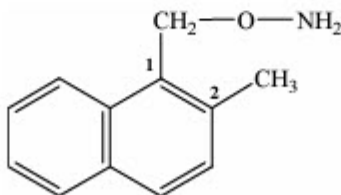
[3. Les *uréides* sont des dérivés *N*-acylés ou *N*-amidés de l'urée.]

Exemples :

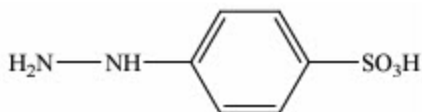


[4. Les dérivés de l'*hydrazine* ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ) et de l'*hydroxylamine* ( $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ ) sont nommés en tant que produits de substitution de ces substrats inorganiques, en indiquant clairement le(les) atome(s) sur lequel(lesquels) le(s) substituant(s) sont attachés (*N*-, *N'*-, *O*-). Si besoin est, on emploie, respectivement, les préfixes « **Hydrazino-** » ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-$ ) et « **Hydroxyamino-** » ( $\text{HO}-\text{NH}-$ ).]

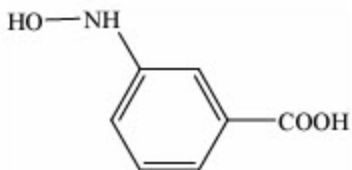
Exemples :



*O*-[(2-Méthyl)naphth-1-yl]méthylhydroxylamine



Acide 4-hydrazinobenzènesulfonique



Acide 3-(hydroxyamino)benzoïque

## b) Réactivité

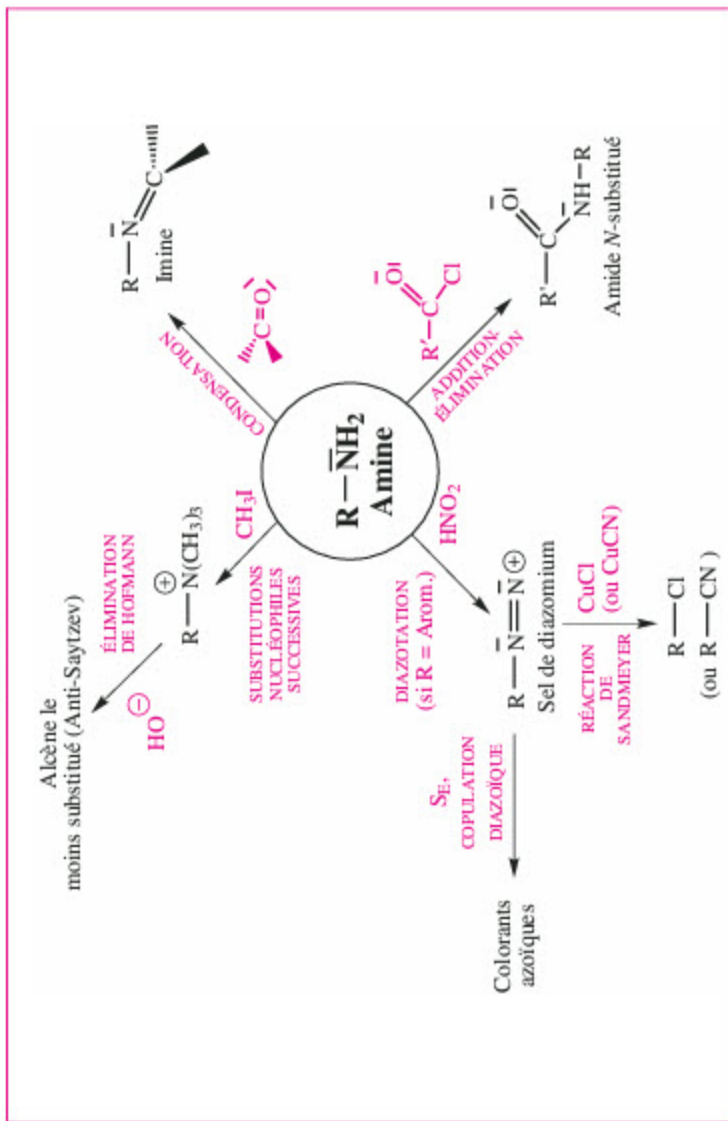
**Tableau 4.11.** Tout comme les alcools, les amines se comportent à la fois comme des **acides** et des **bases**. Leur  $pK_a$  est de l'ordre de 35 (soit de 20 ordres de grandeur plus faible que les alcools comparables), ce qui signifie que leurs bases conjuguées (ions amidure) sont extrêmement fortes et aptes à transformer un alcool en alcoolate. Par contre, à cause de la moindre électronégativité de l'azote, les amines sont plus basiques que les alcools. La basicité (en phase aqueuse) augmente, en raison de l'effet électrodonneur des groupes alkyle, lorsqu'on passe d'une amine primaire à une amine secondaire mais rediminue avec une amine tertiaire parce que la solvataion de l'acide conjugué est ici perturbée par des effets stériques. La présence d'une paire électronique sur l'azote confère aux amines un caractère **nucléophile** assez marqué, ce qui explique que sous l'action d'halogénoalcanes (par exemple  $CH_3I$ ), on réalise des **substitutions successives** (alkylation exhaustive), c'est-à-dire aboutissant à des sels d'ammonium quaternaires. Ceux-ci peuvent, en milieu basique, donner lieu à une **élimination de Hofmann** (E2) aboutissant majoritairement à l'alcène le moins substitué (**régiosélectivité anti-Saytzev**).

Les amines s'additionnent aux aldéhydes et aux cétones en formant des hémiaminals, analogues azotés des hémiacétals. Ceux-ci, en perdant une molécule d'eau, engendrent des imines à la suite, globalement, d'une réaction de **condensation**.

Les amines peuvent aussi réaliser des réactions d'**addition-élimination** avec les chlorures d'acide, ce qui fournit des amides *N*-substitués.

Les amines réagissent aussi avec le cation nitrosonium issu de l'acide nitreux, ce qui crée des sels de *N*-nitroso-ammonium, dont le devenir dépend du type d'amine engagée. Les amines secondaires fournissent en définitive des *N*-nitrosamines relativement stables. Les amines primaires aboutissent à des **sels de diazonium** présentant un grand intérêt s'ils sont aromatiques. Avec ces derniers en effet, il est possible de réaliser des **copulations diazoïques** ( $S_E$ ) menant à d'importants **colorants**, ou encore de substituer l'assemblage des deux azotes par Cl ou CN en présence du sel cuivreux correspondant (**réaction de Sandmeyer**), fournissant de la sorte le chlorure ou le nitrile correspondant.

Tableau 4.11 RÉACTIVITÉ DES AMINES.

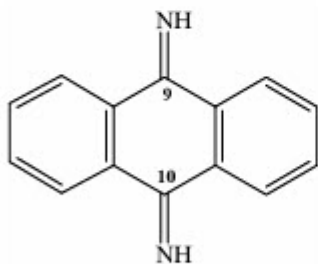


[NB : les **alcaloïdes** constituent une famille très disparate de composés organiques fort complexes isolés de certaines espèces végétales. De telles molécules, possédant au moins un atome d'azote (souvent hétérocyclique d'ailleurs), se comportent comme des bases faibles, ce que révèle l'étymologie du mot. On a donné aux alcaloïdes des noms consacrés par l'usage qui, tous, se terminent par « **-ine** ». Exemples : morphine, nicotine, caféine, strychnine, réserpine.]

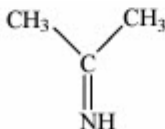
### 4.1.12 Imines

Les imines – à savoir les composés issus de la condensation des aldéhydes et des cétones avec l'ammoniac ou des amines primaires – constituent, dans la séquence des priorités, la dernière classe de composés nommés par un suffixe, en l'occurrence « **-imine** ». De ce fait, en présence de toute autre fonction pouvant être signalée à l'aide d'un suffixe, il faut choisir le préfixe « **Imino-** ».

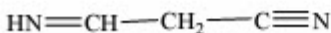
*Exemples :*



Anthracène-9,10-**diimine**

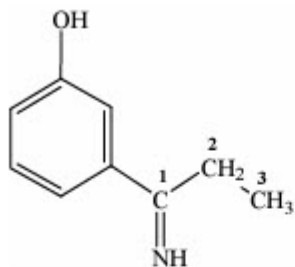


Propan-2-**imine**



3-**Imino**propanenitrile



3-(1-**Imino**propyl)phénol

## 4.2 FONCTIONS EXCLUSIVEMENT DÉSIGNÉES PAR UN PRÉFIXE

### 4.2.1 Composés halogénés

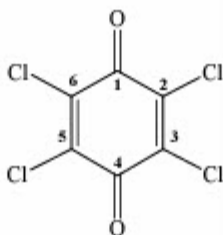
#### a) Nomenclature

Des halogènes (F, Cl, Br, I) peuvent être présents sur certains substrats hydrocarbonés. Considérant que ces atomes y substituent des hydrogènes, on les désigne par des préfixes tels que « **Fluoro-** », « **Chloro-** », « **Bromo-** » ou « **Iodo-** » et ce, selon les modalités habituelles.

*Exemples :*

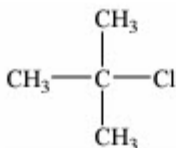


$\text{CClF}_2\text{—CF}_3$  **Chloropentafluoroéthane** (Fréon-115, étant entendu que dans ce code des chlorofluorocarbures (CFC), le premier chiffre est le nombre de carbones moins un, le deuxième est le nombre d'hydrogènes plus un, tandis que le troisième correspond au nombre de fluors.)

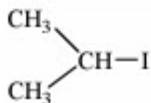
2,3,5,6-**Tétrachloro**cyclohexa-2,5-dién-1,4-one

Un autre système, plus ancien, consiste à considérer les dérivés halogénés, et notamment les halogénoalcane, comme des **halogénures d'alkyle**. De telles appellations se rencontrent encore fréquemment dans les textes de chimie.

