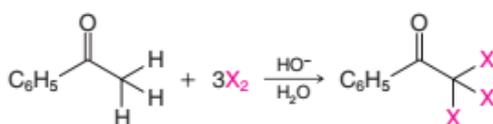
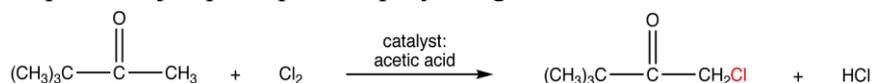


IV – Autres réactions de formation de liaisons C-X

IV-1- Avec les aldéhydes et cétones

L'action de X_2 sur les aldéhydes et cétones conduit aux produits carbonylés α -halogénés. Cette réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur -acide H^+ ou basique HO^- , pour former intermédiairement un énol ou un énolate.

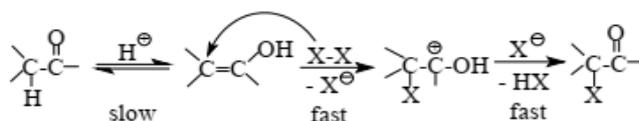
En milieu acide, la réaction donne accès au produit monohalogéné, alors qu'en milieu basique l'halogénéation se poursuit jusqu'au produit polyhalogéné.



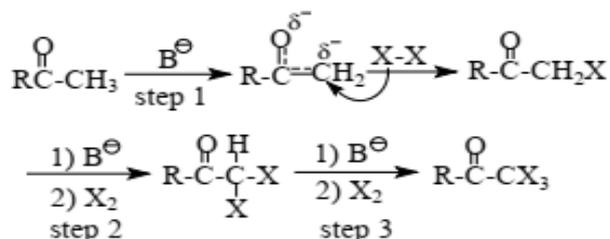
Mécanismes de l'halogénéation en α de $C=O$:

- par catalyse H^+ , la formation intermédiaire d'un énol, est suivie de l'addition de X_2 .

Cette réaction permet l'obtention du seul produit α -halogéné (moins basique que le composé carbonylé de départ, d'où la monohalogénéation).



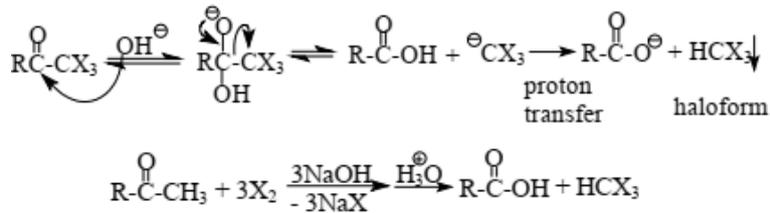
- par catalyse HO^- , on a formation intermédiaire d'un énolate, sur lequel s'additionne X_2



En catalyse basique, l'introduction d'un halogène en position α / $C=O$ va accélérer la formation de l'énolate : on observe les vitesses d'halogénations: step 1 < step 2 < step 3.

En conséquence, cette différence des vitesses favorise une nouvelle halogénéation, pour donner au final un produit α -trihalogéné.

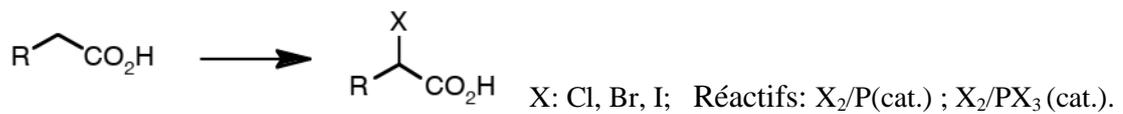
Dans le milieu réactionnel basique, le composé α -trihalogéné subit une transformation, connue sous le nom de réaction haloforme, pour former un acide carboxylique et un haloforme CHX_3 (exp. chloroforme,....).



Cette réaction est utilisée pour mettre en évidence la présence de méthylcétones ou d'acétyl (test de l'iodoforme) dans les composés chimiques.

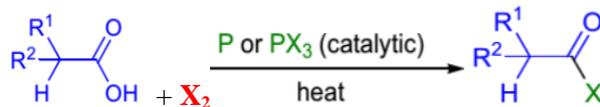
IV-2- Halogénéation en α de COOH : réaction de Hell-Volhard-Zelinsky

Les acides α -halo-carboxyliques sont préparés en traitant l'acide correspondant avec X_2 à des températures élevées en présence de quantités catalytiques de phosphore rouge (P) ou de trihalogénure de phosphore (PX_3).

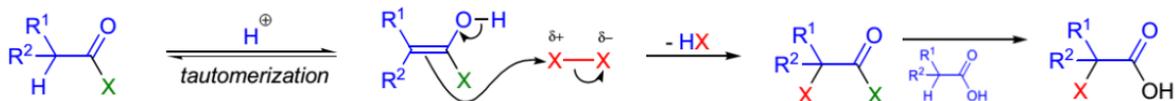


Mécanisme :

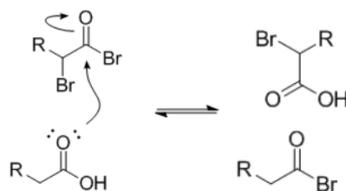
Dans la première étape, le phosphore réagit avec X_2 pour donner PX_3 , réactif d'halogénéation de l'acide carboxylique en halogénure d'acyle : $\text{P} + 3/2 \text{X}_2 \rightarrow \text{PX}_3$



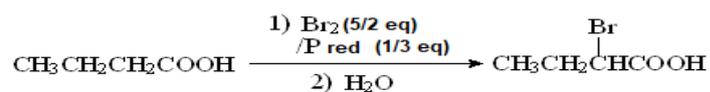
L'halogénure d'acyle peut facilement exister sous forme d'énol, et ce tautomère est rapidement halogéné au niveau du carbone α .



