

2. Synthèse des dérivés d'acides



2.1. Synthèse des carboxylates

2.2. Synthèse des chlorures d'acides

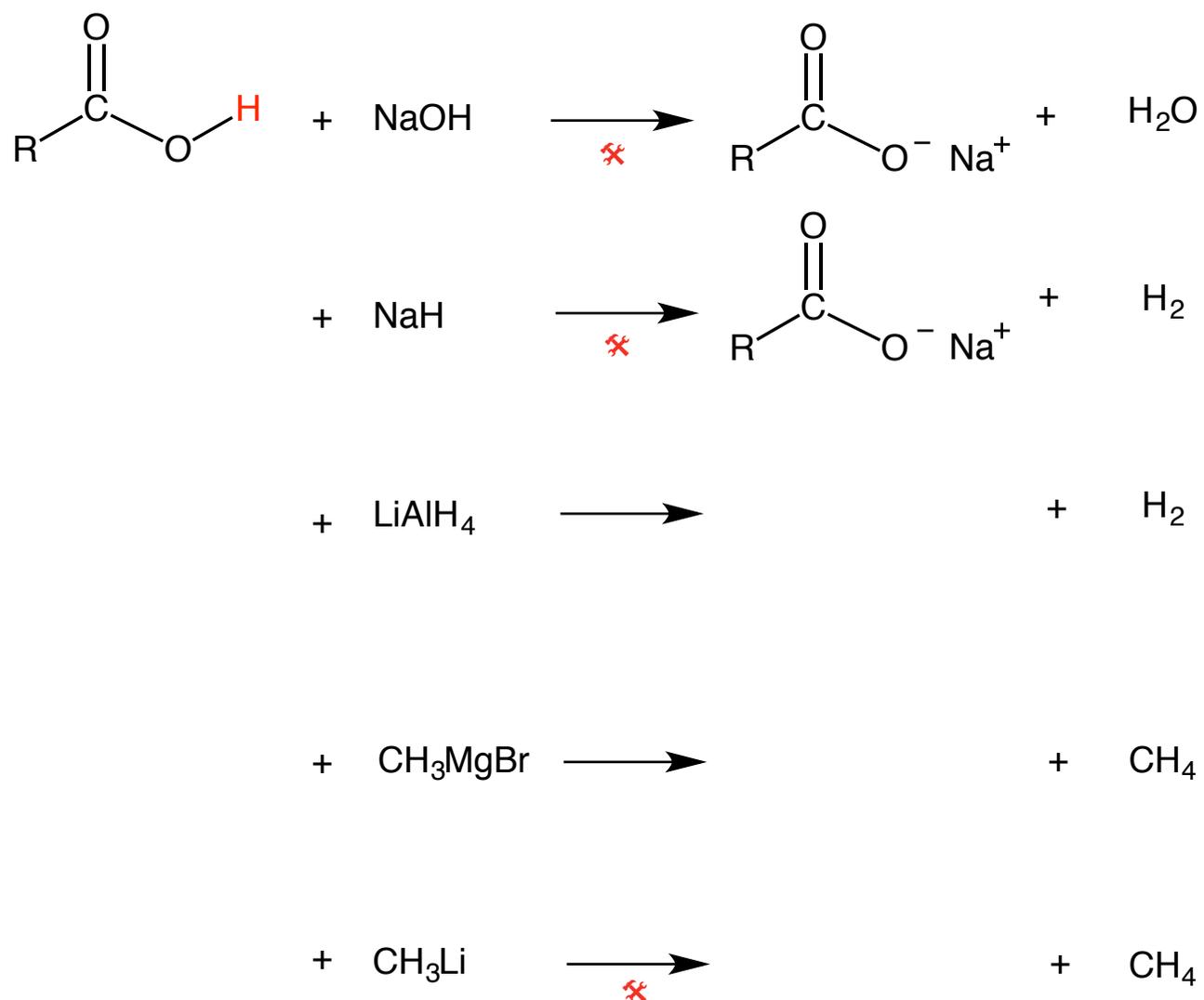
2.3. Synthèse des anhydrides d'acides

2.4. Synthèse des esters

2.5. Synthèse des amides

2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

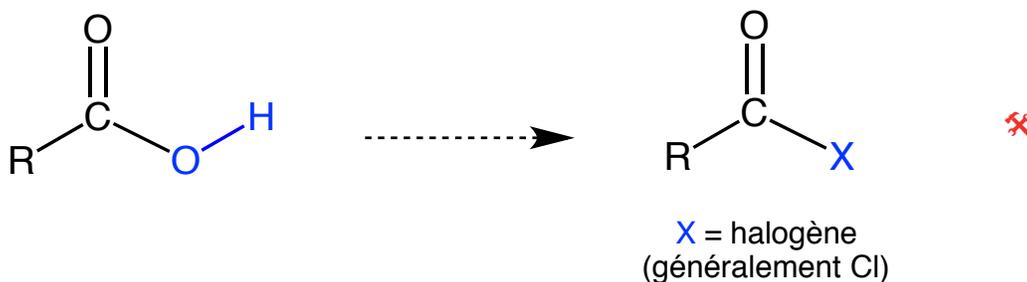
2.1. Synthèse des carboxylates



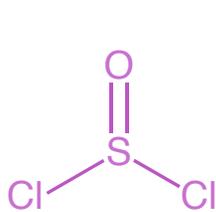
2. Synthèse des dérivés d'acides

- 2.1. Synthèse des carboxylates
- 2.2. Synthèse des chlorures d'acides
- 2.3. Synthèse des anhydrides d'acides
- 2.4. Synthèse des esters
- 2.5. Synthèse des amides
- 2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

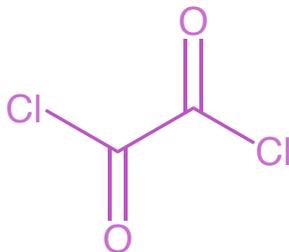
2.2. Synthèse des chlorures d'acides



Réactifs



chlorure de thionyle



chlorure d'oxalyle

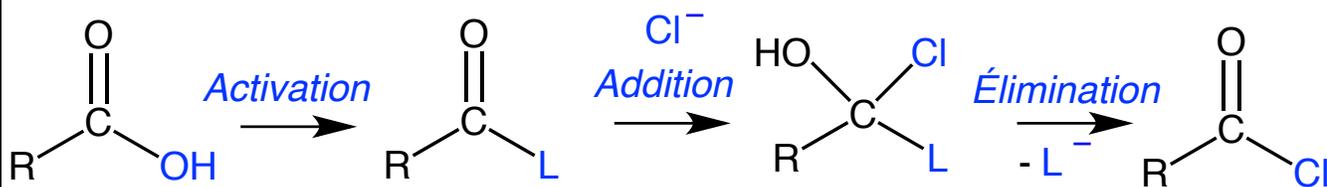


trichlorure de phosphore



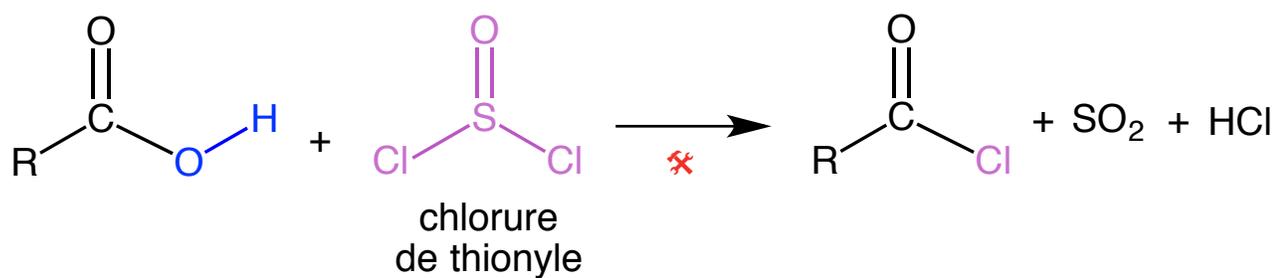
pentachlorure de phosphore

Mécanisme



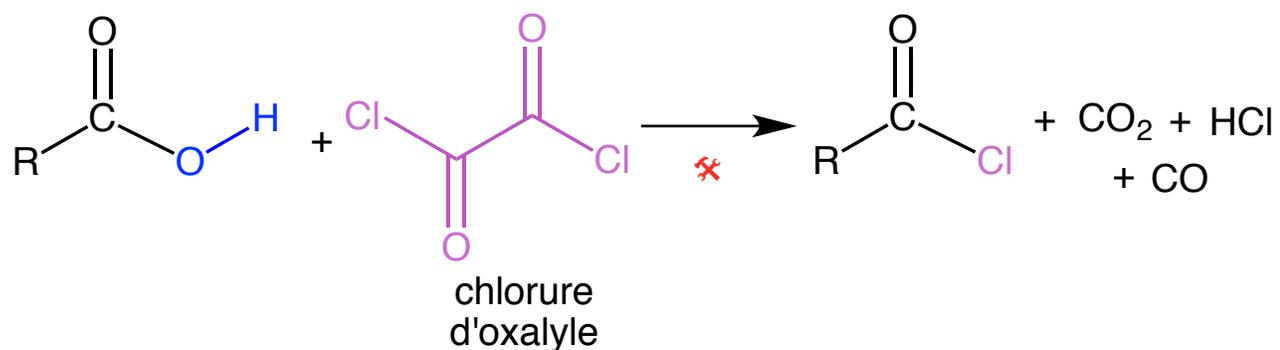
2.2. Synthèse des chlorures d'acides (suite)

Avec tous les réactifs mentionnés, il faut au préalable **activer** l'acide carboxylique en un intermédiaire plus réactif (RCOL). Après une réaction d'**addition** d'un ion Cl^- conduisant à un intermédiaire tétraédrique, il y a ensuite l'**élimination** du groupe sortant L.