*Exemples :*



**Chlorure** de tert-butyle



**Iodure** d'isopropyle

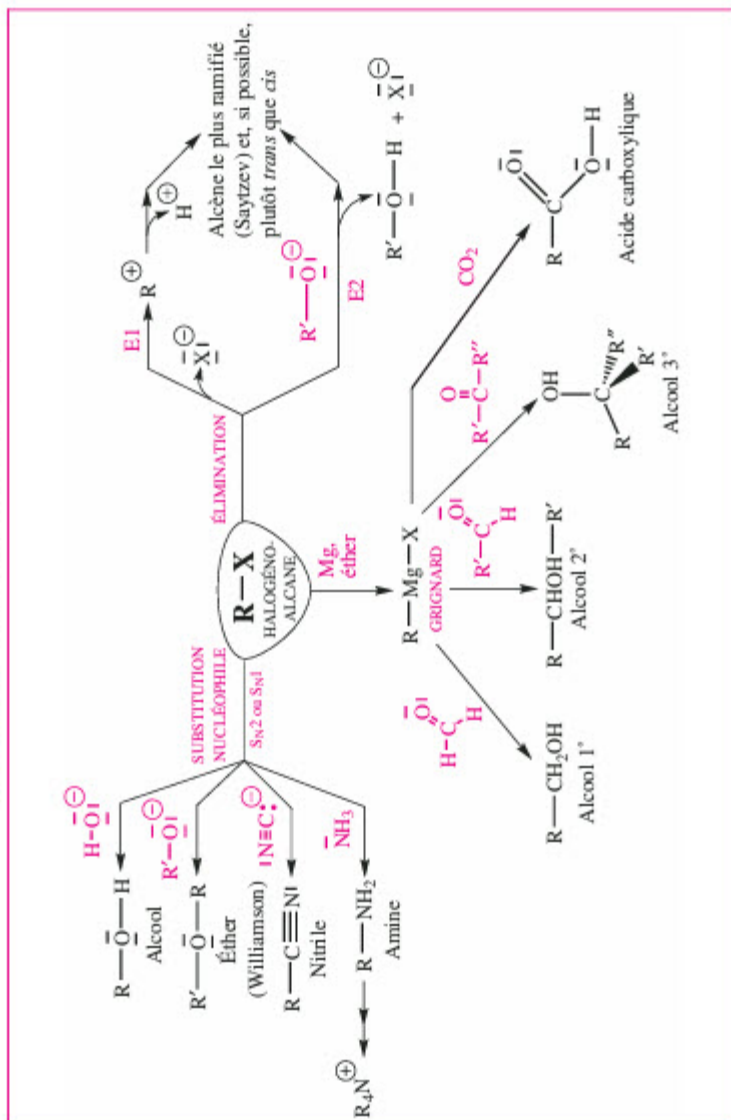
## b) Réactivité

**Tableau 4.12.** Il est possible de substituer l'halogène des **halogénoalcanes** par des réactifs qui possèdent une paire électronique libre (nucléophile). Cette attaque (**substitution nucléophile**) peut se faire selon un mécanisme concerté, en une seule étape ( $S_N2$ ), ce qui se traduira par une **inversion** de configuration (dite **de Walden**). Ou bien, l'attaque implique la création préalable d'un carbocation plan qui, lors d'une étape subséquente rapide, sera piégé par le nucléophile ( $S_N1$ ) avec pour résultat l'obtention d'un mélange **racémique**. Quel qu'en soit le mécanisme, ces réactions de substitution nucléophile permettent de refunctionaliser les halogénoalcanes. Ainsi, à la suite de l'attaque par  $HO^-$  (hydroxyde),  $R'O^-$  (alcoolate),  $NC^-$  (cyanure) ou  $NH_3$  (ammoniac) par exemple, on obtient, respectivement, un alcool, un éther (**synthèse de Williamson**), un nitrile ou un mélange d'amines de plus en plus alkylées.

Les halogénoalcanes peuvent également être transformés en alcènes, soit via le carbocation dont un hydrogène – porté par un des carbones voisins de la charge positive – est **éliminé (E1)**, soit – en présence de bases fortes – selon un mécanisme concerté (en une seule étape) au moment où H et X sont en **conformation antipériplanaire (E2)**. Ces processus d'élimination sont régiosélectifs : ils aboutissent préférentiellement à l'alcène le plus ramifié (**règle de Saytzev**) et, de surcroît, l'isomère *trans* est majoritaire par rapport au *cis*.

Enfin, les halogénoalcanes peuvent être transformés en **réactifs de Grignard (RMgX)** par ajout de tournures de magnésium (Mg) dans l'**éther anhydre**. Ces organomagnésiens – où R est un carbanion – réagissent classiquement avec le méthanal (**HCHO**), tout aldéhyde autre (**R'CHO**), une cétone (**R'R''CO**) ou du **CO<sub>2</sub>** pour fournir, respectivement, un alcool primaire, secondaire, tertiaire ou un acide carboxylique.

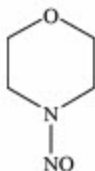
Tableau 4.12 RÉACTIVITÉ DES HALOGENOALCANES.



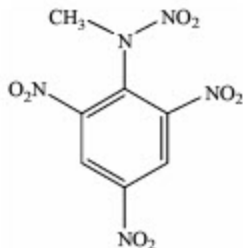
## 4.2.2 Dérivés nitrosés et nitrés

La présence de tels groupements (respectivement,  $-\text{NO}$  ou  $-\text{NO}_2$ ) est signalée par les préfixes « **Nitroso-** » ou « **Nitro-** ».

*Exemples :*



*N*-Nitrosomorpholine



*N*-Méthyl-*N*,2,4,6-tétranitrobenzénamine  
(Nitramine, un indicateur de pH)

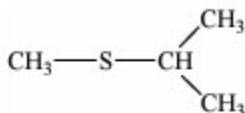
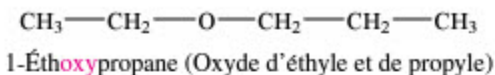
[NB : placé sur un cycle benzénique, un groupe nitro oriente toute nouvelle attaque électrophile en méta, à cause de son effet électro-attracteur. Il est toutefois possible de transformer ledit  $\text{NO}_2$  en  $\text{NH}_2$  par hydrogénation catalytique ou par du fer en présence de  $\text{HCl}$ , ce qui en fait un groupe ortho/para orienteur puisque électrodonneur.]

## 4.2.3 Éthers et thioéthers

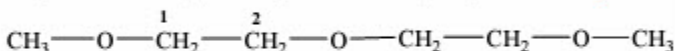
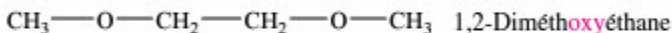
### a) Nomenclature

Les éthers (thioéthers) sont caractérisés par la présence d'un oxygène (d'un soufre) serti entre deux carbones ( $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  ou  $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ ). L'ensemble  $\text{R}-\text{O}-$  (ou  $\text{R}-\text{S}-$ ), étant qualifié de **R-oxy-** (ou **R-sulfanyl-**) [comme par exemple alkyloxy, par ailleurs contracté en alkoxy quand R comprend de 1 à 4 carbones], est considéré comme un substituant venu remplacer H dans le substrat (le plus carboné)  $\text{R}'-\text{H}$ . En pratique donc, on appose le nom du substituant  $\text{R}-\text{O}-$  (ou  $\text{R}-\text{S}-$ ) sous forme de préfixe au nom de l'hydrocarbure parental  $\text{R}'-\text{H}$ . Une autre manière courante de nommer les éthers (ou leurs analogues soufrés) consiste à les désigner comme des oxydes (ou des sulfures) de R et R'.

Exemples :

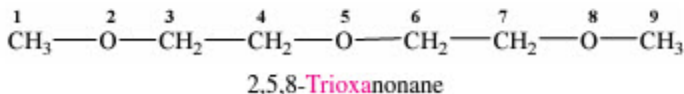


2-(Méthylsulfanyl)propane  
(Sulfure d'isopropyle et de méthyle)



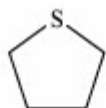
1-Méthoxy-2-(2-méthoxyéthoxy)éthane (Diglyme, un solvant)

Comme l'exemple précédent le montre, une telle nomenclature se complique rapidement dans le cas des polyéthers. En outre, elle ne laisse généralement pas transparaître l'éventuelle symétrie de la molécule concernée. Pour pallier cet inconvénient, on peut faire intervenir la nomenclature de remplacement, dite en « a » (voir page 55) : le polyéther est alors assimilé à l'alcane à même nombre de chaînons, dans lequel les groupes  $-\text{CH}_2-$  remplacés par des  $-\text{O}-$  (ou des  $-\text{S}-$ ) sont signalés, avec leur indice de position, par les préfixes « oxa- » (ou « thia- »). Ainsi, le diglyme devient :



Le même procédé de nomenclature peut s'appliquer aux éthers cycliques, encore que ceux-ci sont souvent désignés, en tant qu'hétérocycles, selon le système de Hantzsch-Widman (voir page 57).

Exemple :



Thiacyclopentane  
(Thiolane)

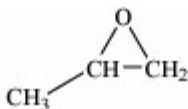
### b) Réactivité des éthers

Les éthers, étant relativement inertes, sont souvent employés comme solvants. Il est toutefois possible de scinder cette fonction par traitement avec du HI concentré, ce qui fournit un alcool et un iodure.

Quant aux thioéthers, ils se laissent oxyder en sulfoxydes ( $R-SO-R'$ ), voire en sulfones ( $R-SO_2-R'$ ).

[NB : 1. La présence d'une fonction « époxyde », c'est-à-dire le fait que deux atomes d'une chaîne carbonée soient liés à un même atome d'oxygène extérieur à cette chaîne, est signalée par le préfixe « **Époxy** », précédé des numéros des deux atomes de carbone sur lesquels ce pont est établi.]

