

Chapitre XVI : *Cétones et des aldéhydes*

Plan :

II- FORMATION DE CETONES ALDEHYDES	2
1- Par oxydation des alcools	2
a- Oxydation ménagée des alcools primaires.....	2
b- Oxydation des alcools secondaires en cétones	4
2- Par oxydation des alcènes	4
a- Oxydation de Lemieux-Johnson	4
b- Action de l'ozone sur les alcènes (complément).....	5
c- Hydroboration oxydante des alcènes (complément)	6
3- Action des organomagnésiens (cf. Cours de Spéciale)	7
a- Sur des chlorures ou anhydrides d'acide	7
b- Sur un nitrile R'CN.....	7
c- Sur le diméthylformamide ou DMF.....	8
4- Par réaction d'acylation de Friedel et Craft sur le benzène et dérivé aromatique (compléments)	8
a- Conditions opératoires.....	8
b- Mécanisme : substitution électrophile aromatique	8
5- Par réduction des nitriles (compléments).....	9
a- Alkylation réductrice	9
b- Hydrogénation des nitriles	10

Chapitre XVI : Cétones et des aldéhydes

Nous allons rappeler dans ce paragraphe de manière non exhaustive les différentes méthodes de formation des *cétones-aldéhydes*, pour l'essentiel par *oxydation des alcools primaires et secondaires* et à partir des *organomagnésiens* (cf. Cours de Spéciale PC).

II- Formation de cétones aldéhydes

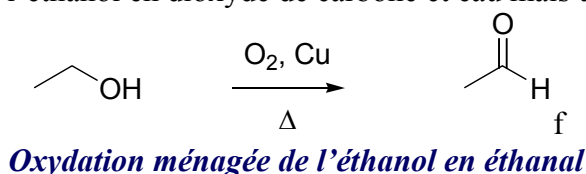
1- Par oxydation des alcools

a- Oxydation ménagée des alcools primaires

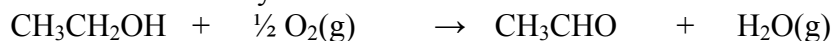
L'*oxydation ménagée* des *alcools primaires* en *aldéhydes* est la réaction opposée de la *réduction* d'un *aldéhyde* en *alcool primaire* par un hydrure nucléophile tel que :

- le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 dans l'éthanol ;
- ou le tétrahydruroaluminat de lithium LiAlH_4 dans le THF.

L'éthanol est ainsi transformé, en phase gazeuse, en éthanal en présence d'oxygène de l'air et de catalyseur métallique tel que le cuivre (expérience de la lampe sans flamme, le cuivre permettant non pas une combustion de l'éthanol en dioxyde de carbone et eau mais une oxydation en éthanal):



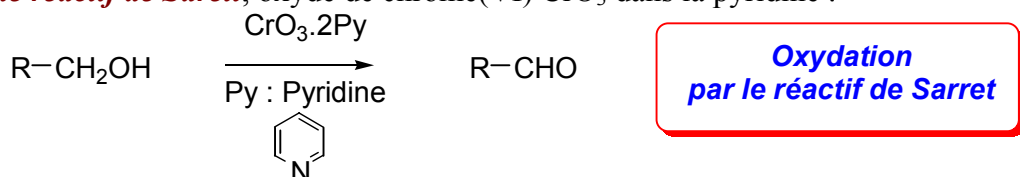
L'équation de cette réaction d'oxydoréduction est :



Cette réaction n'est possible qu'à partir de l'éthanol.

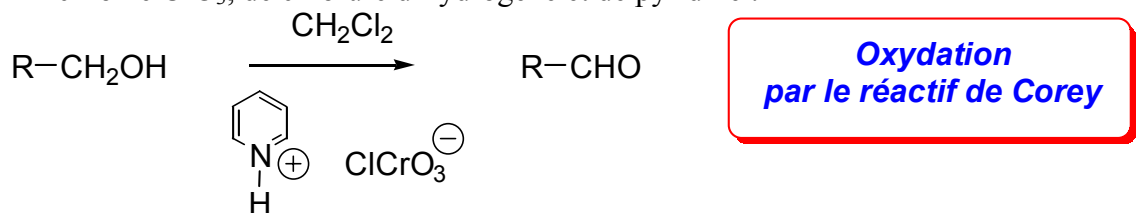
Des *alcools primaires* de masse molaire plus importante peuvent être oxydés de façon ménagée en aldéhyde par :

- **le réactif de Sarett**, oxyde de chrome(VI) CrO_3 dans la pyridine :



