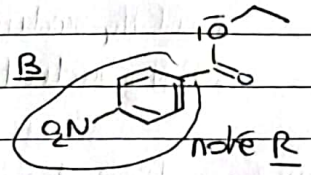


# correction TD acides carboxyliques et dérivés d'acides

## ex 1 réactivités électrophiles

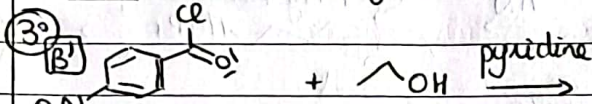
① groupes carboxyle / nitro

② estérification de Fischer ; APTS catalyseur acide  
chauffage peu accélère la transfo.



B possède une fonction ester

méca avec catalyseur acide → cf cours

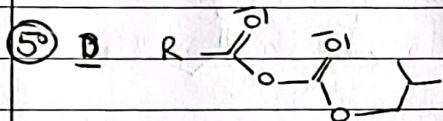
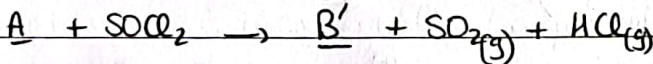
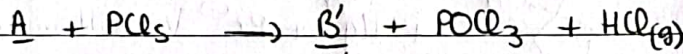


meilleur rendement que estérification de Fischer

HCl neutralisé par la pyridine sous forme

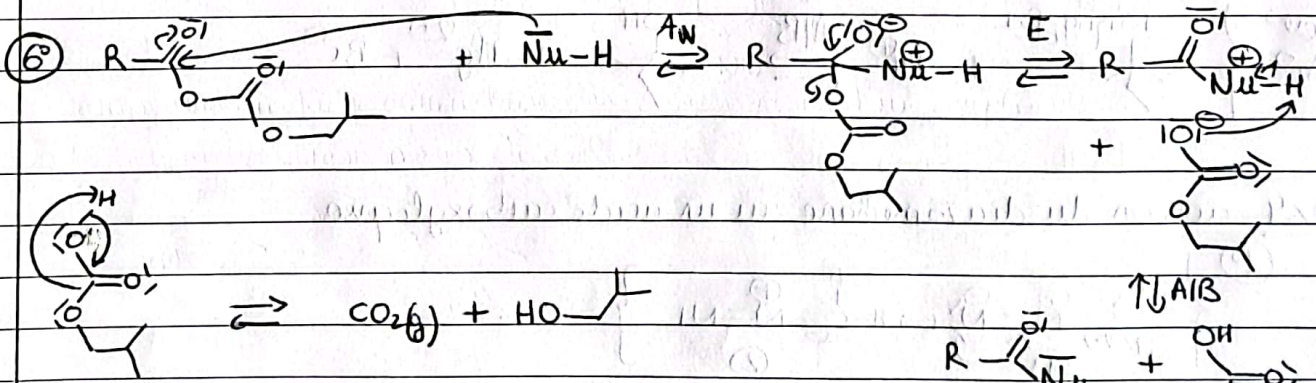


méca cf cours



•  $NEt_3$  permet de déprotéger l'acide carboxylique ce qui augmente sa nucléophilie et permet l'addition-élimination sur le chloroformiate

• l'acide carboxylique est transformé en anhydride d'acide qui est d'isobutyle.  
 réactif vis à vis des philes : électrophile du carbone  $\oplus$  forte et meilleur nucléofuge  $\Rightarrow$  activation de l'acide carboxylique.