Exemple :



1,2-Époxypropane

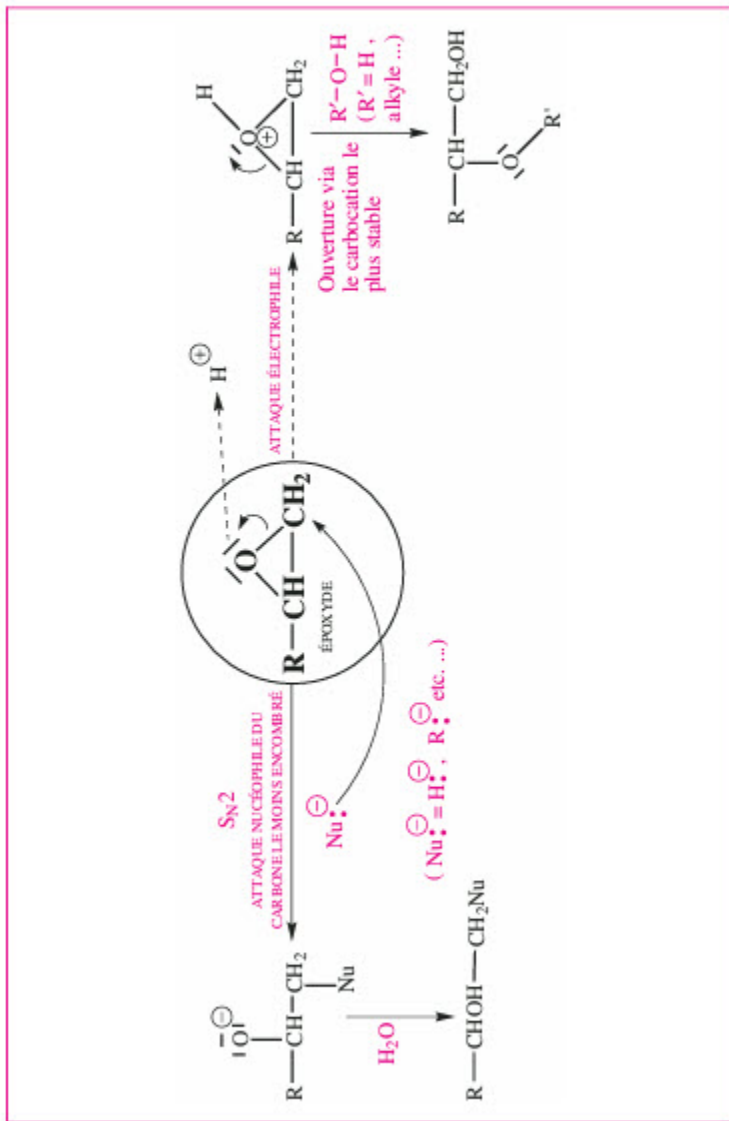
[Méthoxyirane, oxyde de propène (ou de propylène)]

### c) Réactivité des époxydes

**Tableau 4.13.** Bien que les éthers ordinaires soient relativement inertes, le cycle tendu des époxydes peut s'ouvrir assez aisément sous l'action de nucléophiles. Ainsi, par exemple, en présence d'hydrure ou d'un organomagnésien, on assiste à une **attaque nucléophile** régiosélective et stéréospécifique : le nucléophile se dirige vers le carbone **le moins substitué** (parce que moins encombré) et on assiste à une inversion de configuration ( $S_N2$ ). Mais ici, le groupe sortant – un oxygène négatif qui deviendra OH – présente la particularité de rester attaché au carbone voisin.



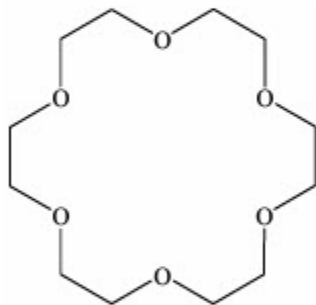
Tableau 4.13 RÉACTIVITÉ DES ÉPOXYDES.



Par contre, en cas d'ouverture par **attaque électrophile** (le catalyseur étant  $H^+$ ), par exemple lors d'une hydrolyse ou d'une alcoololyse, la régiosélectivité est différente car le nucléophile vient préférentiellement s'accrocher au carbone **le plus substitué**.

[2. Les « *éthers-couronnes* » sont des composés très importants issus de la polymérisation cyclique de l'éthane-1,2-diol. On les appelle « **éther-x-couronne-y** », où « x » est le nombre total des chaînons atomiques du cycle et « y » représente le nombre d'hétéroatomes.]

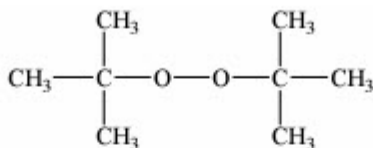
*Exemple :*



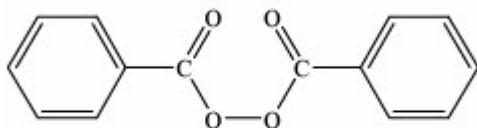
Éther-18-couronne-6

[3. Les « *peroxydes* », répondant à la formule générale  $R-O-O-R$ , où R est un groupe alkyle ou acyle, sont nommés en tant que dérivés de substitution de la molécule inorganique parentale, en l'occurrence le peroxyde d'hydrogène ( $H-O-O-H$ , c'est-à-dire  $H_2O_2$ , l'eau oxygénée).]

Exemples :



**Peroxyde** de di-*tert*-butyle  
(DTBP, un catalyseur de polymérisation)



**Peroxyde** de dibenzoyle  
(**Peroxyde** de benzoyle, un kératolytique)

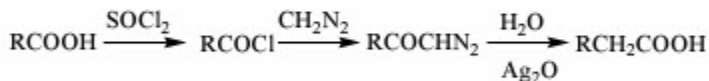


## ANNEXE

# Réactions, réactifs ou autres concepts importants portant le nom de leur découvreur

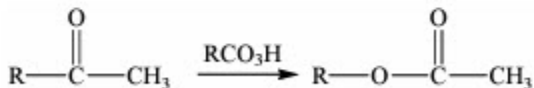
### ► Arndt-Eistert (synthèse de -)

Procédé permettant de transformer un acide carboxylique en son homologue supérieur.



### ► Bayer-Villiger (réaction de -)

Oxydation de certaines cétones, à l'aide d'un peroxyde, en esters.



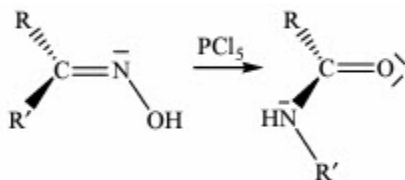
### ► Beilstein (test de -)

Test visant à détecter la présence d'halogène (hormis le fluor) dans les composés organiques. Il consiste à chauffer dans la flamme d'un bec

Bunsen un fil de cuivre préalablement trempé dans la substance organique. L'halogénure cuivrique qui se forme confère à la flamme une couleur verte caractéristique.

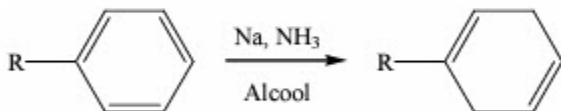
### ► Beckmann (réarrangement de -)

Transformation de cétoximes en amides *N*-substitués en présence de réactifs acides.



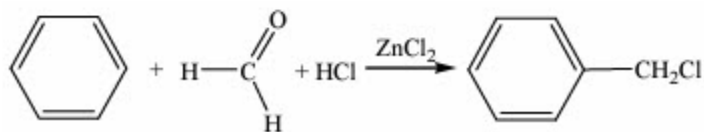
### ► Birch (réduction de -)

Réduction de composés aromatiques par du sodium dans l'ammoniac liquide, pour fournir des composés dihydro non conjugués.



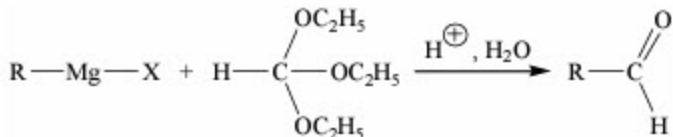
### ► Blanc (réaction de -)

Introduction d'un groupe chlorométhyle sur des cycles aromatiques par traitement avec du méthanal et du chlorure d'hydrogène en présence de chlorure de zinc.



### ► Bodroux-Chichibabin (synthèse de -)

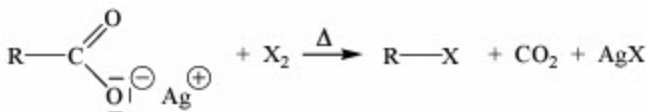
Action de réactifs de Grignard sur l'orthométhanoate (orthoformiate) d'éthyle aboutissant à un aldéhyde.



[Voir aussi **BOUVEAULT** (synthèse de -).]

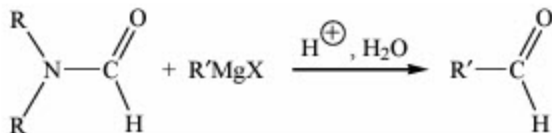
### ► Borodine (réaction de -)

Synthèse d'halogénures d'alkyle par décomposition thermique des sels argentiques des acides carboxyliques correspondants en présence d'halogènes.



### ► Bouveault (synthèse de -)

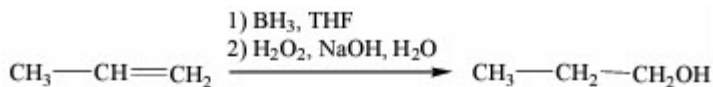
Action de réactifs de Grignard sur des méthanamides *N,N*-disubstitués aboutissant à un aldéhyde.



[Voir aussi **BODROUX-CHICHIBABIN** (réaction de -).]

### ► Brown (réaction de -)

L'hydroboration suivie d'oxydation permet d'hydrater un alcène selon une modalité anti-Markovnikov.



Herbert C. Brown obtint, pour cette réaction, le prix Nobel de chimie en 1979.

### ► Cahn, Ingold et Prelog (règles de -)

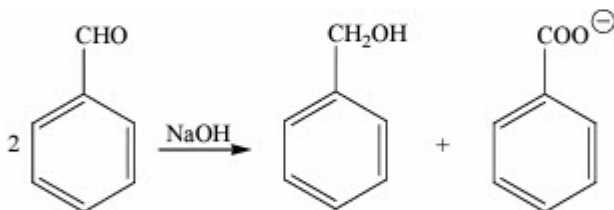
Règles sous-tendant l'attribution des stéréodescripteurs *R,S* et *Z,E*.

V. Prelog obtint le prix Nobel de chimie en 1975.

Voir pages 7 et 13.

### ► Cannizzaro (réaction de -)

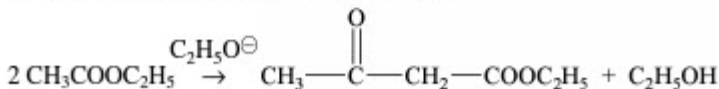
Dismutation, en milieu basique, d'un aldéhyde - ne possédant pas d'hydrogène en  $\alpha$  - en alcool et acide correspondants (sous forme de carboxylate).



Voir pages 100, 101.

### ► Claisen (condensation de -)

Condensation, en présence d'un alcoolate, d'un ester (possédant un hydrogène en  $\alpha$ ) avec une autre molécule du même ester (ou d'un ester différent) aboutissant à un ester  $\beta$ -cétonique.



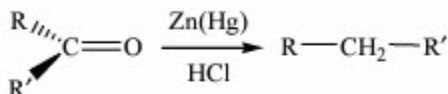
Voir pages 81, 82.

[Voir aussi **DIECKMANN** (réaction de -).]



### ► Clemmensen (réduction de -)

Réduction des groupes carbonyle des aldéhydes et des cétones en groupes méthylène par de l'amalgame de zinc en présence de chlorure d'hydrogène.