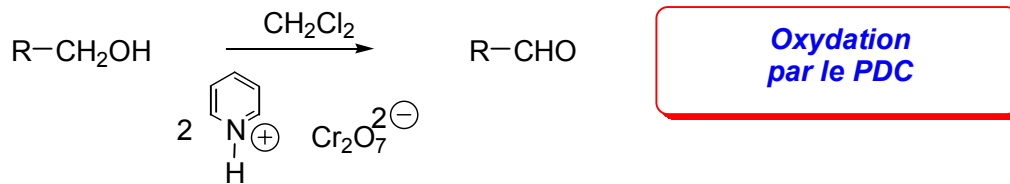
Oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes par le réactif de Sarett

- le **PCC** (Pyridinium ChloroChromate ou réactif de Corey) préparé à partir de trioxyde de chrome CrO_3 , de chlorure d'hydrogène et de pyridine :



Oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes par le PCC

- ou le **PDC** (Pyridinium DiChromate) préparé à partir d'acide chromique H_2CrO_4 formé lors du traitement du trioxyde de chrome CrO_3 par de l'eau et de pyridine dans le dichlorométhane (alors que dans le DMF, on obtient l'acide carboxylique) :



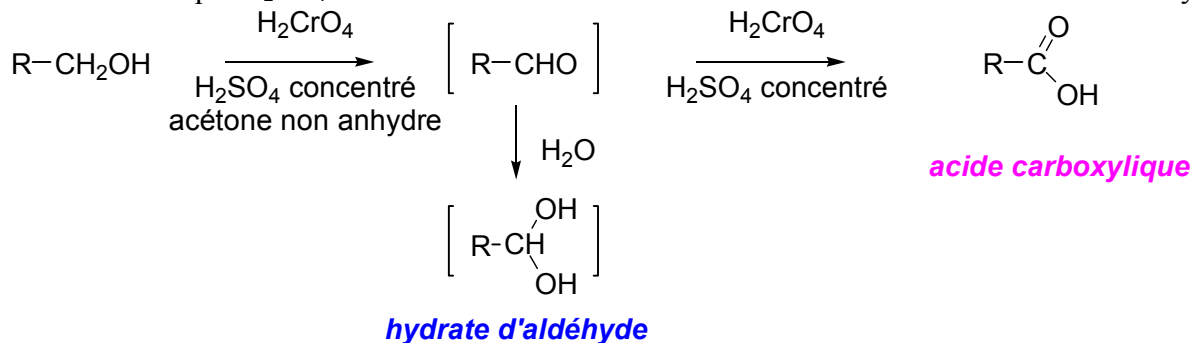
Oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes par le PDC

Remarque :

Il est nécessaire d'avoir un solvant **anhydre** car sinon l'aldéhyde formé, alors hydraté en présence d'eau, peut être sur-oxydé en acide carboxylique.

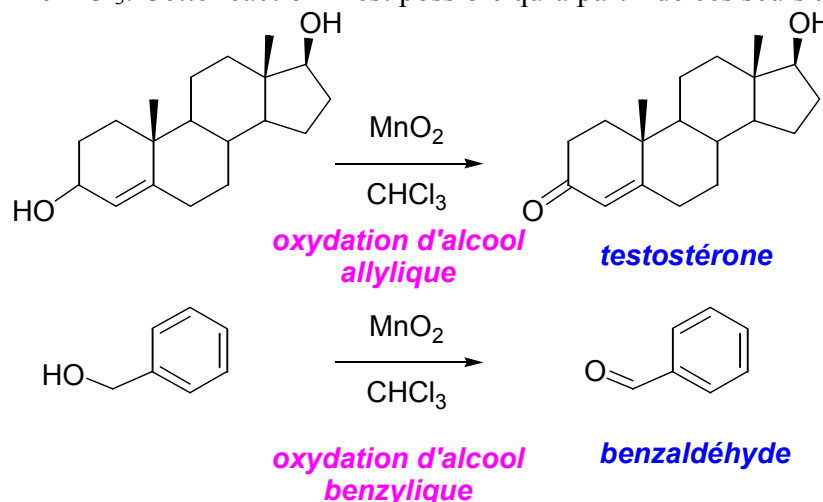
L'oxydation est dite « **ménagée** » si on obtient l'**aldéhyde** et non l'**acide carboxylique**.