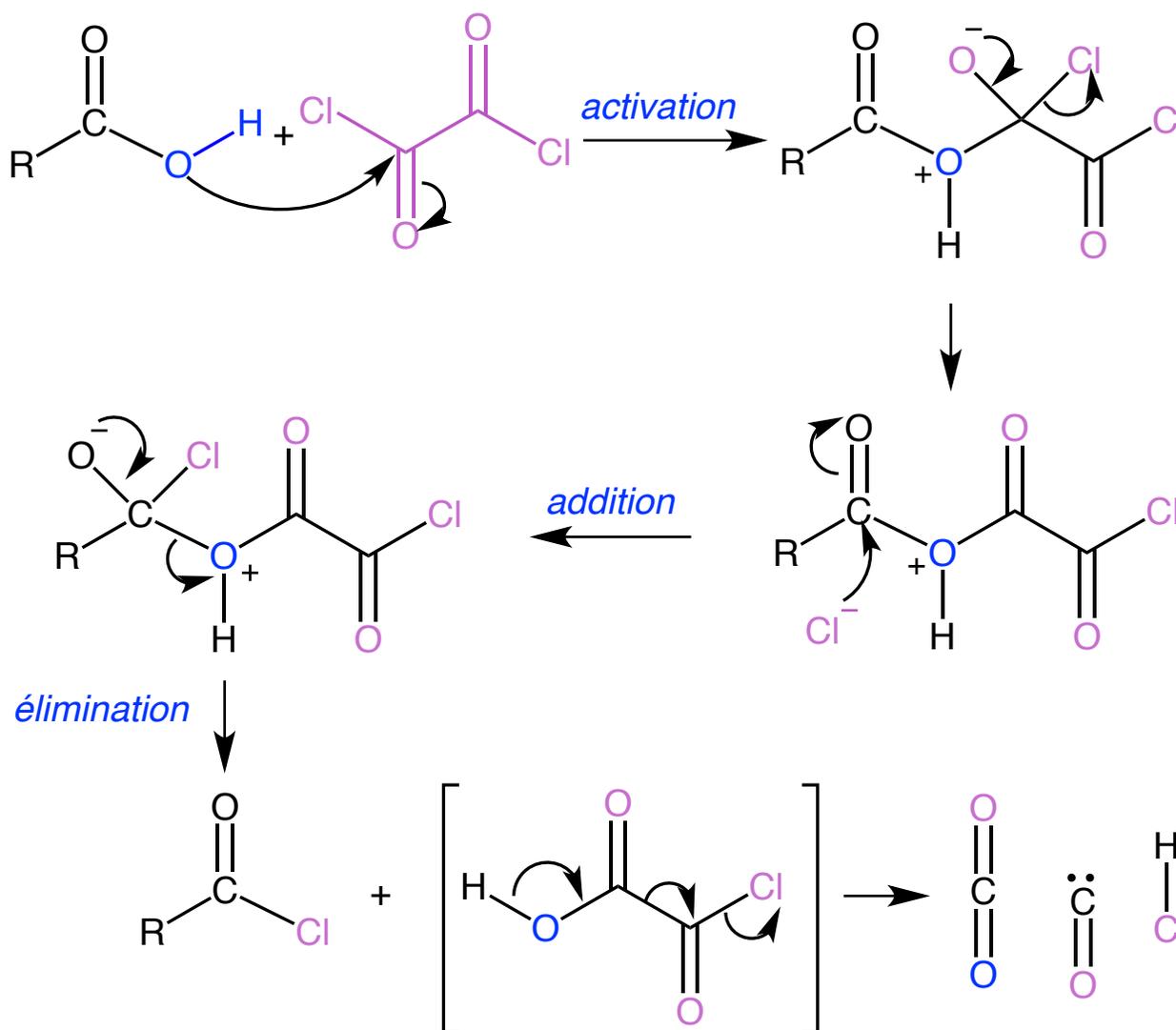


Mécanisme

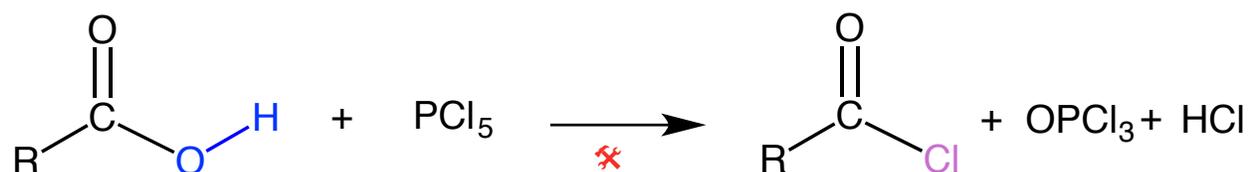
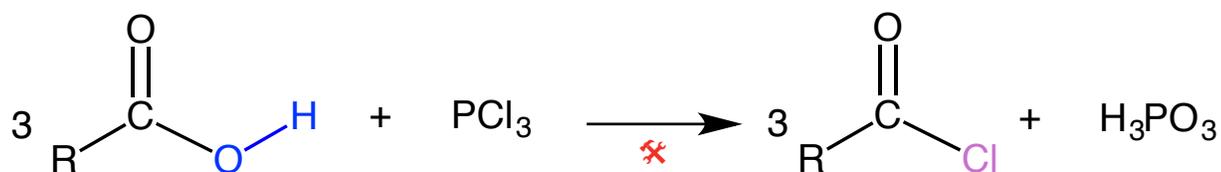
2.2. Synthèse des chlorures d'acides (suite)



Mécanisme



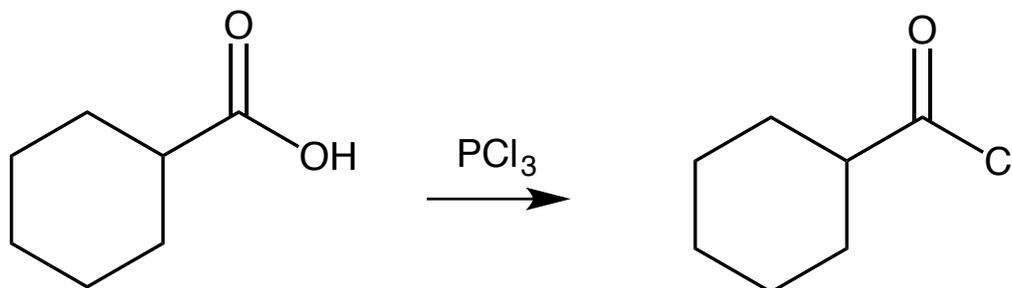
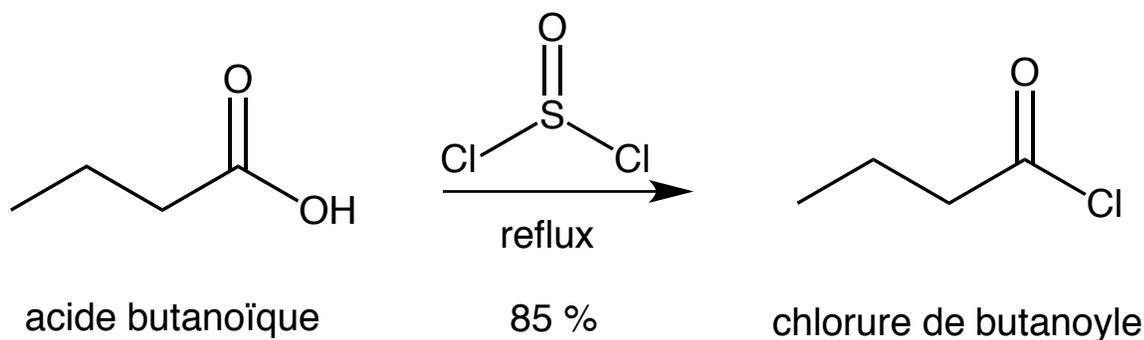
2.2. Synthèse des chlorures d'acides (suite)



Le mécanisme peut être déduit des cas précédents.

**Exercices**

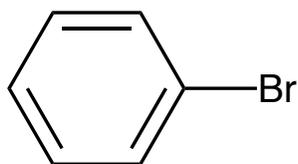
Écrire les mécanismes détaillés des réactions suivantes :



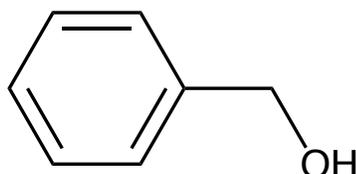
**Problème 18.6 (S)**

Comment convertiriez-vous chacun des composés suivants en acide benzoïque ?

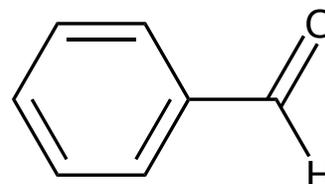
b) bromobenzène



e) alcool benzylique



f) benzaldéhyde

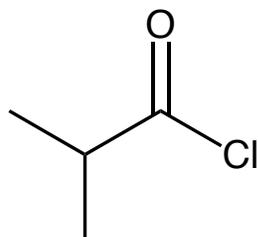
**Problème 18.7 (S)**

Comment prépareriez-vous les acides carboxyliques suivants via un réactif de Grignard ?