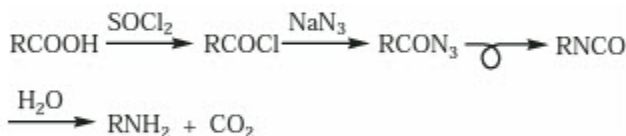


Voir pages 100, 101.

[Voir aussi **WOLF-KISHNER** (réduction de -).]

### ► Curtius (réaction de -)

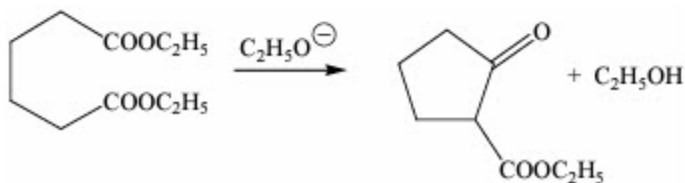
Transformation, via un azoture, d'un acide carboxylique en une amine primaire amputée d'un carbone.



[Voir aussi **HOFMANN** (réarrangement de -), **LOSSEN** (réarrangement de -).]

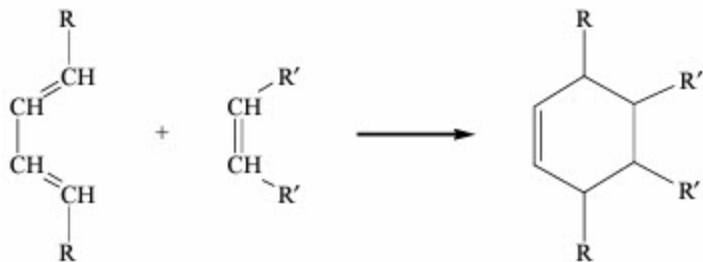
### ► Dieckmann (réaction de -)

Cyclisation intramoléculaire baso-catalysée d'esters d'acides dicarboxyliques via une condensation de Claisen (aboutissant à un ester  $\beta$ -cétonique).



### ► Diels-Alder (réaction de -)

Formation de cycles à six pièces à la suite de l'addition d'un alcène (ou d'un alcyne) – le diénophile – aux positions 1,4 d'un diène conjugué.



Otto Diels et Kurt Alder obtinrent, pour la découverte des réactions de cycloadditions, le prix Nobel de chimie en 1950.

Voir pages 15, 108.

### ► Dumas (méthode de -)

Transformation quantitative, en présence d'oxyde cuivrique, des composés organiques azotés en azote élémentaire, lequel est ensuite dosé par azométrie (cf. analyse élémentaire).

NB : Les oxydes d'azote éventuellement formés sont réduits par passage sur une spirale de cuivre chauffée au rouge.

[Voir aussi **KJELDAHL** (méthode de -), **VAN SLYKE** (dosage de -).]

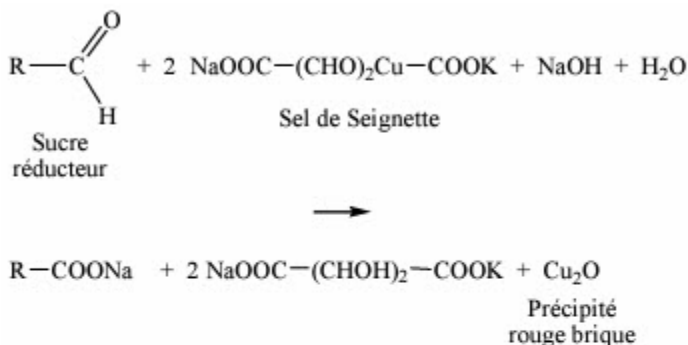
### ► Edman (dégradation de -)

Libération de l'acide aminé *N*-terminal d'un polypeptide sous l'action du phénylthioisocyanate. Le dérivé phénylthiohydantoïnique obtenu peut être identifié et la séquence peut se répéter de manière à connaître l'ordre d'enchaînement des acides aminés dans ledit polypeptide.

### ► Fehling (liqueur de -)

Mélange extemporané de deux solutions aqueuses, l'une contenant du sulfate de cuivre(II), l'autre du tartrate sodico-potassique (sel de Seignette) et de l'hydroxyde de sodium. La liqueur de Fehling permet

d'identifier, par oxydation, les sucres réducteurs et les aldéhydes. Le test est positif si on observe un précipité rouge brique du  $\text{Cu}_2\text{O}$  :

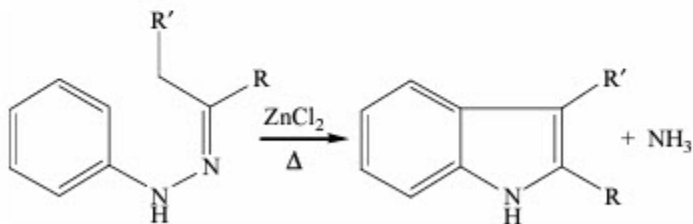


Voir pages 100, 101.

[Voir aussi **TOLLENS** (réactif de -).]

### ► Fischer (synthèse indolique de -)

Formation de cycles indoliques en chauffant les phénylhydrazones d'aldéhydes ou de cétones en présence d'un acide de Lewis.



### ► Fischer-Speier (estérification de -)

Méthode d'estérification des acides carboxyliques en refluxant ceux-ci dans l'alcool voulu en excès et en présence de chlorure d'hydrogène en guise de catalyseur.

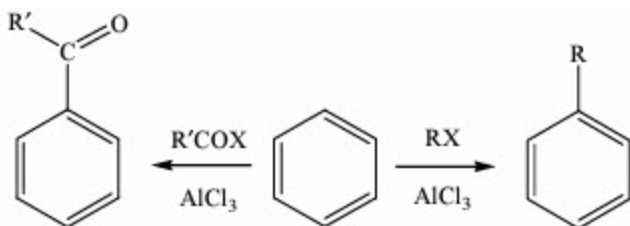


Emil Fischer obtint, pour l'ensemble de ses travaux de recherche, notamment sur les sucres, le prix Nobel de chimie en 1902.

Voir pages 76, 77, 106, 107.

### ► Friedel-Crafts (réactions de -)

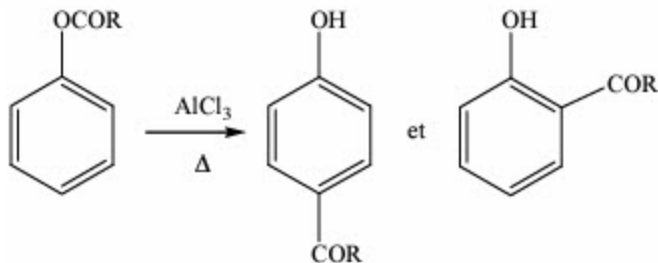
Alkylation ou acylation des composés aromatiques catalysée par un acide de Lewis.



Voir pages 52, 53.

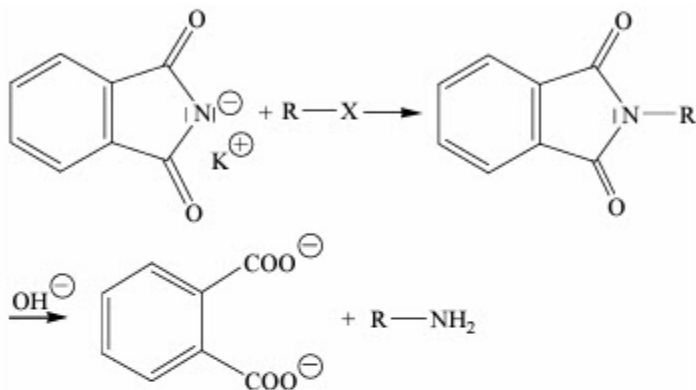
### ► Fries (réarrangement de -)

Réarrangement des esters phénoliques en cétones *o*- ou *p*-phénoliques en présence d'un acide de Lewis.



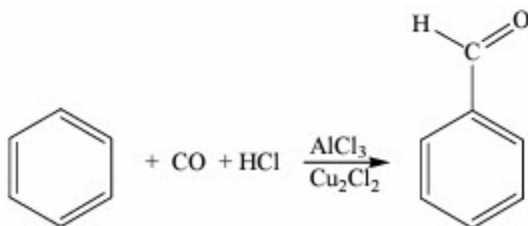
### ► Gabriel (synthèse de -)

Synthèse d'amines primaires (non contaminées par des produits plus alkylés) à partir d'halogénures d'alkyle, par traitement avec du phthalimide potassique suivi d'une hydrolyse.



### ► Gatterman-Koch (réaction de -)

Formylation du benzène par du monoxyde de carbone avec du chlorure d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure de cuivre(I).



### ► Grignard (réactions de -)

Addition de composés organomagnésiens ( $\text{RMgX}$ ) à des composés carbonylés, aboutissant à la formation d'alcools. La réaction a été étendue à d'autres substrats électrophiles.

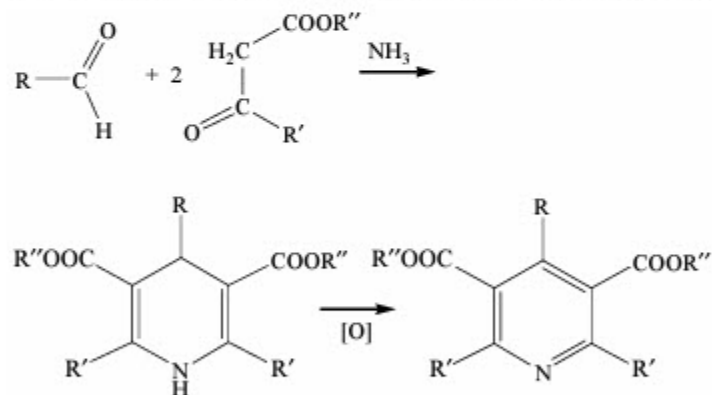
Victor Grignard obtint, pour la découverte des composés organomagnésiens, le prix Nobel de chimie en 1912.

Voir pages 20, 81, 82, 84, 85, 92, 93, 98, 99, 124, 125, 128, 129.

[Voir aussi **BODROUX-CHICHIBABIN** (synthèse de -), **BOUVEAULT** (synthèse de -).]

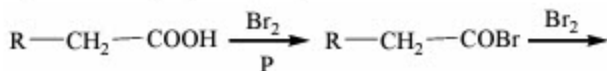
### ► Hantzsch (synthèse pyridinique de -)

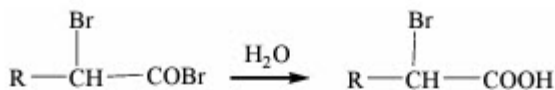
Synthèse de dihydropyridines par condensation de deux moles d'un composé  $\beta$ -dicarbonylé avec une mole d'aldéhyde en présence d'ammoniac. La dihydropyridine obtenue se laisse facilement oxyder en pyridine.