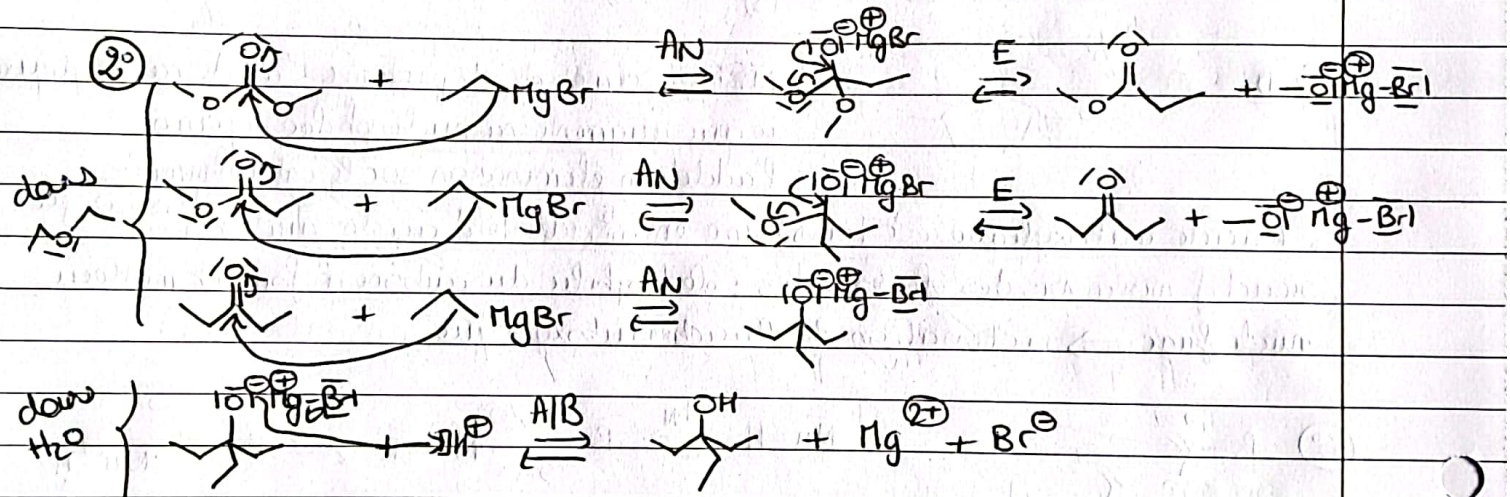
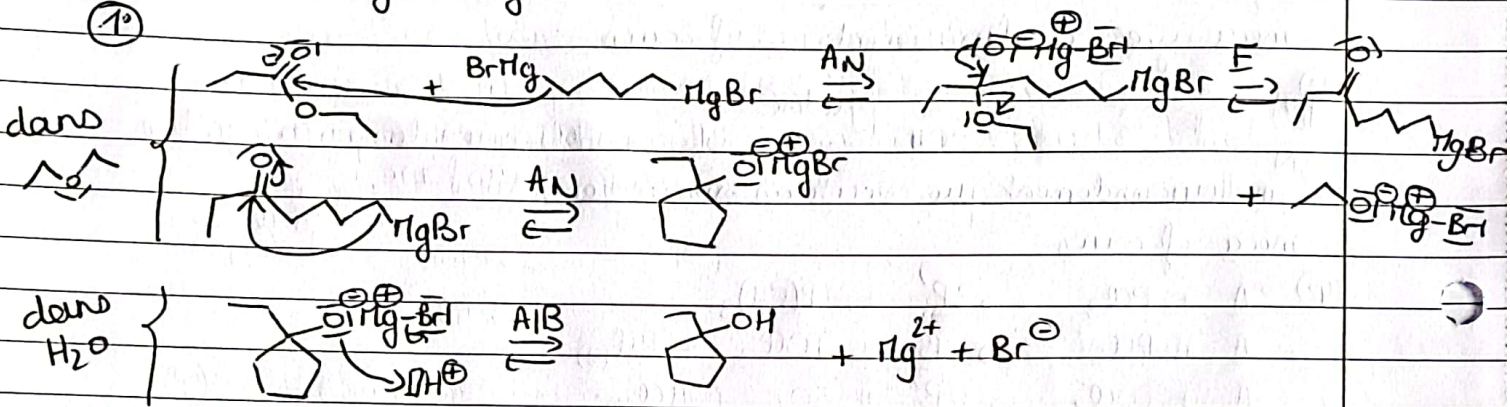


⑦ peu former un ester, il faut utiliser un alcool sous la 2<sup>ème</sup> étape. Mais l'isobutanol se formera donc l'ester pourra également se former avec l'isobutanol  $\Rightarrow$  obtention d'un mélange d'esters!