- a) acide phénylacétique
- b) acide 2,2-diméthylpentanoïque
- c) acide butén-3-oïque
- d) acide 4-méthylbenzoïque
- e) acide hexanoïque

**Problème 19.8.b (V)**

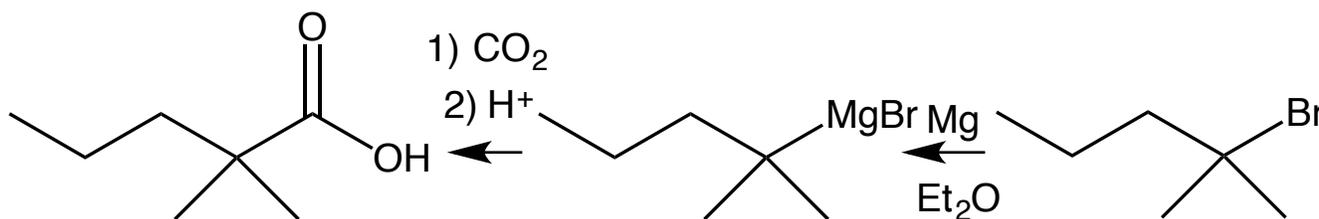
Suggérez une voie de synthèse pour le dérivé suivant :



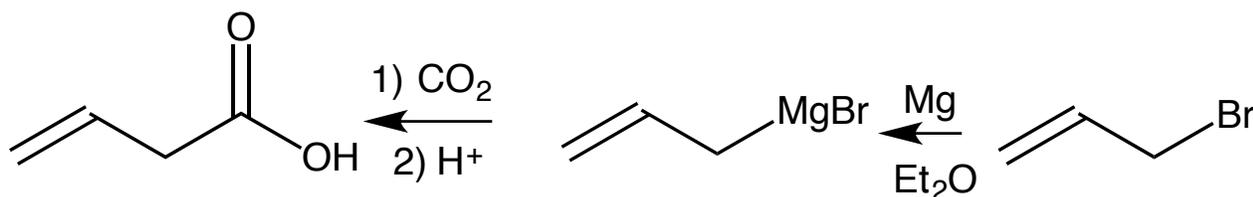
Solutions au problème 18.7 : voir CD-ROM

(suite)

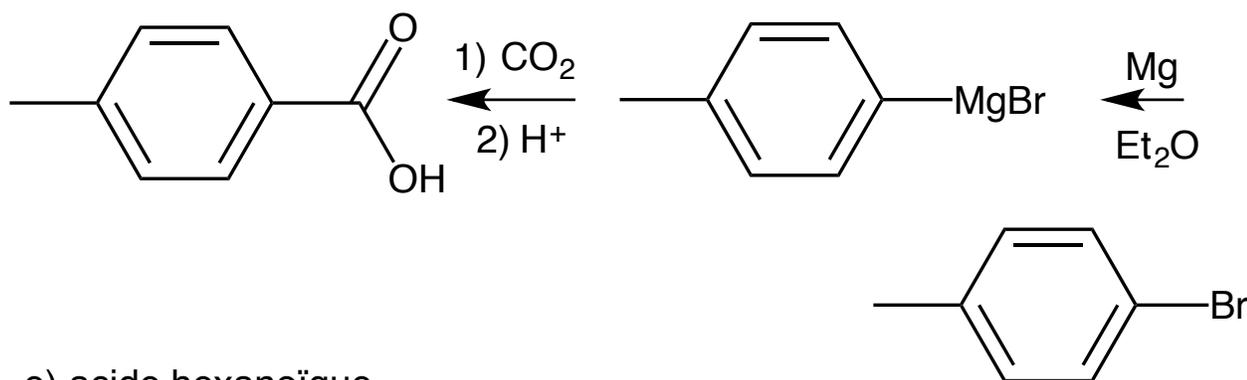
b) acide 2,2-diméthylpentanoïque



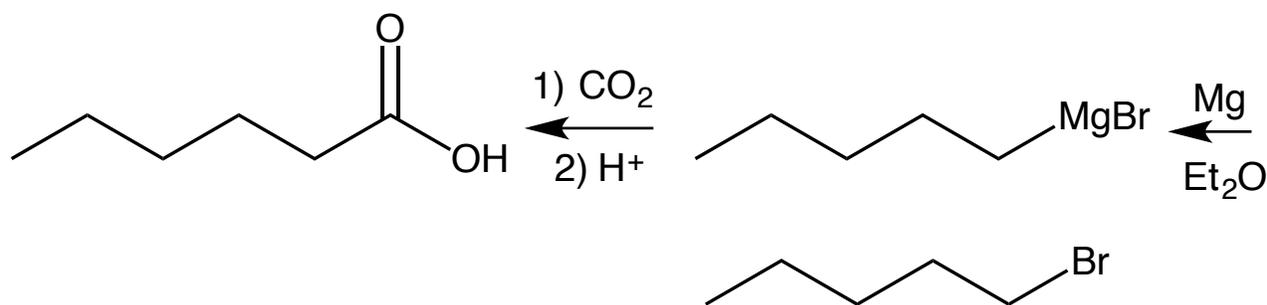
c) acide butén-3-oïque



d) acide 4-méthylbenzoïque



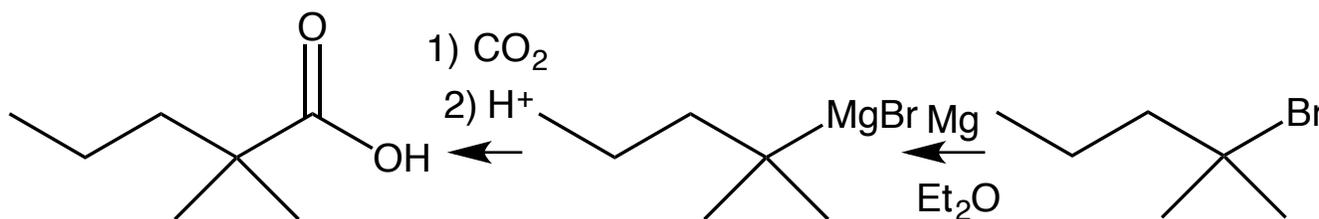
e) acide hexanoïque



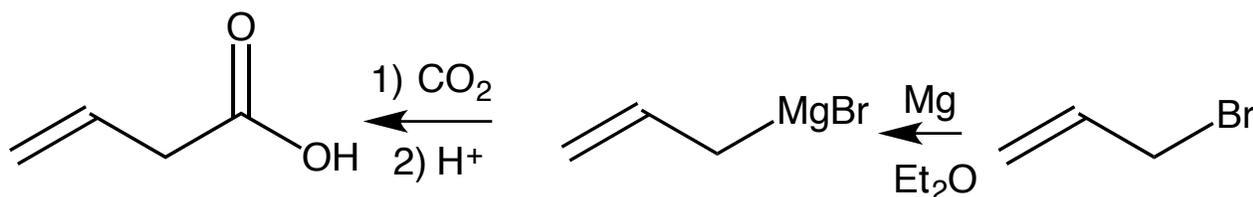
Solutions au problème 18.7 : voir CD-ROM

(suite)