### ► Hell-Volhard-Zelinsky (réaction de -)

Obtention d' $\alpha$ -bromoacides carboxyliques à partir des acides correspondants, à la suite d'un traitement de ceux-ci par du brome en présence d'une quantité catalytique de phosphore.





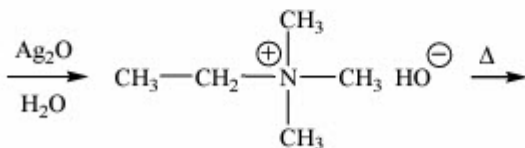
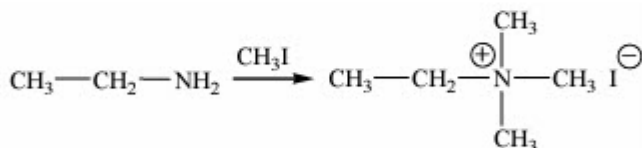
Ces  $\alpha$ -bromoacides, traités par  $\text{NH}_3$ , fournissent des acides  $\alpha$ -aminés. Voir pages 76, 77.

### ► Hinsberg (test de -)

Réaction des amines avec le chlorure de benzènesulfonyl aboutissant à des sulfonamides. Les amines tertiaires ne réagissent pas. Les amines primaires et secondaires réagissent mais seul le sulfonamide issu des amines primaires est soluble en milieu basique. Ce test permet donc de faire la distinction entre les amines primaires, secondaires et tertiaires. Voir page 84.

### ► Hofmann (dégradation de -)

Formation, à la suite de la méthylation exhaustive d'une amine, d'un alcène et d'une amine tertiaire. Cette réaction d'élimination implique la pyrolyse d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire.

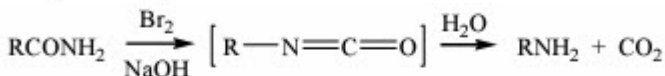


Voir pages 118, 119.

[Voir aussi **HOFMANN** (règle de -).]

### ► Hofmann (réaction de -)

Transformation d'un amide primaire en amine primaire amputée d'un atome de carbone, à la suite d'un traitement par de l'hypobromite via un isocyanate en guise d'intermédiaire.

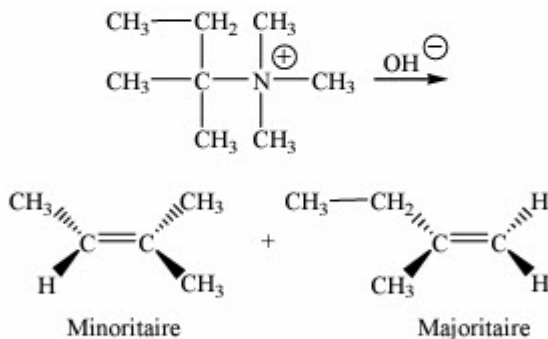


Voir pages 88, 89.

[Voir aussi **CURTIVS** (réarrangement de -), **LOSSEN** (réarrangement de -).]

### ► Hofmann (règle de -)

Lorsqu'un hydroxyde d'ammonium quaternaire contenant des groupes alkyle différents se décompose, c'est l'alcène le *moins* substitué qui se forme majoritairement.



[Voir aussi **SAYTZEV** (règle de -).]

### ► Hückel (règle de -)

Critère «  $4n + 2$  » d'aromaticité. Voir page 39.

### ► Jones (oxydation de -)

Test d'identification des alcools primaires et secondaires vis-à-vis des alcools tertiaires. Les alcools primaires et secondaires s'oxydent, respec-



tivement, en acides et en cétones sous l'action de l'acide chromique en présence d'acide sulfurique. Le réactif vire de l'orange au vert.

Voir pages 106, 107.

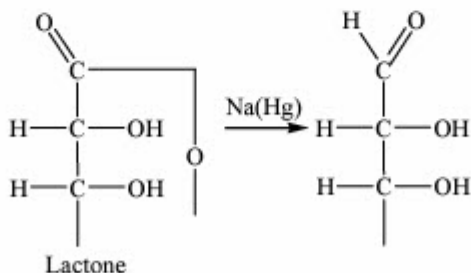
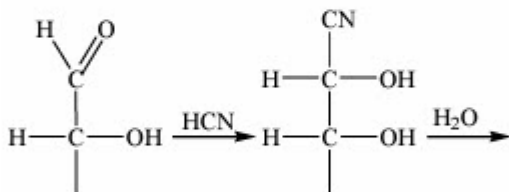
[Voir aussi **SARETT** (oxydation de -), **LUCAS** (test de -).]

### ► Kharasch (effet -)

Voir **MARKOVNIKOV** (règle de -).

### ► Kiliani-Fischer (synthèse de -)

Extension de la chaîne carbonée (un carbone en plus) d'un aldose à la suite d'un traitement par du cyanure d'hydrogène. L'hydrolyse de la cyanhydrine obtenue, suivie de la réduction de la lactone intermédiaire, fournit l'aldose homologue.



[Voir aussi **RUFF-FENTON** (dégradation de -), **WOHL** (dégradation de -).]

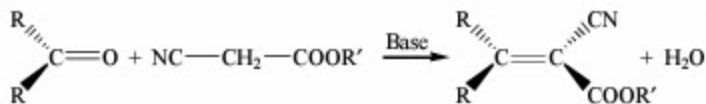
### ► Kjeldahl (méthode de -)

Dosage de l'azote dans des liquides naturels contenant des protéines (par exemple du lait), par dégradation en présence d'acide sulfurique et d'un catalyseur approprié. L'azote organique est ainsi transformé quantitativement en sulfate d'ammonium, dont on libère l'ammoniac en y ajoutant de l'hydroxyde de sodium. Cet ammoniac est recueilli par distillation dans un volume connu d'une solution standard d'acide sulfurique. Un titrage en retour de l'acide en excès permet de déterminer le pourcentage d'azote dans l'échantillon soumis à l'analyse.

[Voir aussi **DUMAS** (méthode de -), **VAN SLYKE** (dosage de -).]

### ► Knoevenagel (condensation de -)

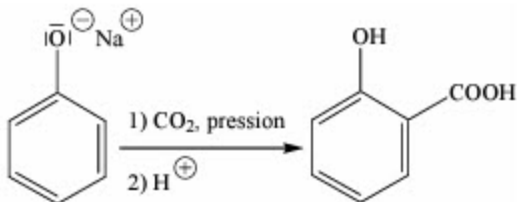
Condensation, en milieu basique, d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un composé contenant un méthylène actif, aboutissant à la formation d'un dérivé fonctionnel  $\alpha,\beta$ -insaturé.



[Voir aussi **PERKIN** (réaction de -).]

### ► Kolbe-Schmitt (réaction de -)

Formation d'acide salicylique en traitant le phénolate, sous pression, par du dioxyde de carbone.



Voir pages 108, 109.

### ► Le Chatelier (principe de -)

Tout système soumis à une variation des paramètres qui régissent son équilibre évolue dans la direction qui permet de neutraliser cette variation.

Voir page 76.

### ► Liebig (combustion de -)

Transformation quantitative, par l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène contenus dans des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, lesquels produits sont collectés par des adsorbants adéquats pour être dosés (cf. analyse élémentaire).

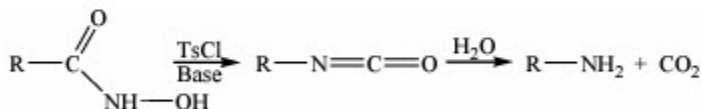
### ► Lindlar (catalyseur de -)

Pd-Pb-CaCO<sub>3</sub>, permettant d'hydrogéner sélectivement une triple liaison carbone-carbone en un alcène *cis*.

Voir pages 20, 21.

### ► Lossen (réarrangement de -)

Transformation d'un acide hydroxamique, via un isocyanate, en une amine primaire amputée d'un carbone.



[Voir aussi **CURTIUS** (réarrangement de -), **HOFMANN** (réarrangement de -).]

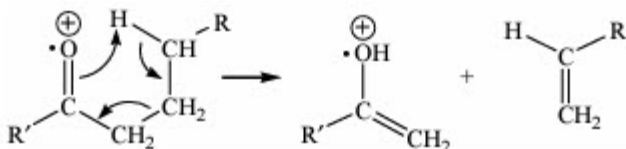
### ► Lucas (test de -)

Test, avec un réactif à base de chlorure de zinc dans de l'acide chlorhydrique concentré, permettant de faire la distinction entre les alcools primaires et les alcools secondaires ou tertiaires. Ces derniers réagissent en formant un halogénoalcane, lequel se sépare de la solution du réactif en formant une seconde couche ou une émulsion (trouble). Les alcools primaires ne réagissent pas.

[Voir aussi **JONES** (oxydation de -).]

### ► McLafferty (réarrangement de -)

Bombardement électronique (en spectrométrie de masse) provoquant une scission des composés carbonylés – possédant un hydrogène en  $\gamma$  – en un alcène et en un fragment énoïque.



### ► Maillard (réaction de -)

Réaction des groupes amino des protéines, peptides et autres acides aminés avec le groupe hydroxyle « glycosidique » des sucres aboutissant, en définitive, à la formation de pigments brunâtres appelés mélanoidines.

Cette réaction est très importante lors de la cuisson des matières alimentaires.

### ► Mannich (réaction de -)

Réaction des composés présentant un hydrogène actif (par exemple la propanone) avec un aldéhyde non énoisable (par exemple le méthanal) et de l'ammoniac ou une amine (primaire ou secondaire), aboutissant à des produits aminométhylés (appelés bases de Mannich).

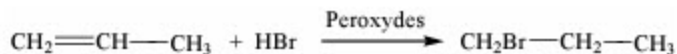


### ► Markovnikov (règle de -)

Lors de l'addition électrophile d'un réactif dissymétrique (par exemple HBr) sur un alcène dissymétrique, la partie électrophile du réactif (ici H<sup>+</sup>) se fixe habituellement sur le carbone le plus hydrogéné tandis que, consécutivement, la partie nucléophile du réactif (ici Br<sup>-</sup>) se fixe sur l'autre carbone.