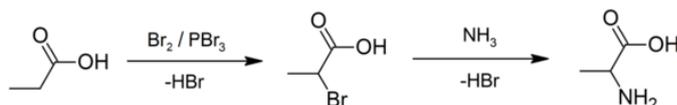
Dans la dernière étape, la réaction de l'halogénure d' α -halo-acyle avec l'acide carboxylique donne l'acide α -halo-carboxylique à côté de l'halogénure d'acyle qui est recyclé dans le processus jusqu'à la fin de la conversion.



Exp :



Application : synthèse d'acide aminé



IV - Autres réactions d'halogénéation

Afin d'illustrer la grande variété des méthodes d'halogénéation, quelques exemples sont présentés ci-après.

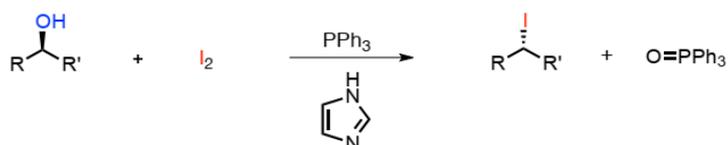
IV-1- Halogénéation par CX₄ :

Les tétrahalogénures de carbone réagissent sur les alcools en présence de triphénylphosphine pour donner des halogénures d'alkyles



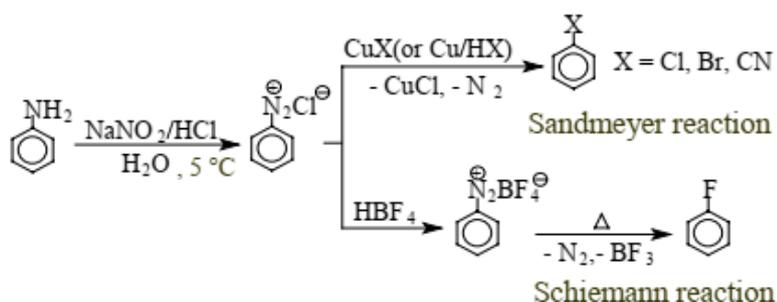
La réaction passe par un mécanisme SN₂.

Application: Iodation d'alcools



IV-2- Halogénéation via des diazoniums

La réaction de Sandmeyer est utilisée pour obtenir des halogénures d'aryle à partir de sels de diazonium, issus d'anilines.



La réaction de Schiemann (une variante de la précédente réaction) permet d'obtenir des composés aromatiques fluorés.

Des iodures peuvent également être obtenus par une autre variante de ces réactions.

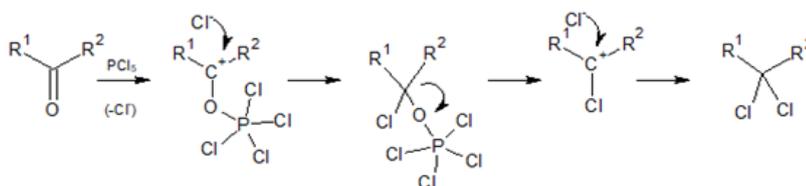
Il faut signaler que l'étape d'halogénéation du sel de diazonium, -réaction qui s'apparente à une substitution nucléophile aromatique-, ferait intervenir en fait un mécanisme radicalaire.

IV-3- Halogénéation de groupement carbonyle

Les composés carbonylés réagissent avec le pentachlorure de phosphore, pour donner des gem-dichlorures.



La réaction de PCl_5 avec les aldéhydes et les cétones passe par la formation de carbocation stabilisé, suivie d'une attaque de Cl^- . Le composé intermédiaire 1-chloro-1-tétrachlorophosphanyle subit une perte de OPCl_4^- , puis une attaque de Cl^- donnant le composé gem-dichloro.

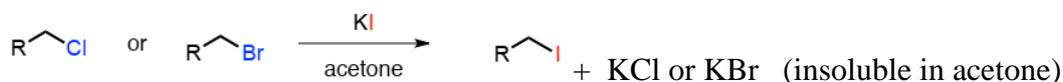


Exp. : composés gem-dichlorés, dérivés de l'acétaldehyde et de la propanone.



IV-4- Interconversion d'halogénures

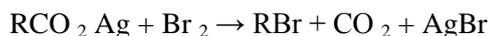
Réaction de substitution utilisée pour obtenir des iodures à partir de chlorures ou bromures primaires (secondaire : faible réactivité et tertiaire : pas de réaction).



Réactifs : KI ou NaI

IV-5- Réaction de Hunsdiecker

Les acides carboxyliques peuvent être convertis en halogénures par décarboxylation. L'acide carboxylique converti en sel d'argent, est ensuite oxydé avec un atome d'halogène:



D'autres méthodes d'halogénéation décrites dans la littérature présentent des applications plus spécifiques.

Bibliographie:

- Allinger, N.L., Cava, M.P., Johnson, C.R., De Jongh, C.R., Lebel, N.A. et Stevens, C.L.; *Chimie organique* ; Ediscience Mc Graw. Hill, Paris. (1975).
- Solomons, G., Fryhle, S.Snyder ; *Organic Chemistry* ; 11th Ed. John Wiley and Sons Inc. (2012)
- Spino C. ; *Chimie Organique III* ; Université de Sherbrooke (janvier 2010)
- Hornback J.M. ; *Organic Chemistry* ; 2nd Ed. Thomson Learning Inc. (2006)
- Mac Murry, J.; *Fundamentals of Organic Chemistry* ; 7th Ed. Brooks/Col. (2011)
- Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E.; *Organic Chemistry* ; Ed. W. H. Freeman and Company N-Y.(2009)
- www.masterorganicchemistry.com , (consulté le 30.04.20).