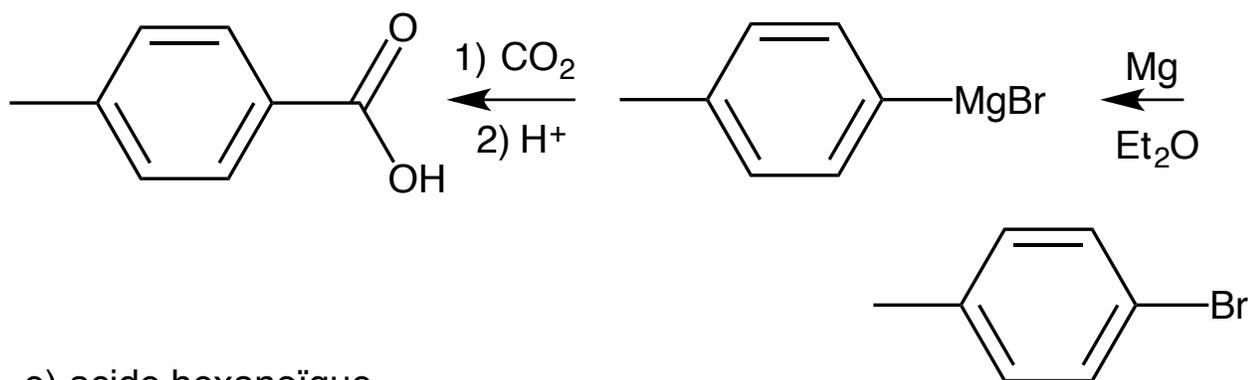
b) acide 2,2-diméthylpentanoïque



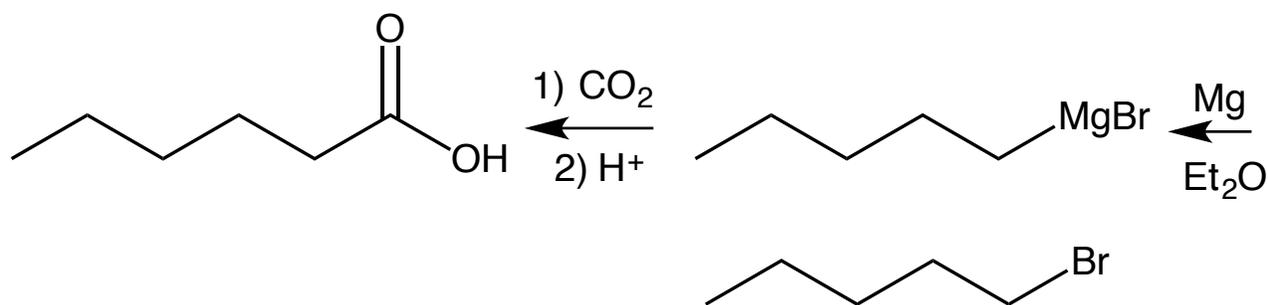
c) acide butén-3-oïque



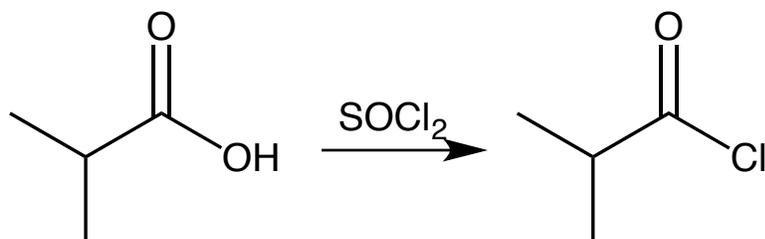
d) acide 4-méthylbenzoïque



e) acide hexanoïque

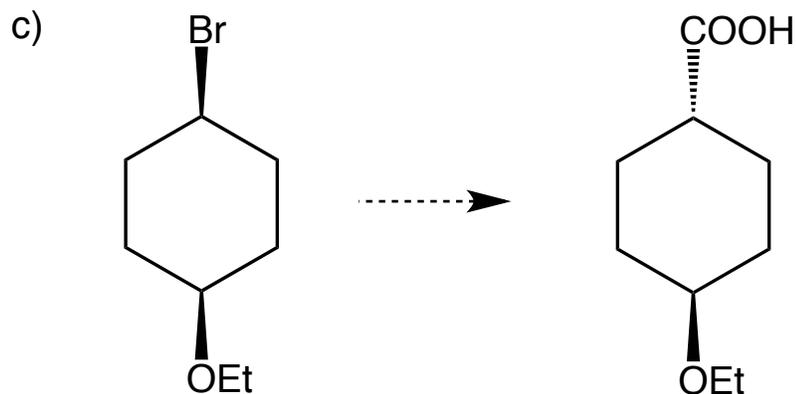
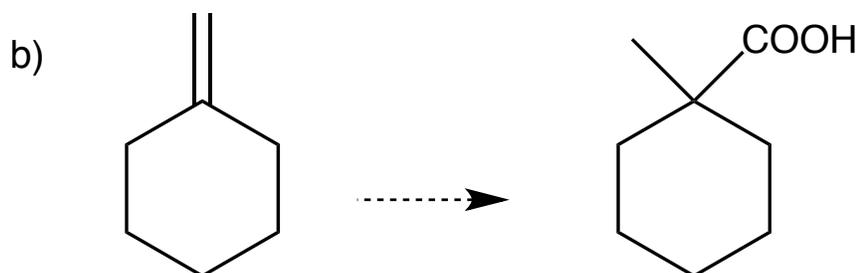
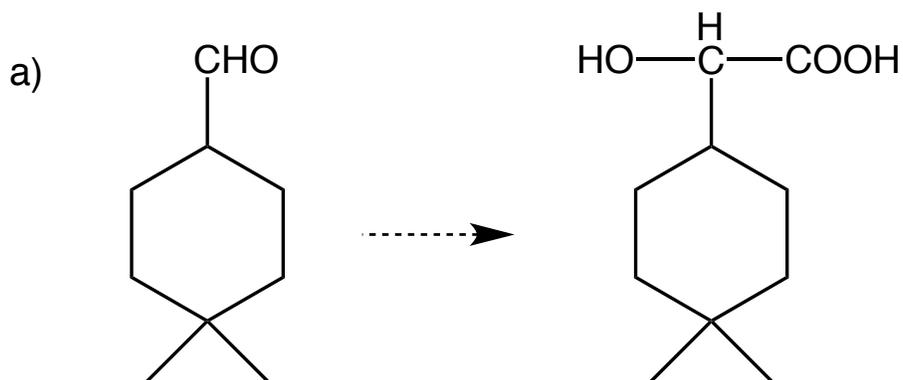


Solution au problème 19.8.b (V)

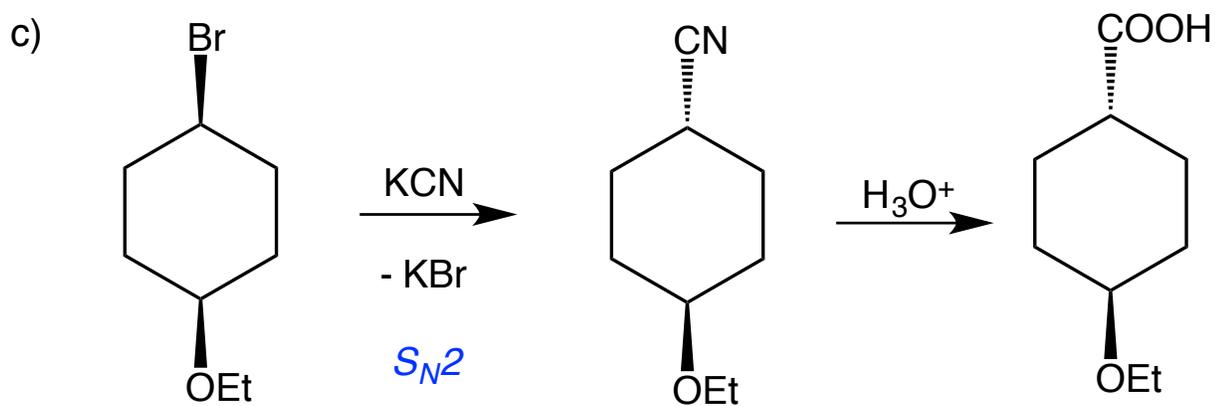
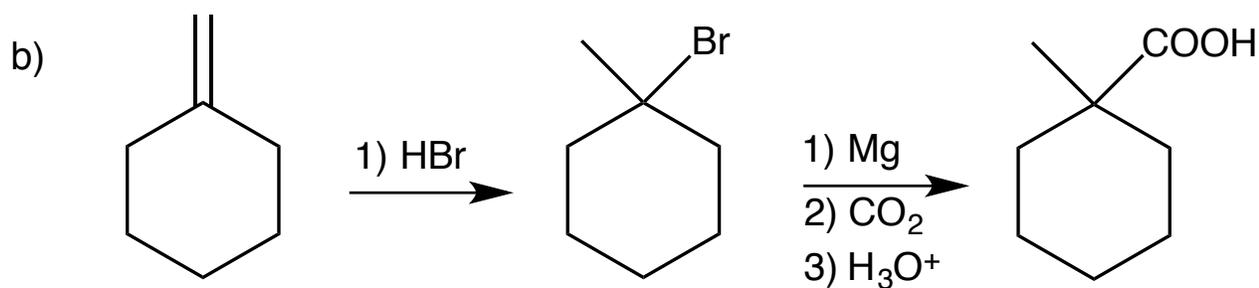
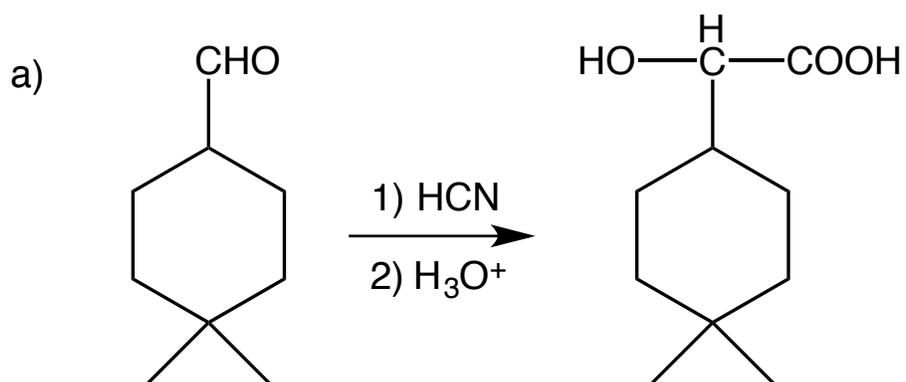


Problèmes complémentaires

Suggérez des méthodes (en plusieurs étapes) qui permettent de réaliser les transformations suivantes :