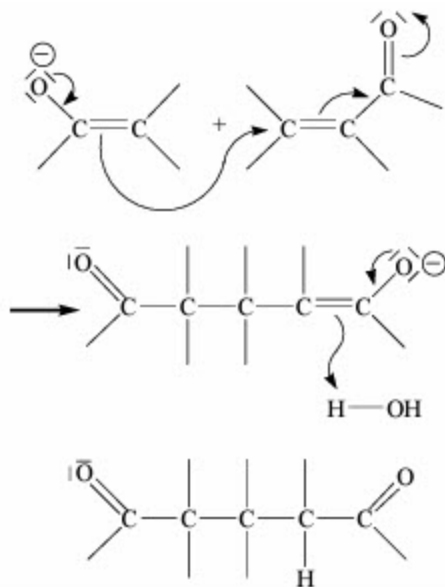
La règle anti-Markovnikov, qui correspond à l'inverse, s'applique si des peroxydes sont présents (effet Kharasch).



Voir pages 16, 17, 20, 21.

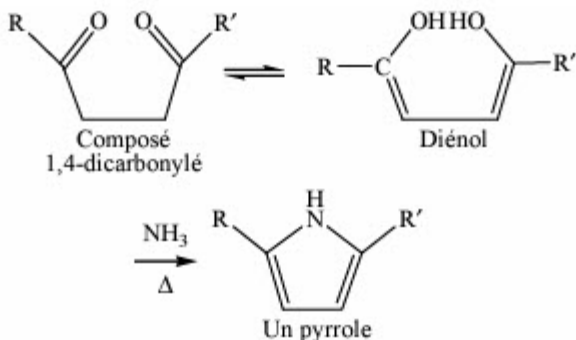
### ► Michael (réaction de -)

Addition conjuguée, en milieu basique, de composés carbonylés avec méthylène actif – c'est-à-dire susceptibles de fournir un énolate – à des aldéhydes ou cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés.



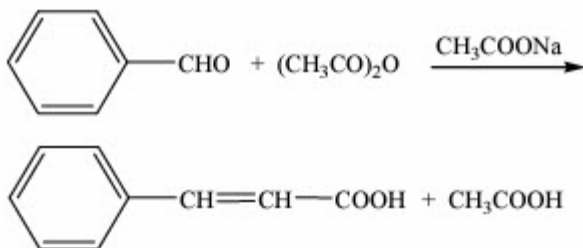
### ► Paal-Knorr (synthèse pyrrolique de -)

Formation de pyrroles par cyclisation de composés 1,4-dicarbonylés avec de l'ammoniac.



### ► Perkin (réaction de -)

Condensation, en milieu basique, d'un aldéhyde aromatique avec un anhydride aboutissant à un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -insaturé.



[Voir aussi **KNOEVENAGEL** (condensation de -).]

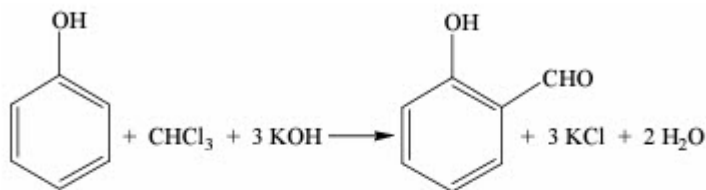
### ► Raney (nickel -)

Catalyseur d'hydrogénation obtenu en fondant du nickel avec de l'aluminium à parts égales. L'alliage est ensuite réduit en poudre et traité par une solution de NaOH en vue de dissoudre la majorité (mais pas la totalité) de l'aluminium.

Voir pages 100, 101.

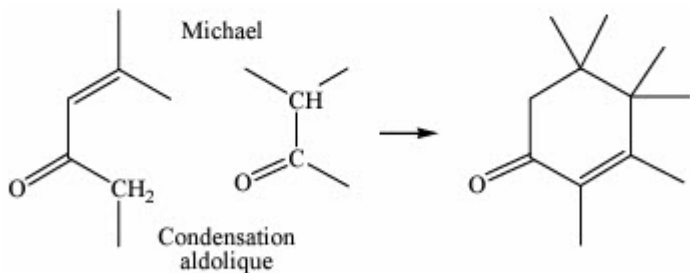
### ► Reimer-Tiemann (réaction de -)

Formation d'aldéhydes phénoliques à partir de phénols, de chloroforme et d'hydroxyde de potassium.



### ► Robinson (réaction d'annellation de -)

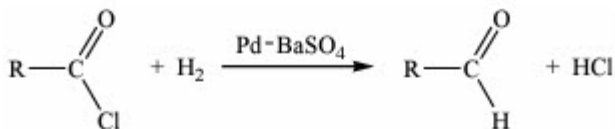
Formation de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées incluses dans un cycle à six pièces lors de l'addition de composés carbonylés avec méthylène actif à une méthylvinylcétone (réaction de Michael), suivie d'une condensation aldolique intramolécule.



Sir Robert Robinson obtint le prix Nobel de chimie en 1947.

### ► Rosenmund (réduction de -)

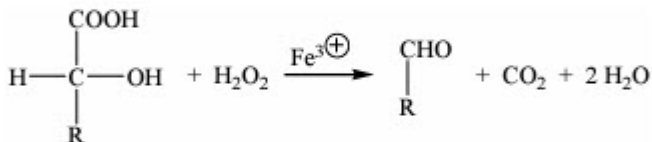
Réduction des chlorures d'acide en aldéhydes, grâce à un catalyseur qui a été empoisonné afin d'éviter une hydrogénation plus poussée.



Voir pages 84, 85.

### ► Ruff-Fenton (dégradation de -)

Raccourcissement de la chaîne carbonée (un carbone en moins) d'un aldose à la suite de l'oxydation de l'acide aldonique correspondant par du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques.



[Voir aussi **KILIANI-FISCHER** (synthèse de -), **WOHL** (dégradation de -).]

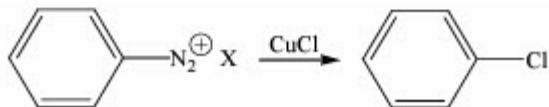
### ► Sabatier-Senderens (réduction de -)

Hydrogénation catalytique des composés organiques en phase vapeur, par passage sur du nickel finement pulvérisé et chaud.

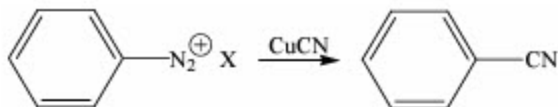
Paul Sabatier obtint, pour la découverte de l'hydrogénation catalytique, le prix Nobel de chimie en 1912.

### ► Sandmeyer (réaction de -)

Substitution des groupes diazonium de composés aromatiques par un atome de chlore (ou de brome) ou par un groupe cyanure en présence de sels cuivreux.







Voir pages 118, 119.

[Voir aussi **SCHIEMANN** (réaction de -).]

### ► Sanger (réactif de -)

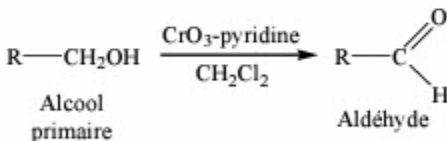
Benzène désactivé porteur d'un fluor, en l'occurrence le 2,4-dinitrofluorobenzène, capable de subir une substitution nucléophile par l'acide aminé *N*-terminal d'un peptide, en vue de détacher celui-ci et de l'identifier.

Frederick Sanger obtint le prix Nobel de chimie en 1958 et en 1980.

Voir page 52.

### ► Sarett (oxydation de -)

Oxydation des alcools primaires en aldéhydes par le complexe  $\text{CrO}_3$ -pyridine (chlorochromate de pyridinium ou PCC) dans du dichlorométhane.



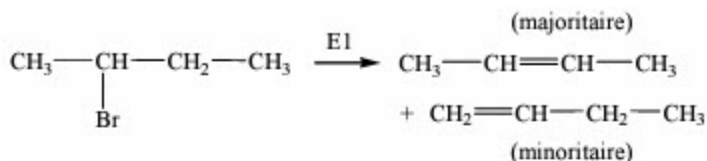
Voir pages 106, 107.

NB : C'est l'absence d'eau qui empêche l'oxydation plus poussée de l'aldéhyde.

[Voir aussi **JONES** (oxydation de -).]

### ► Saytzev (règle de -)

Lors des éliminations se produisant selon le mécanisme  $\text{E1}$ , c'est l'alcène le *plus* substitué qui se forme majoritairement.



Voir pages 106, 107.

[Voir aussi **HOFMANN** (règle de -).]

### ► Schiemann (réaction de -)

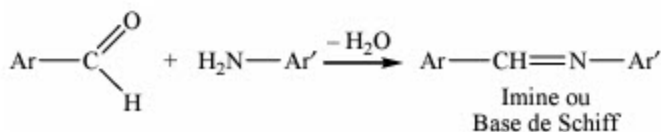
Substitution des groupes diazonium de composés aromatiques par un atome de fluor, via la formation d'un fluoroborate qui est ensuite décomposé par voie thermique.



[Voir aussi **SANDMEYER** (réaction de -).]

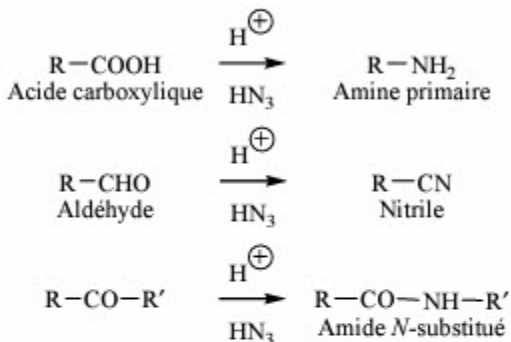
### ► Schiff (bases de -)

Nom donné aux produits de condensation des aldéhydes ou des cétones avec des amines primaires. Ce sont en fait des imines.



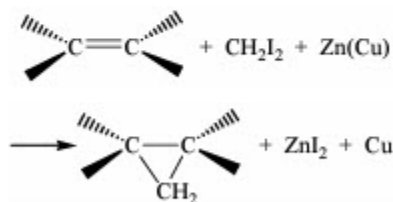
### ► Schmidt (réaction de -)

Addition d'acide azohydrique,  $\text{HN}_3$ , catalysée par de l'acide sulfurique, à des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones, ce qui fournit, respectivement, une amine primaire, un nitrile et un amide *N*-substitué.