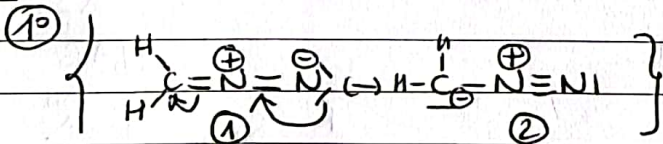
ex2 chimiosélectivité des hydrures.

- $\text{LiBH}_4$  réduit l'ester en alcool Taire et pas l'acide carboxylique.
- $\text{BH}_3$  réduit l'acide carboxylique en alcool Taire et pas l'ester.

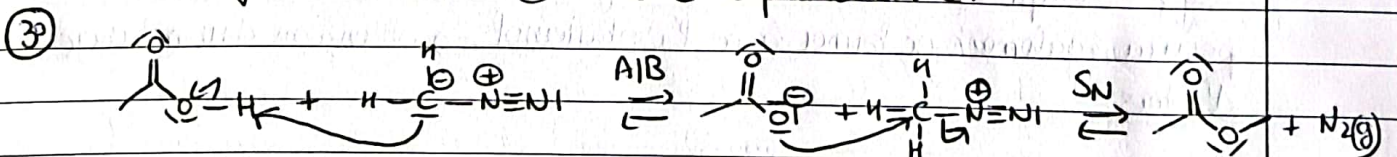
ex3 action des organomagnésiens



ex4 action du diazométhane sur un acide carboxylique

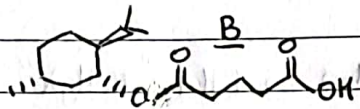


② la charge négative la plus élevée en valeur absolue est située sur le carbone donc la formule mésomère ② est la  $\oplus$  représentative.



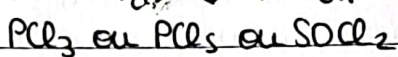
ex 5 formation d'un chlorure d'acyle.