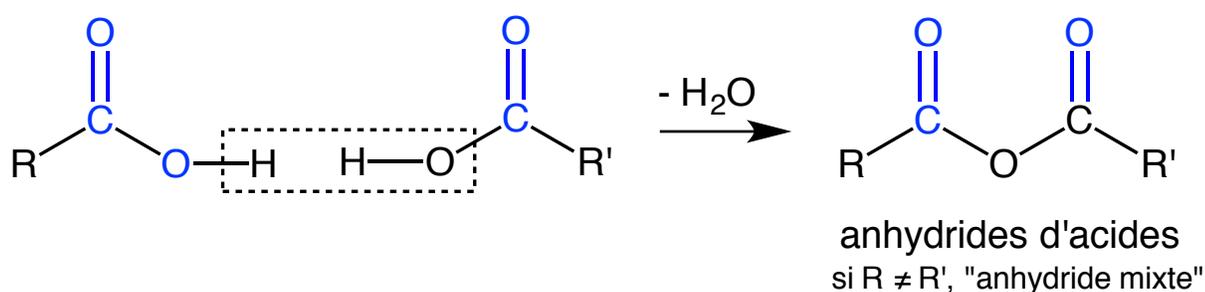
Solutions aux problèmes complémentaires



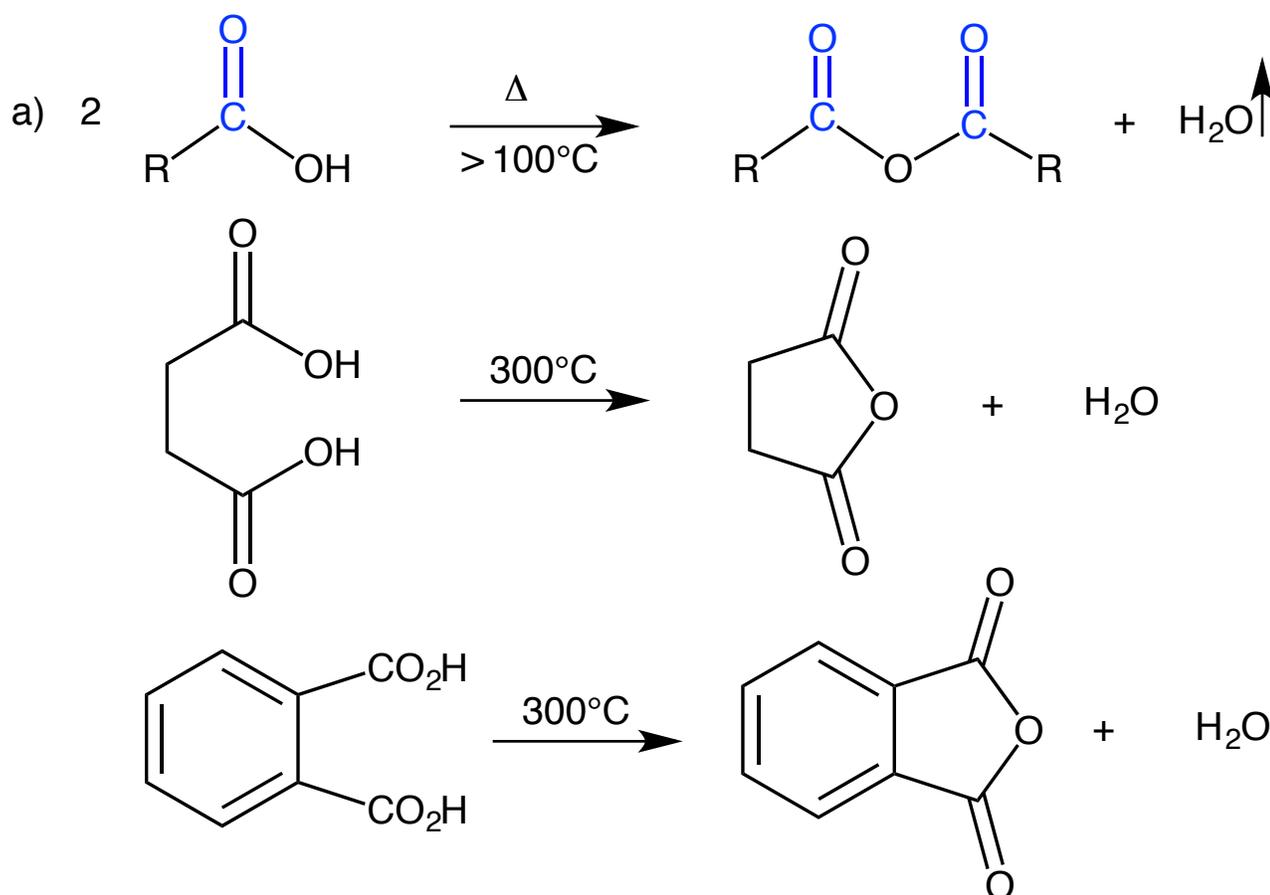
2. Synthèse des dérivés d'acides

- 2.1. Synthèse des carboxylates
- 2.2. Synthèse des chlorures d'acides
- 2.3. Synthèse des anhydrides d'acides
- 2.4. Synthèse des esters
- 2.5. Synthèse des amides
- 2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

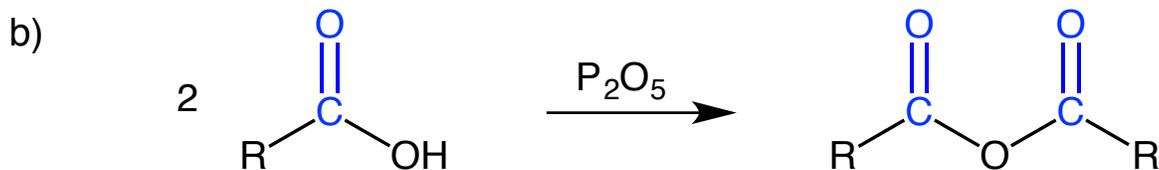
2.3. Synthèse des anhydrides d'acides



Réaction de déshydratation d'un acide

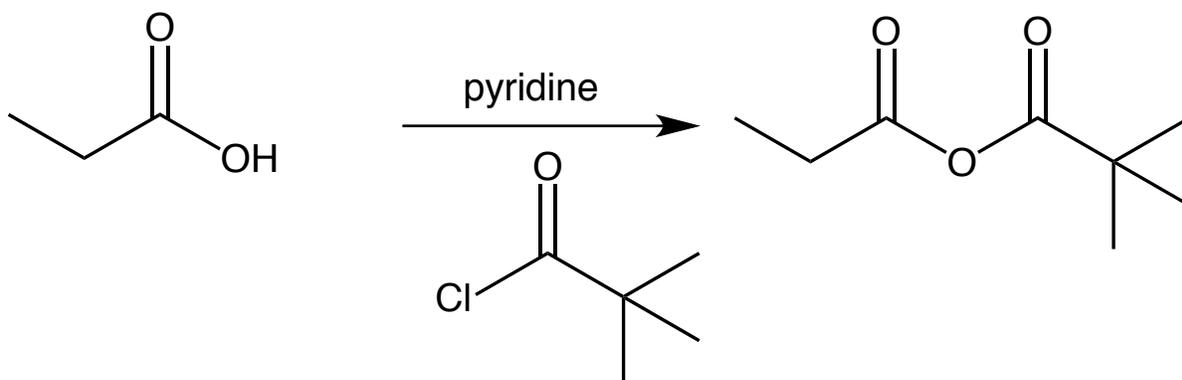
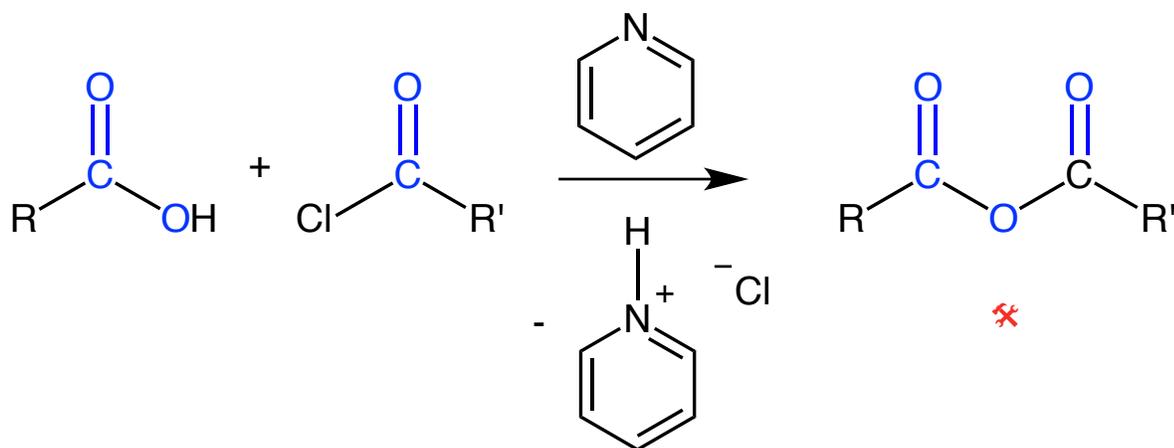