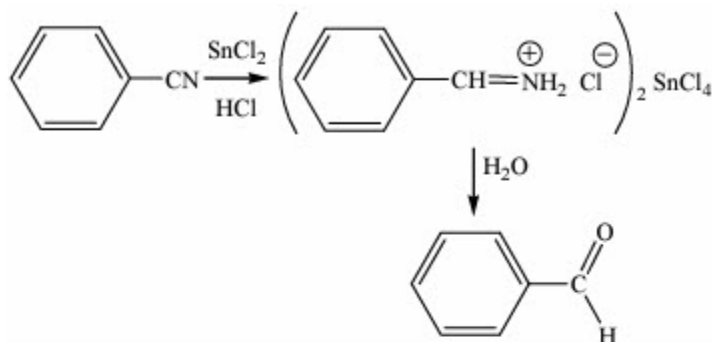
### ► Simmons-Smith (réaction de -)

Synthèse stéréospécifique de cyclopropanes à partir d'alcènes traités par du diiodométhane et de l'amalgame de cuivre.



### ► Stephen (réaction de -)

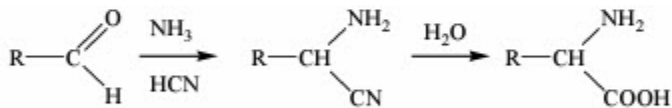
Séquence réactionnelle permettant de transformer les nitriles aromatiques en aldéhydes. Le nitrile est d'abord traité par un mélange de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique. Le complexe formé avec le sel d'iminium est ensuite hydrolysé en aldéhyde.



Voir pages 92, 93.

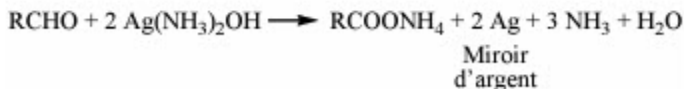
### ► Strecker (synthèse des acides aminés selon -)

Synthèse des acides  $\alpha$ -aminés à partir d'aldéhydes, lesquels sont traités par de l'ammoniac et du cyanure d'hydrogène. Les  $\alpha$ -aminonitriles obtenus sont ensuite hydrolysés en  $\alpha$ -aminoacides.



### ► Tollens (réactif de -)

Solution ammoniacale de nitrate d'argent, utilisée pour identifier les sucres réducteurs et les aldéhydes. Ceux-ci sont oxydés en acides carboxyliques correspondants et il y a apparition d'un miroir d'argent.



Voir pages 100, 101.

[Voir aussi FEHLING (liqueur de -).]

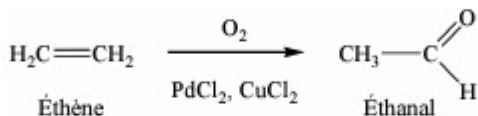
### ► Van Slyke (dosage de -)

Traitement des amines aliphatiques primaires ou des acides aminés par de l'acide nitreux, suivi du dosage volumétrique de l'azote dégagé.

[Voir aussi **DUMAS** (méthode de -), **KJELDAHL** (méthode de -).]

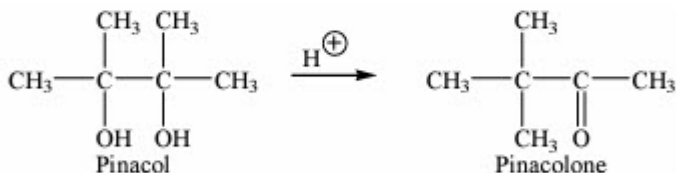
### ► Wacker (oxydation de -)

Oxydation de l'éthène en éthanal par l'oxygène en présence de chlorures de palladium et de cuivre en guise de catalyseurs.



### ► Wagner-Meerwein (réarrangement de -)

Migration d'un groupe alkyle ou aryle (ou même d'un simple ion hydrure) d'un carbone vers son voisin. Le réarrangement pinacolique en est un exemple classique :



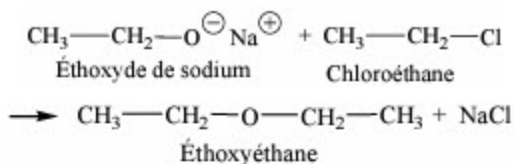
### ► Walden (inversion de -)

Inversion de configuration au niveau d'un carbone chiral, lors des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire ( $S_N2$ ).

Voir page 123.

### ► Williamson (synthèse de -)

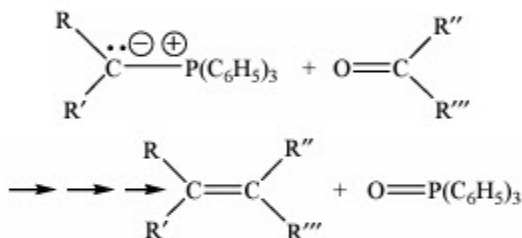
Obtention d'éthers par des réactions de substitution nucléophile, en l'occurrence l'attaque d'un halogénoalcane par un alcoolate approprié.



Voir pages 106, 107, 124, 125.

### ► Wittig (réaction de -)

Formation d'un alcène à partir d'un composé carbonylé et d'un ylure de phosphonium, via une « bétaine ».



Georg Wittig obtint, pour cette réaction, le prix Nobel de chimie en 1979.

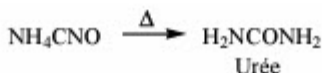
### ► Wohl (dégradation de -)

Raccourcissement de la chaîne carbonée (un carbone en moins) d'un aldose selon le procédé inverse de la synthèse de Kiliani-Fischer, faisant intervenir un traitement par de l'oxyde d'argent ammoniacal pour enlever le groupe nitrile.

[Voir aussi **KILIANI-FISCHER** (synthèse de -), **RUFF-FENTON** (dégradation de -).]

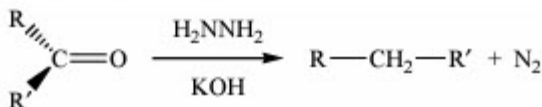
### ► Wöhler (synthèse de -)

Réalisation, en 1828, par Friedrich Wöhler de la première synthèse organique à partir d'entités inorganiques, en l'occurrence la synthèse de l'urée à partir de cyanate d'ammonium.



### ► Wolff-Kishner (réduction de -)

Réduction des groupes carbonyle des aldéhydes et des cétones en groupes méthylène par de l'hydrazine et une base forte.



Voir pages 100, 101.

[Voir aussi CLEMMENSEN (réduction de -).]

### ► Woodward-Hoffmann (règles de -)

Règles qui permettent de prévoir le déroulement stéréochimique de certaines réactions concertées en termes de symétrie des orbitales moléculaires en interaction.

Robert B. Woodward obtint le prix Nobel de chimie en 1965. Roald Hoffmann (à ne pas confondre avec le chimiste allemand August Wilhelm von Hofmann) obtint, pour cette théorie, le prix Nobel de chimie en 1981.

### ► Wurtz (réaction de -)

Couplage de deux radicaux alkyle en traitant deux moles d'un halogénoalcane avec deux moles de sodium.



### ► Ziegler-Natta (polymérisation de -)

Polymérisation de monomères vinyliques dans des conditions relativement douces à l'aide de catalyseurs particuliers, fournissant des chaînes linéaires, régulières et douées d'une densité ainsi que d'une résistance remarquables.

Karl Ziegler et Giulio Natta obtinrent, pour leurs travaux, le prix Nobel de chimie en 1963.

## Bibliographie

ARNAULD Christian. *Chimie organique*. Mémo-guides. Masson, Paris, 1997.

ARNAUD Paul. *Chimie organique*. Cours, QCM et applications. 17<sup>e</sup> édition revue et augmentée par Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel et Nicolas Brosse. Dunod, Paris, 2004.

DEPOVERE Paul. *Chimie organique*. Mémento. 2<sup>e</sup> édition. De Boeck Université, Bruxelles, 2005.

HART Harold et CONIA Jean-Marie, *Introduction à la chimie organique*, Dunod, Paris, 2002.

MCMURRY John. *Chimie organique. Les grands principes*. Cours et exercices corrigés. Traduit de l'américain (4th edition) par Christophe Darcel et Jacques Uziel. Dunod, Paris, 2000.

SMADJA Jacqueline. *Abrégé de chimie organique*. Belin, Paris, 2004.

VOLLHARDT K. Peter C. et SCHORE Neil E. *Traité de chimie organique*. Traduit de l'américain (4th edition) par Paul Depovere. De Boeck Université, Bruxelles, 2004.



# Index

## A

- accolement 45, 61
- acétal 98, 106
- acétalisation 99
- acétamide 86
- acétate d'isoamyle 79
- acide 102
  - acétique 71
  - acrylique 71
  - anthranilique 112
  - barbiturique 116
  - benzoïque 73
  - carboxylique 71, 76, 77
  - citrique 103
  - formique 71
  - fumarique 72
  - glutarique 72
  - maléique 72
  - malonique 71
  - mévalonique 102
  - nicotinique 73
  - nitreux 118
  - oxalique 71
  - phtalique 73
  - picrique 109
  - salicylique 108, 109
  - succinique 72
  - sulfonique 78
  - undécylénique 71
- acylation de Friedel-Crafts 53
- adamantane 31
- addition nucléophile 98
- addition-élimination 76, 77, 81, 84, 118, 119
- alanine 113
- alcaloïde 120
- alcane 1, 10, 11
- alcène 12, 16, 17
- alcool 102, 106
- alcyne 18, 20, 21
- aldéhyde 94, 99
- alkylation de Friedel-Crafts 53, 118
- amide 86, 88, 89
- amine 112, 118, 119
- androstane 33
- anhydride
  - acétique 75
  - succinique 75

aniline 112  
anthracène 44  
anti-Markovnikov 16, 20  
anti-Saytzev 119  
Arndt-Eistert (synthèse de -) 133  
aspirine 80, 109  
attaque  
  électrophile 129, 130  
  nucléophile 106, 128, 129

**B**

bases de Schiff 154  
bateau 23  
Bayer-Villiger (réaction de -) 133  
Beckmann (réarrangement de -)  
134  
Beilstein (test de -) 133  
benzène 52  
benzyne 43  
Birch (réduction de -) 134  
biuret 116  
Blanc (réaction de -) 134  
 $\beta$ -Naphтол 102  
Bodroux-Chichibabin (synthèse  
de -) 135  
Borodine (réaction de -) 135  
Bouveault (synthèse de -) 135  
Brown (réaction de -) 135