L'oxydation d'un alcool primaire par le **réactif de Jones**, acide chromique H_2CrO_4 en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré dans l'acétone conduit à la formation d'un acide carboxylique :



Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques par le réactif de Jones

L'oxydation « **ménagée** » d'un alcool allylique ou benzylique peut se faire avec du **dioxyde de manganèse** MnO_2 dans le chloroforme $CHCl_3$. Cette réaction n'est possible qu'à partir de ces seuls alcools :



Oxydation ménagée d'alcools allyliques ou benzyliques par MnO_2

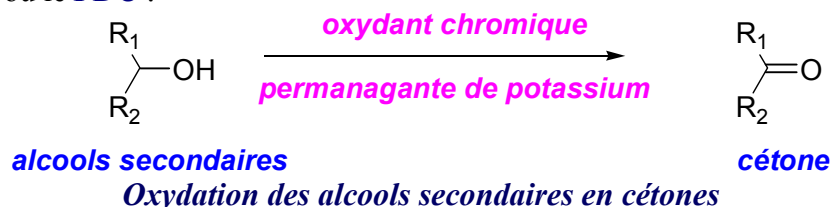
Remarque :

Les alcools allylique ou benzylique sont des alcools portant sur le carbone β une double liaison $C=C$ ou un cycle benzénique.

b- Oxydation des alcools secondaires en cétones

Divers **oxydants** peuvent être utilisés pour transformer **un alcool secondaire** en **cétones**. Les principaux sont :

- le **réactif de Jones** CrO_3 ou acide chromique H_2CrO_4 en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré dans l'acétone ou propanone ;
- le **permanganate de potassium** KMnO_4 en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 ;
- le **dichromate de potassium** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 ;
- le **PCC** ou le **PDC** :



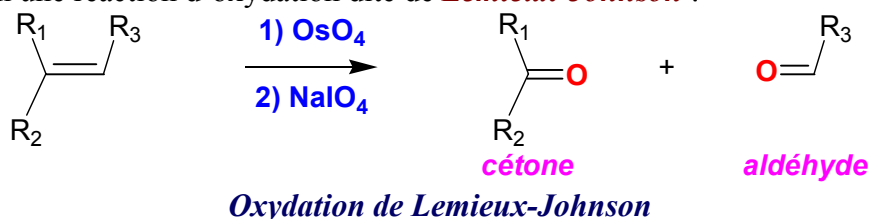
Remarque :

Ces oxydants à base d'oxydes métalliques de chrome ou de manganèse sont extrêmement polluants. Au niveau industriel, il convient d'utiliser des oxydants à base de chlore tels que l'ion hypochlorite ClO^- . Dans ce cas, une **catalyse par agent de transfert de phase** peut être utilisée.

2- Par oxydation des alcènes

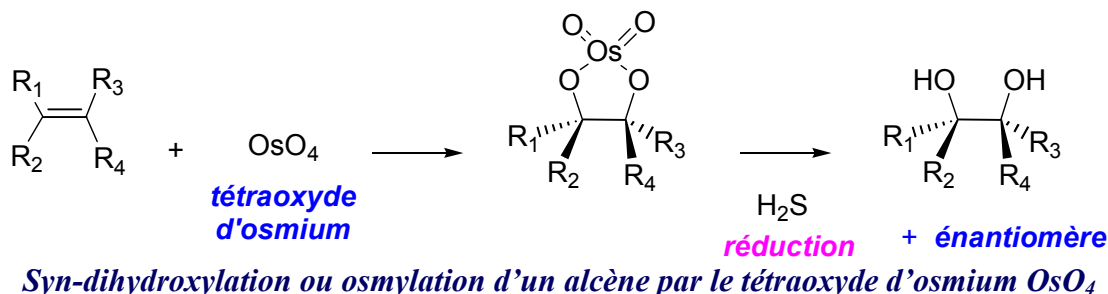
a- Oxydation de Lemieux-Johnson

L'action sur un **alcène** de **tétraoxyde d'osmium** OsO_4 (réaction d'**osmylation** d'un alcène) suivie de celle du **periodate de sodium** NaIO_4 conduit (**coupe oxydante**) à la formation d'**aldéhyde** ou de **cétone** selon une réaction d'oxydation dite de **Lemieux-Johnson** :



A noter que l'aldéhyde formé n'est pas sur-oxydé en acide carboxylique par le periodate.

A noter que le traitement d'un alcène par le **tétraoxyde d'osmium** OsO_4 suivie d'une réduction par le **sulfure de dihydrogène** ou l'eau conduit à un diol vicinal **syn**. Il s'agit d'une réaction **diastéréosélective** puisque seul le diol **syn** est obtenu, les deux fonctions hydroxyles s'étant additionnées sur la même face de la double liaison $\text{C}=\text{C}$:



Seules les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ les moins encombrées sont transformées selon ces conditions opératoires. Il est donc possible d'oxyder sélectivement un polyène en aldéhyde ou cétone :