1°

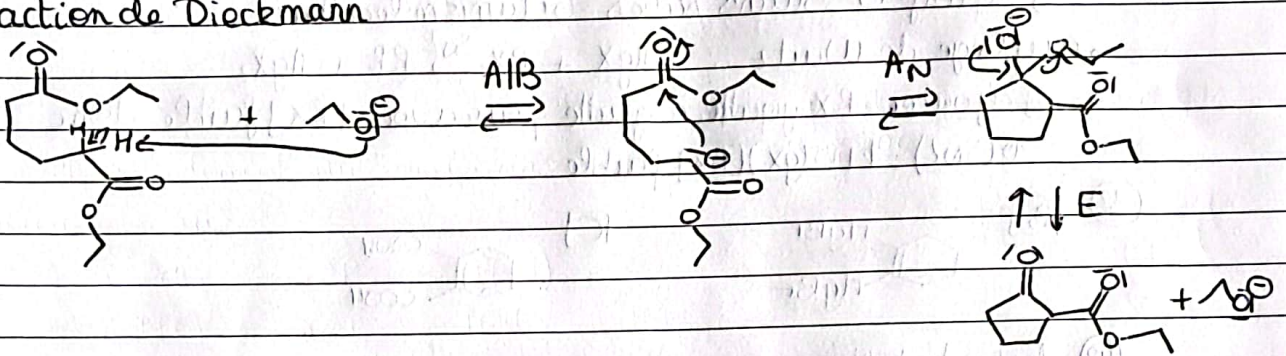


mélange de ceux anhydride d'acide + alcool

2°

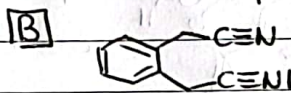


ex 7 réaction de Dieckmann

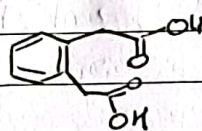


ex 8 synthèse d'un composé bicyclique

1°

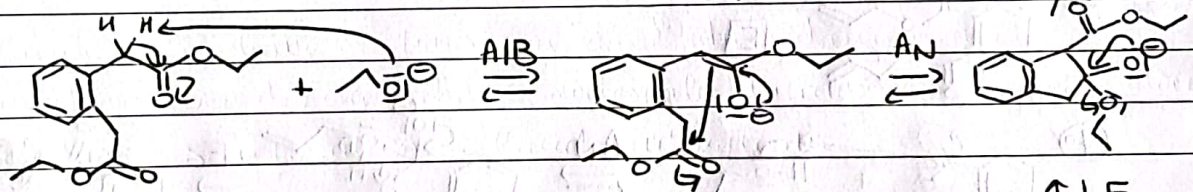


2°

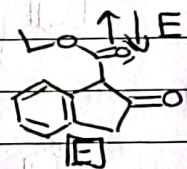
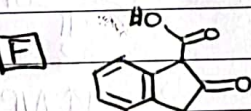


3° APTS, EtOH, Dean-Stark

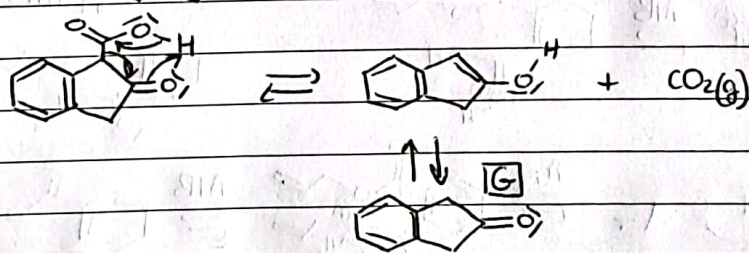
4°



5°



6°



ex 9 synthèse d'un phtalate

1° montage synthèse organomagnésien

2° réaction AIB entre  $RMgX$  et l'eau :  $RMgX + H_2O \rightarrow RH + "HO[MgX]"$

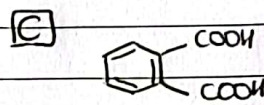
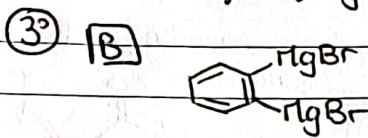
→ recevoir sèche à l'étuve