**C**

Cahn 7, 13  
Cahn, Ingold et Prelog (règles de -)  
136  
calciférol 38  
camphre 97  
Cannizzaro (réaction de -) 136  
carbocycle MADONC 41

carbones *pseudo-asymétriques* 104  
catalyse  
  acide 81  
  basique 81  
catalyseur 20  
  de Lindlar 20, 21  
centre chiral 5  
cétone 96, 99  
*chaise* 23  
chlorochromate de pyridinium 108  
chloroforme 122  
chlorure  
  de choline 114  
  de tosylole 83  
cholane 34  
cholestane 34  
Claisen (condensation de -) 136  
Clemmensen (réduction de -) 137  
clivage oxydatif 16  
colorant 118  
  azoïque 119  
combustible 10, 11  
combustion 10, 16, 17, 21  
composé  
  halogéné 122  
  *méso* 23  
condensation 98, 99, 118, 119  
  aldolique 100, 101  
  de Claisen 81, 82  
configuration  
  *E* 13  
  *Z* 13  
configurations *cis et trans* 24  
conformation 1  
  antipériplanaire 124  
copulation diazoïque 118, 119  
craquage 10

cumène 40

Curtius (réaction de -) 137

cyanhydrine 98, 99

## D

décaline 43

dérivé

des acides carboxyliques 76

nitré 126

nitrosé 126

déshydratation 76, 77, 106, 107

désulfuration 110, 111

des thioacétals 100, 101

dextrose 9, 63

diastéréo-isomère 13, 22, 24, 43

diazotation 119

Dieckmann (réaction de -) 137

Diels-Alder (réaction de -) 138

diglyme 127

dihydroxylation 16, 17

dimercaprol 110

dismutation 100

DTBP 131

Dumas (méthode de -) 138

## E

Edman (dégradation de -) 138

effet Kharasch 16

élimination 106, 124, 125

de Hofmann 118, 119

énantiomère 6, 23, 24, 25

époxydation 16

époxyde 128, 129

équilibre conformationnel 24, 25

ergostane 34

ester 79, 81, 82

estérification 76, 77, 84, 85, 106,

107

estrane 33

étage d'oxydation 90, 92

éther 126, 128

éther-couronne 130

## F

Fehling (liqueur de -) 138

Fischer (synthèse indolique de -)  
139

Fischer-Speier (estérification de -)  
139

Fréon-115 122

Friedel-Crafts (réactions de -) 140

Fries (réarrangement de -) 140

furane 59, 66

fusion alcaline 78

## G

Gabriel (synthèse de -) 141

Gatterman-Koch (réaction de -)  
141

glucose 103

gonane 32, 50

Grignard 125

(réactions de -) 142

groupe

alcényle 14

alkyle 3

carbonyle 98

fonctionnel 69

protecteur 98, 110, 111

## H

halogénéation 10, 11, 16, 17, 20, 21,  
52, 53

halogénoalcane 124, 125

halogénure d'acide 83, 84, 85

Hantzsch (synthèse pyridinique de -) 142  
Hell-Volhard-Zelinsky (réaction de -) 142  
hémiacétalisation 99  
    acétalisation 107  
hémiacétals 98  
héroïne 78  
hétéroatome 55  
hexahélicène 51  
Hinsberg (test de -) 143  
Hofmann  
    (dégradation de -) 143  
    (réaction de -) 144  
    (règle de -) 144  
Hückel 39  
    (règle de -) 144  
hydratation 16, 17, 20, 21, 98, 99  
hydrazine 116  
hydrazone 98, 99  
hydroboration-oxydation 16, 17, 20, 21  
hydrocarbure  
    aromatique 39  
    cyclique 22  
    hétérocyclique 55  
    polycyclique 27  
    ponté 29  
hydrogénation 17, 20, 21, 84, 85, 98  
    catalytique 16  
hydrogène indiqué 44, 57  
hydrohalogénéation 16, 20, 21  
hydrolyse 16, 81, 84, 85, 88, 89, 92, 93  
    acide 82  
    basique (saponification) 82  
hydroxylamine 116

**I**  
image spéculaire 6  
imidazole 59  
*imide* 114  
imine 99, 120, 154  
Ingold 7, 13  
intermédiaire tétraédrique 76  
inversion de Walden 124  
isomère 3  
    *cis* ou *trans* 13  
    de structure 3

**J**  
Jones 107  
    (oxydation de -) 144

**K**  
Kharasch (effet -) 145  
Kiliani-Fischer (synthèse de -) 145  
Kjeldahl (méthode de -) 146  
Knoevenagel (condensation de -) 146  
Kolbe-Schmitt (réaction de -) 146

**L**  
Le Bel et van't Hoff 5  
Le Chatelier (principe de -) 147  
Liebig (combustion de -) 147  
Lindlar (catalyseur de -) 147  
Lossen (réarrangement de -) 147  
Lucas (test de -) 147

**M**  
Maillard (réaction de -) 148  
Mannich (réaction de -) 148  
Markovnikov (règle de -) 148  
McLafferty (réarrangement de -) 148

MCPBA 16  
mécanisme  
  électrophile 16  
  radicalaire 10  
*méso* 104  
Michael (réaction de -) 149  
morphine 78  
morpholine 56

## N

naphtalène 42  
nickel Raney 100, 110  
nitramine 126  
nitration 52, 53, 108, 109  
nitrile 90, 92, 93  
nomenclature en « a » 55  
nucléophile 118

## O

oxime 98, 99  
oxydation 106, 107, 108, 110  
oxyde d'éthylène 56, 58  
ozonide 60  
ozonolyse 16, 17

## P

Paal-Knorr (synthèse pyrrolique de -) 149  
Pasteur 5  
Perkin (réaction de -) 150  
peroxyde 130  
  de benzoyle 131  
phénanthrène 41, 50  
phénol 102, 108, 109  
phloroglucinol 102  
phtalazine 57  
phtalimide 115

pipéridine 60  
polymérisation 16  
prégnane 34  
Prelog 7, 13  
Principe de Le Chatelier 76  
projection de Fischer 103, 113  
pyrazole 65  
pyrène 46  
pyridine 60, 61, 65, 78  
pyrimidine 60, 61, 65  
pyrolyse 10, 11  
pyrrole 56, 59

## R

racémique 124  
Raney (nickel -) 150  
réactif  
  de Grignard 20, 81, 98, 124  
  de Jones 106  
  de Sanger 52  
  de Sarett 108  
réaction  
  à l'iodoforme 100  
  de Cannizzaro 100, 101  
  de Diels-Alder 16, 108  
  de Friedel-Crafts 52  
  de Hell-Volhard-Zelinsky 76, 77  
  de Hofmann 88, 89  
  de Kolbe-Schmitt 108, 109  
  de Sandmeyer 118, 119  
  de Stephen 92, 93  
réduction 77, 81, 84, 85, 88, 89, 92, 93, 98  
  de Clemmensen 100, 101  
  de Rosenmund 84, 85  
  de Wolff-Kishner 100, 101  
régiosélectivité 16, 128  
  anti-Saytzev 118

règle

de Markovnikov 16, 20

de Saytzev 106, 124

Reimer-Tiemann (réaction de -) 151

Robinson (réaction d'annellation de -) 151

Rosenmund (réduction de -) 151

Ruff-Fenton (dégradation de -) 152

rupture homolytique 10

## S

Sabatier-Senderens (réduction de -) 152

Sandmeyer (réaction de -) 152

Sanger (réactif de -) 153

saponification 81

Sarett 107

(oxydation de -) 153

Saytzev 107, 125

(règle de -) 153

Schiemann (réaction de -) 154

Schiff (bases de -) 154

Schmidt (réaction de -) 155

sel

d'ammonium 114

de diazonium 118, 119

Simmons-Smith (réaction de -) 155

sinistrorse 9, 62

spirane 28

Stephen (réaction de -) 155

stéréodescripteur 7

stéréo-isomère 6, 13, 24, 25

stéréospécifique 16, 128

stéroïde 32

stigmastane 34

Strecker (synthèse des acides aminés selon -) 156

styrène 40

substituant 3

substitution

électrophile 52

nucléophile 52, 119, 124, 125

succinimide 115

sulfonation 52, 53

synthèse de Williamson 106, 107, 124

système

de Hantzsch-Widman 57, 127

## T

tautomérie céto-énolique 100

test

de Fehling 100, 101

de Hinsberg 84

de Tollens 100, 101

thioacétal 110, 111

thioalcool 110

thioéther 126, 128

thiol 110, 111

thiophène 66

thiophénol 110

Tollens (réactif de -) 156

transestérification 81, 82

trichlorocarbane 115

## U

uréide 115

uréine 115

## V

Van Slyke (dosage de -) 157

von Baeyer 29

**W**

Wacker (oxydation de -) 157

Wagner-Meerwein (réarrangement de -) 157

Walden (inversion de -) 157

Williamson 125

(synthèse de -) 157

Wittig (réaction de -) 158

Wohl (dégradation de -) 158

Wöhler (synthèse de -) 158

Wolff-Kishner (réduction de -) 159

Woodward-Hoffmann (règles de -) 159

Wurtz (réaction de -) 159

**Z**

Ziegler-Natta (polymérisation de -) 159

---

049472 - (I) - (2,5) - OSB 100\* - SCM - MMC  
Dépôt légal : Janvier 2006  
Imprimerie CHIRAT - 42540 Saint-Just-la-Pendue  
N° 8000

*Imprimé en France*



# SCIENCES SUP

Série Aide-mémoire

Paul Depovere

## CHIMIE ORGANIQUE

Cet ouvrage synthétique et novateur rassemble l'essentiel des notions à connaître en chimie organique en fin de 2<sup>e</sup> année d'études supérieures.

Les principaux composés organiques sont abordés sous deux angles différents et complémentaires. Le premier a trait à la **nomenclature** : l'auteur dévoile les astuces qui permettront à l'étudiant de se confronter à tous types de molécules notamment celles qui présentent un intérêt thérapeutique. La deuxième approche de ce livre est la **réactivité**. Un résumé décrit le comportement des divers groupes fonctionnels en chimie organique. Chaque résumé est suivi d'un tableau avec les formules et les réactions. L'utilisation de la couleur facilite la compréhension.

Cet aide-mémoire est donc un outil de travail très utile pour la préparation d'examens, de concours ou d'exposés. Il apparaîtra rapidement comme un ouvrage indispensable aux étudiants en 1<sup>re</sup> ou 2<sup>e</sup> années d'études supérieures (Licences 1 ou 2, PCEM 1, PCEP 1, BTS ou IUT de chimie, classes préparatoires scientifiques).

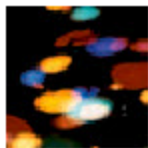


9 782100 494729



ISBN 2 10 049472 4

www.dunod.com



PAUL DEPOVERE

est professeur à l'université catholique de Louvain et à l'université Laval.

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE

SCIENCES DE LA VIE

SCIENCES DE LA TERRE



DUNOD