2.3. Synthèse des anhydrides d'acides (suite)



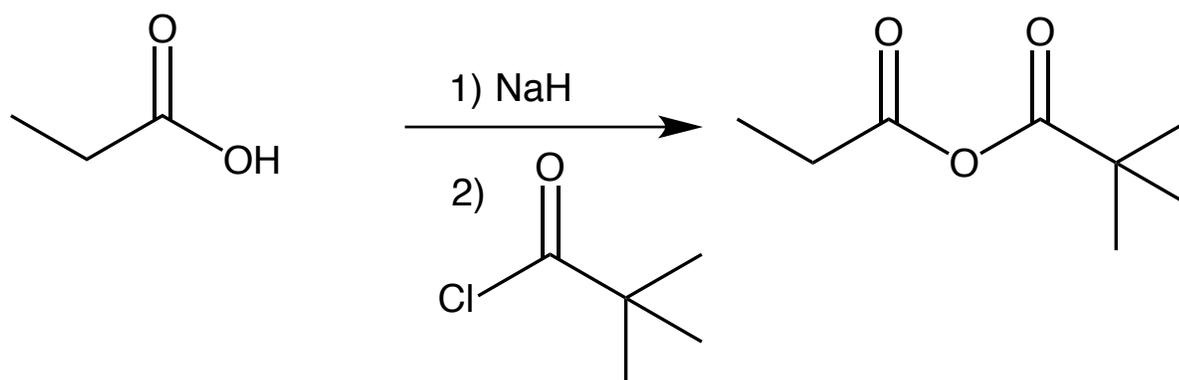
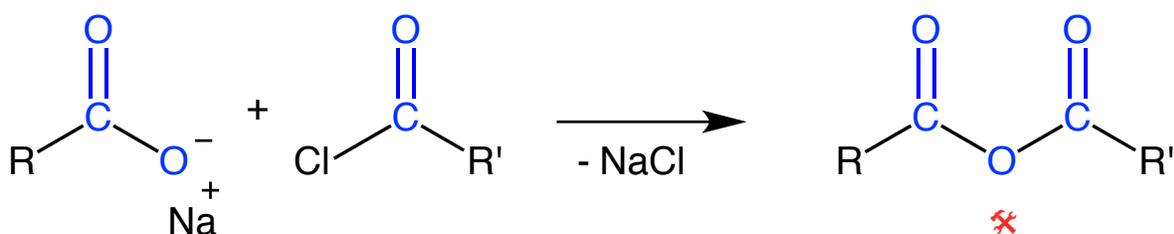
P_2O_5 est un agent déshydratant qui réagit avec l'eau.

c) Réaction d'un acide carboxylique avec un chlorure d'acide en présence de pyridine

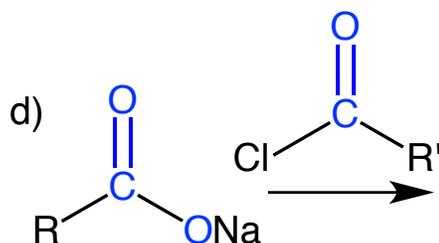
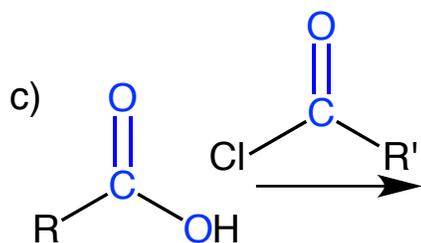


2.3. Synthèse des anhydrides d'acides (suite)

d) Réaction d'un carboxylate avec un chlorure d'acide

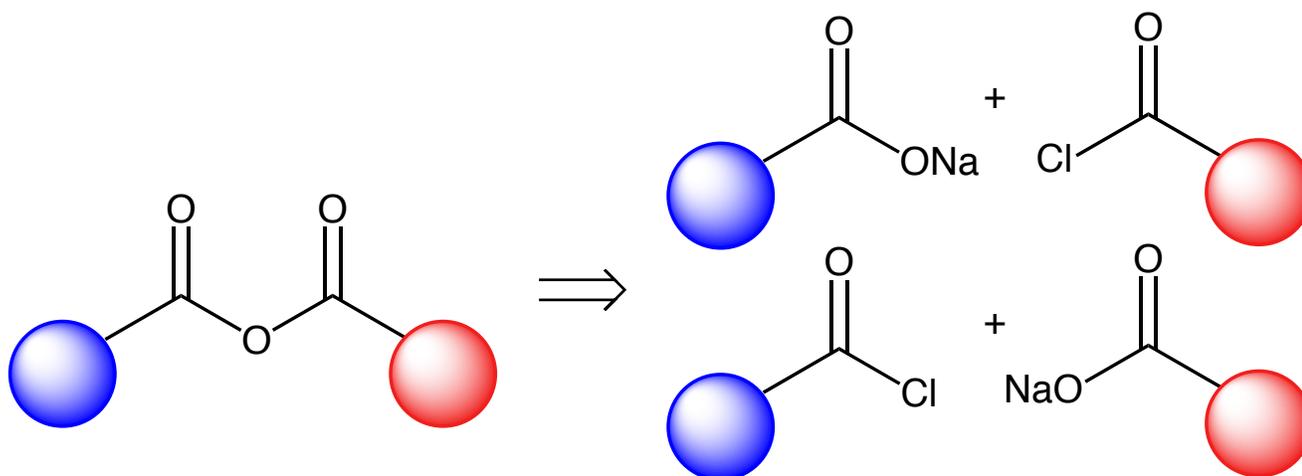


Mécanisme pour les méthodes c) et d)



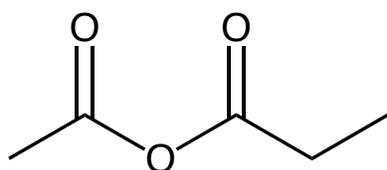
2.3. Synthèse des anhydrides d'acides (suite)

Méthodes c) et d) applicables à la synthèse d'anhydrides mixtes

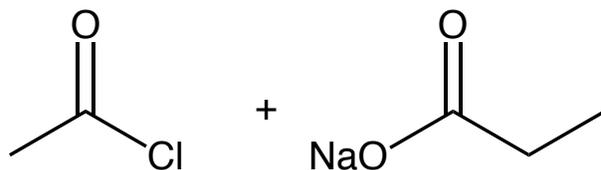


Problème complémentaire

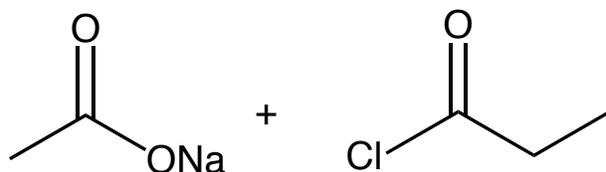
Suggérez deux voies de synthèse du composé suivant :



Solution



ou

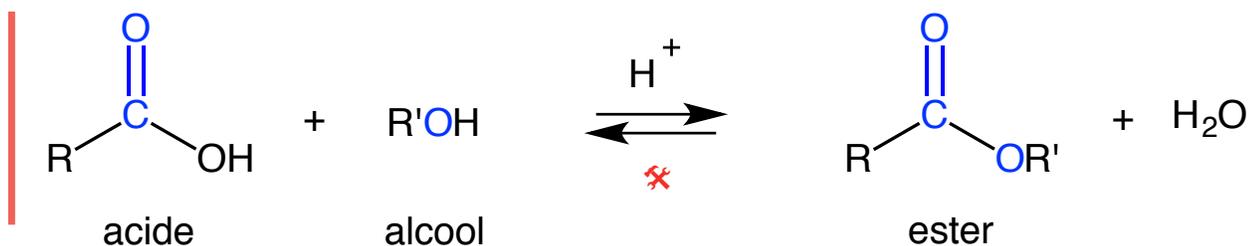


2. Synthèse des dérivés d'acides

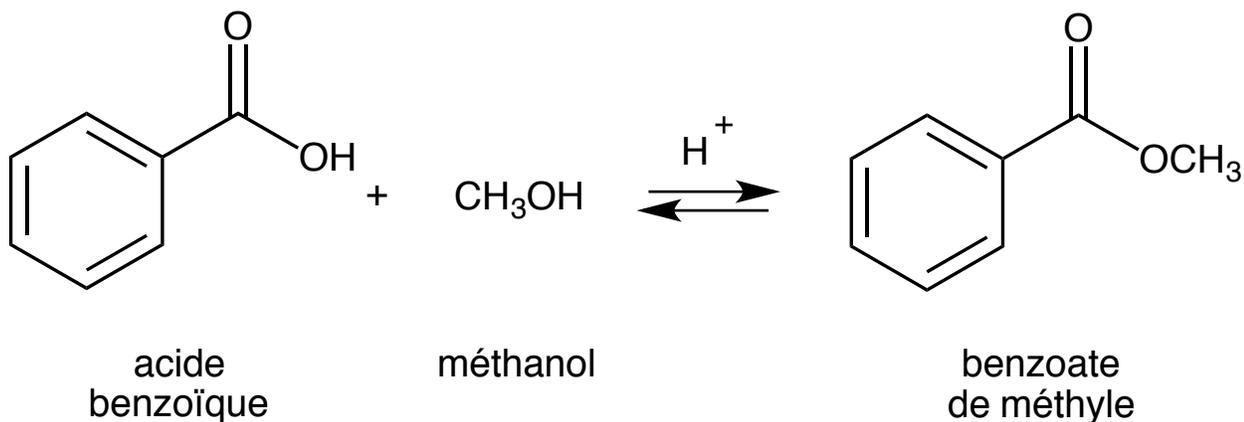
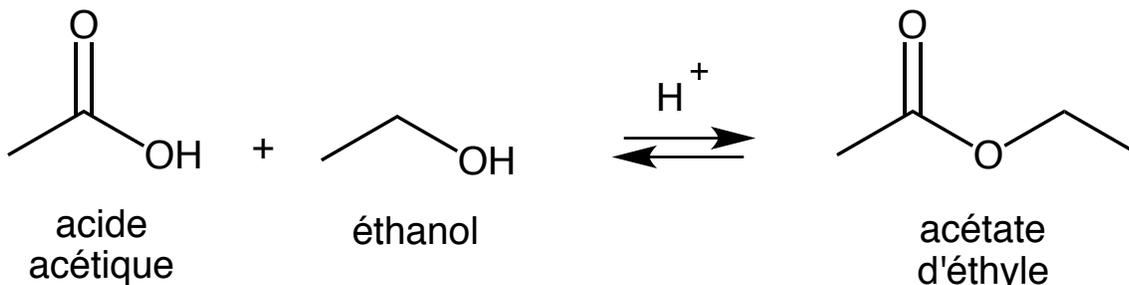
- 2.1. Synthèse des carboxylates
- 2.2. Synthèse des chlorures d'acides
- 2.3. Synthèse des anhydrides d'acides
- 2.4. Synthèse des esters
- 2.5. Synthèse des amides
- 2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

2.4. Synthèse des esters

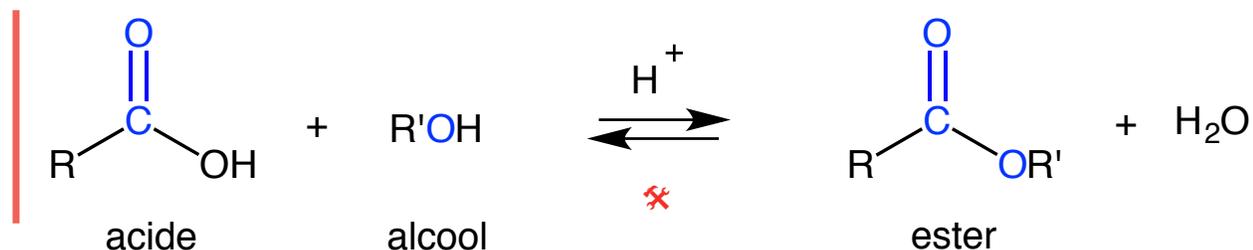
2.4.1. Au départ des acides (*estérification*)



La réaction est équilibrée ; la réaction inverse est la réaction d'hydrolyse d'un ester.



2.4. Synthèse des esters (suite)



Les réactions d'estérification sont catalysées par des acides.

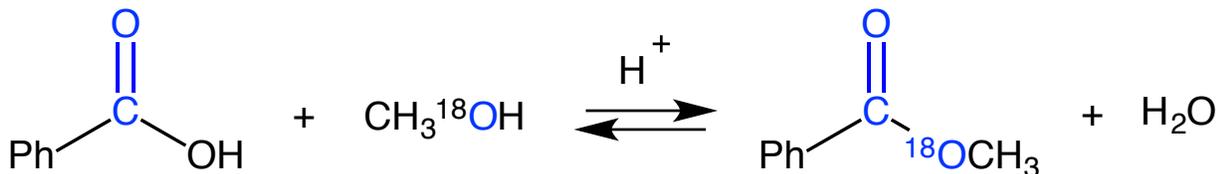
Les façons de déplacer l'équilibre vers la droite sont :

- mettre un des deux réactifs en excès
- utiliser un acide fort (H_2SO_4 ou HCl) comme catalyseur acide
- utiliser des conditions déshydratantes pour éliminer l'eau au fur et à mesure qu'elle est formée

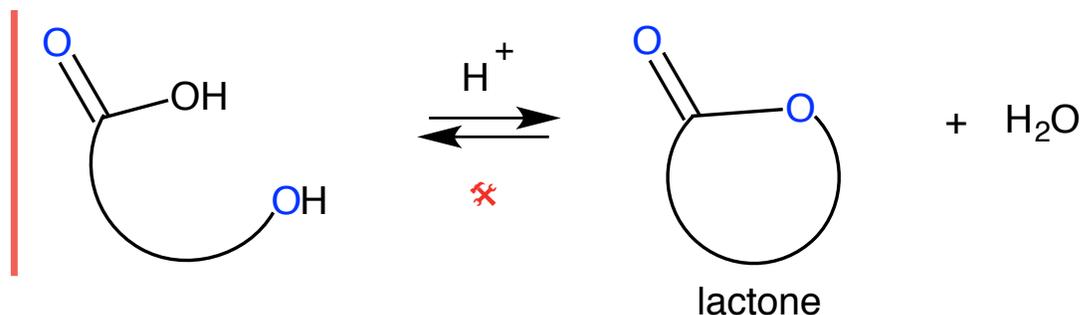
Mécanisme (*estérification de Fisher*)

2.4. Synthèse des esters (suite)

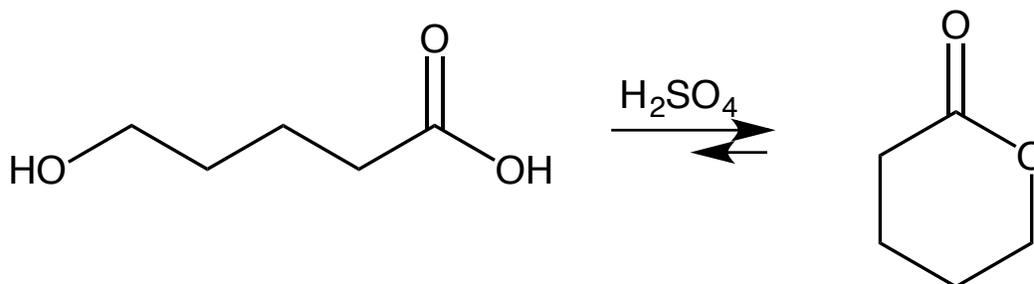
L'utilisation de molécules marquées ($\text{CH}_3^{18}\text{OH}$) permet de confirmer le mécanisme proposé.



Version d'estérification intramoléculaire (quand la fonction acide et la fonction alcool se trouvent dans la même molécule) : formation d'une lactone (*lactonisation*)



Le mécanisme est similaire à celui de la formation intermoléculaire d'un ester.

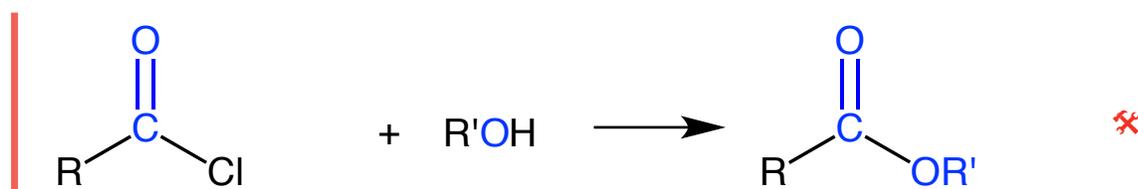


Puisque la lactonisation est un processus réversible, la réaction inverse est donc l'hydrolyse d'une lactone en hydroxy-acide.

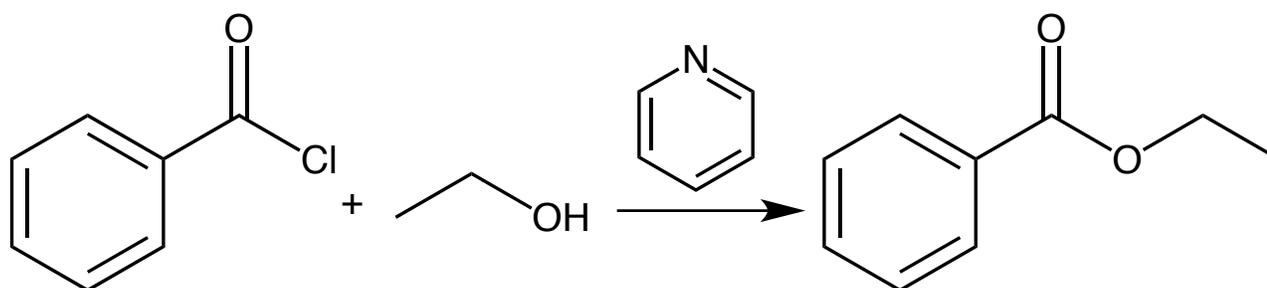
2.4. Synthèse des esters (suite)

Autres méthodes de synthèse d'un ester (le mécanisme peut toujours être déduit en fonction de la théorie vue précédemment).

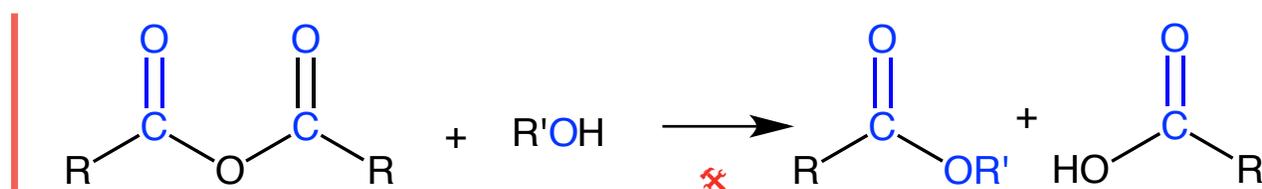
2.4.2. Au départ d'un chlorure d'acide



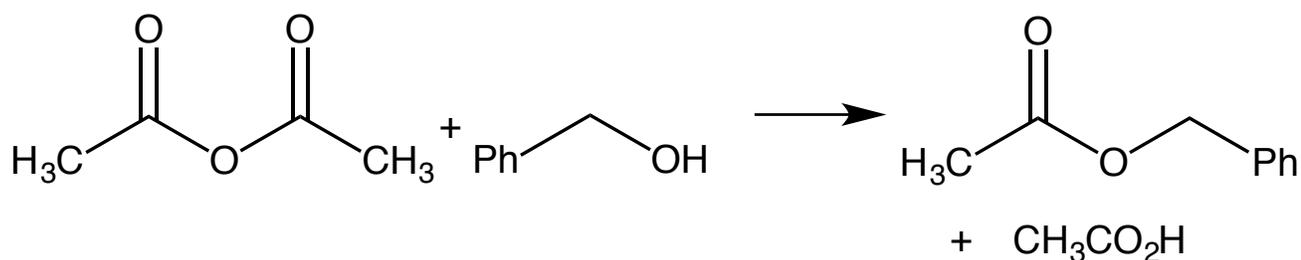
Exemple



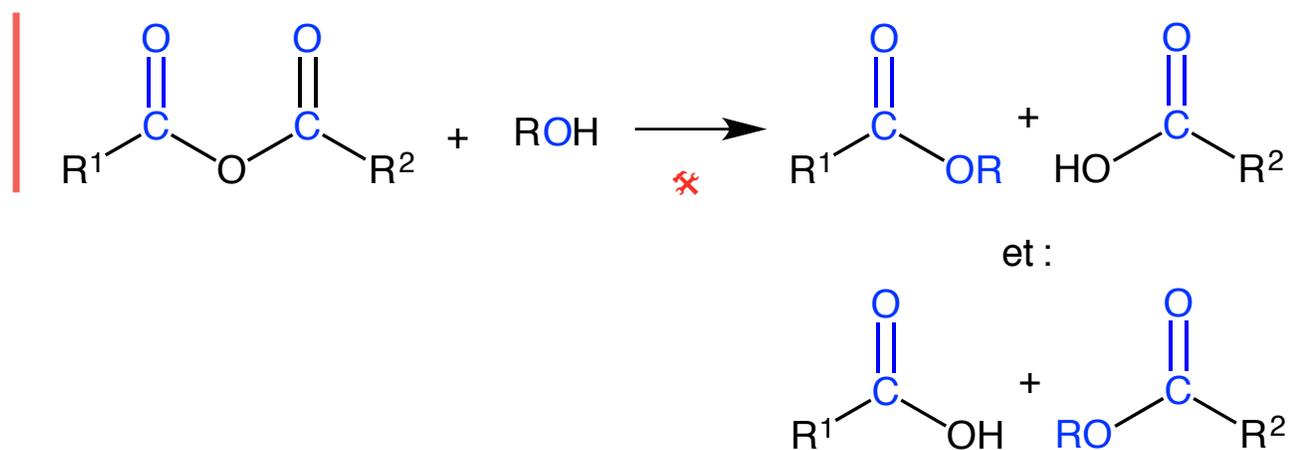
2.4.3. Au départ d'un anhydride



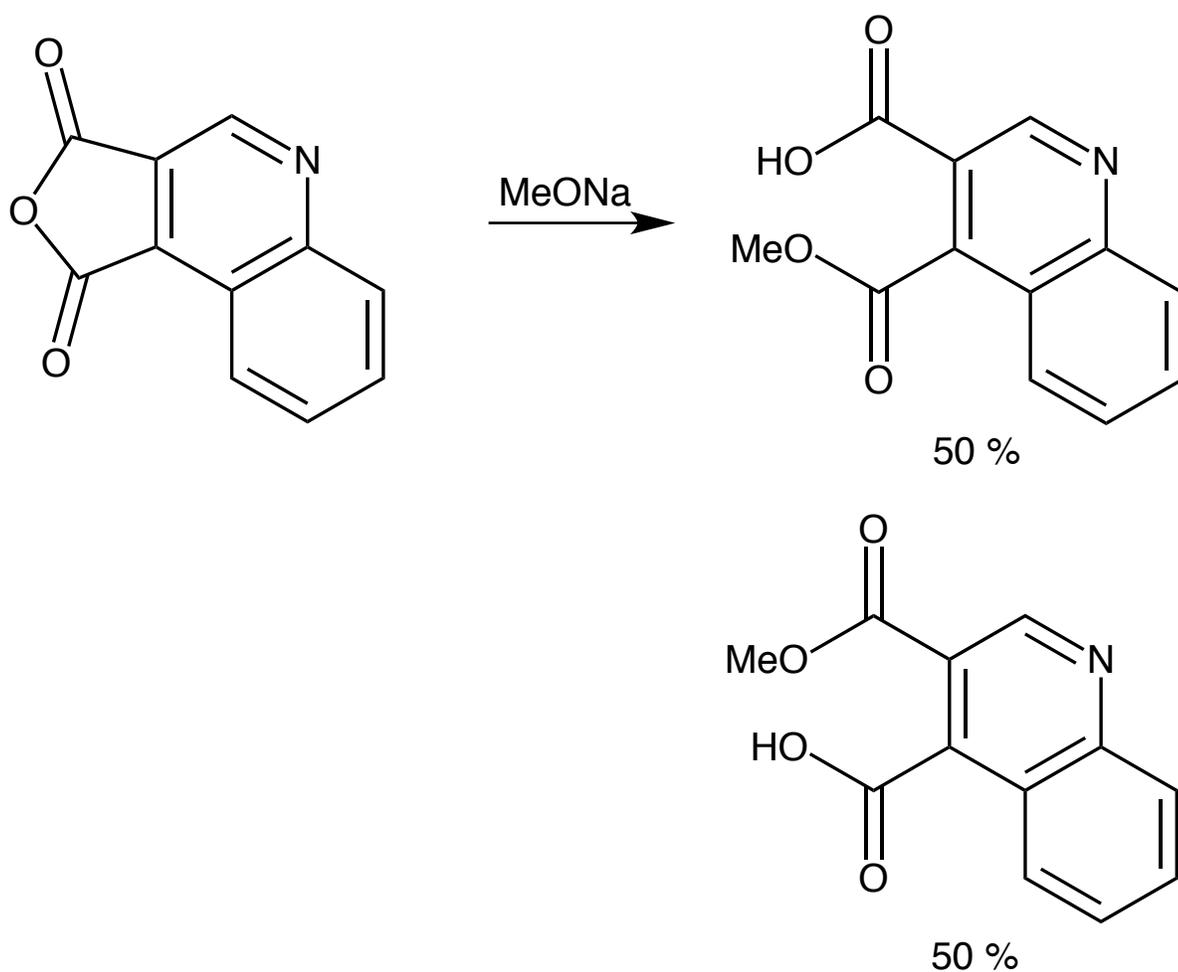
Exemple



Si l'anhydride n'est pas symétrique :



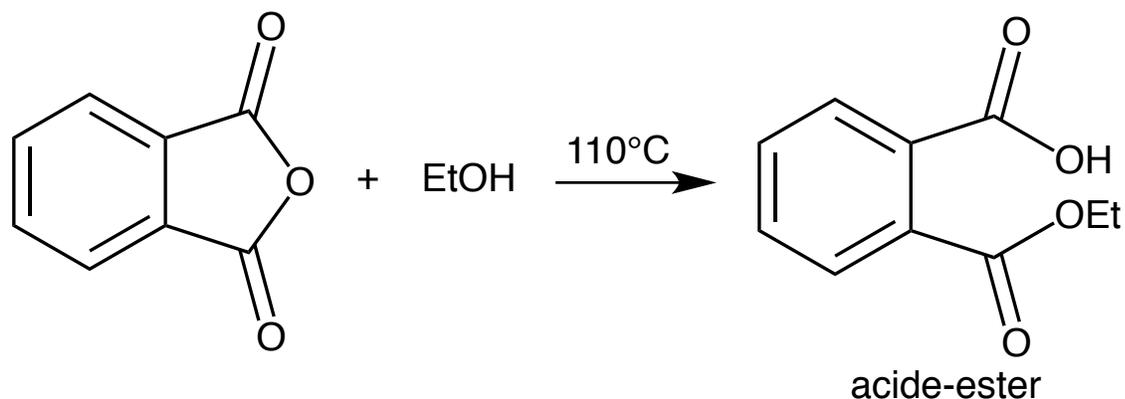
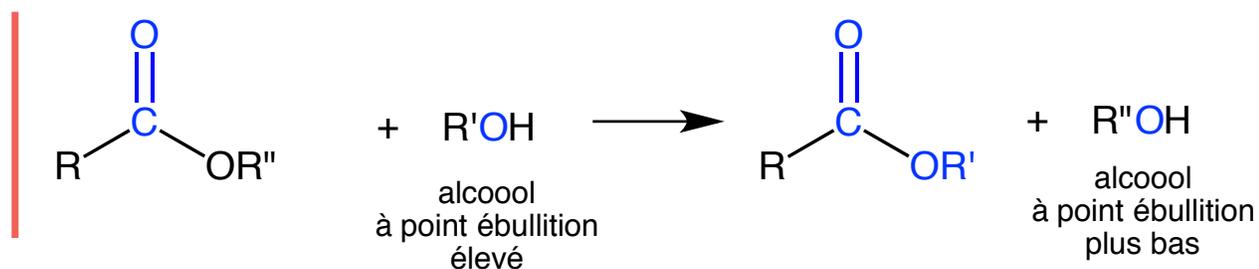
Exemple



Autres méthodes de synthèse d'un ester (suite)

2.4.3. Au départ d'un anhydride (suite)

Dans le cas des anhydrides cycliques :

2.4.4. Au départ d'un autre ester (*transestérification*)

Exemple