→ garde à  $CaCl_2$

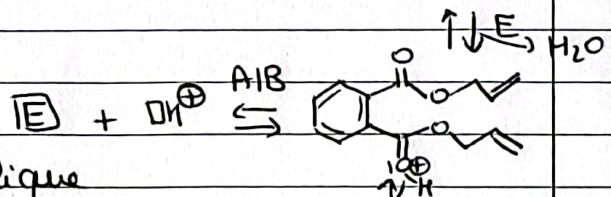
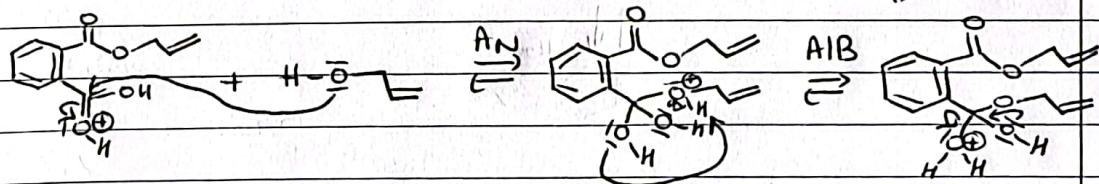
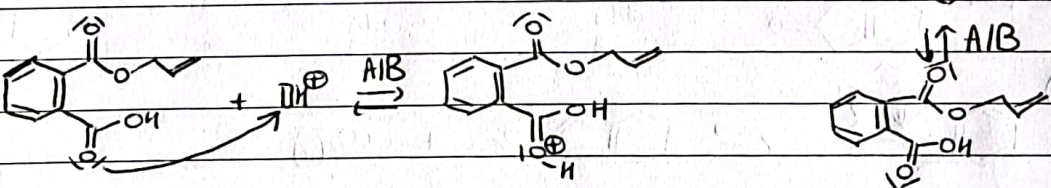
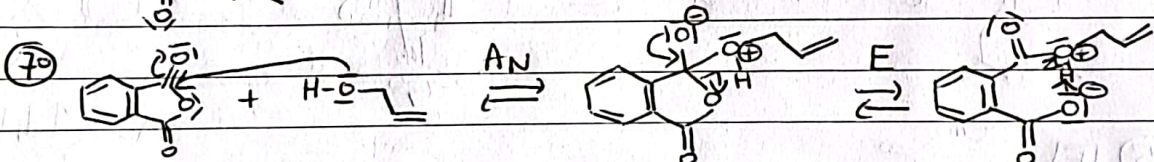
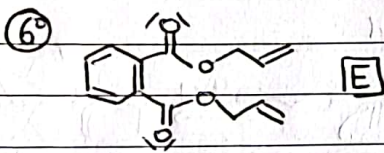
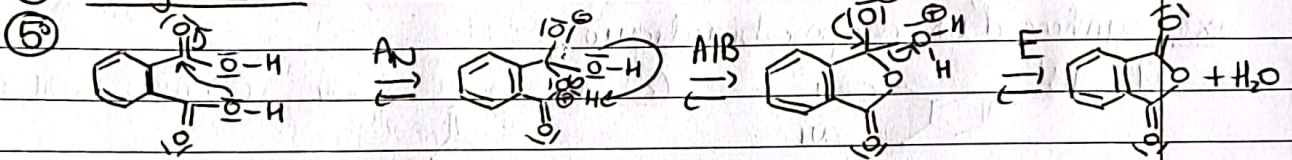
→ réactifs et solvants séchés sur tamis moléculaire

• couplage de Wurtz :  $RMgX + RX \xrightarrow{S_2} RR + MgX_2$

→ ajouter  $RX$  goutte à goutte pour avoir  $[RX]$  faible donc  $v(S_N2) = k[RMgX][RX]$  faible.



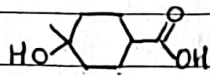
4° déshydratation



8° activation de l'acide carboxylique sous forme d'anhydride d'acide ce qui permet la synthèse de l'ester avec un meilleur rendement.

exo synthèse du terpinéol

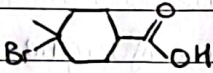
1° H



bande 3300 cm<sup>-1</sup> → O-H

bande 1720 cm<sup>-1</sup> → C=O acide carboxylique

2° I



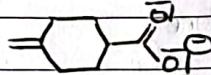
H → I

S<sub>N</sub>

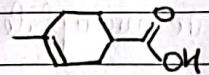
3° J



J'

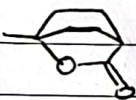


K'

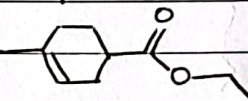


alcène substitué donc minoritaire d'après Zaitsev

4° K'



5° L



bande 1680 cm<sup>-1</sup> → C=C

bande 1780 cm<sup>-1</sup> → C=O

6° méca : cf cours

7° en milieu trop acide, risque d'élimination de l'alcène

8°



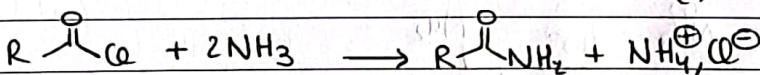
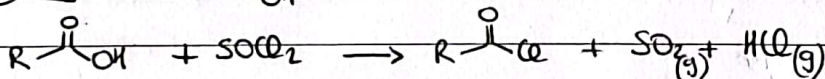
un seul C\* → 2 énantiomères possibles

la formation de ce C\* n'a pas été étudiée ici donc on ne peut pas le prédire!

ex 12 synthèse du sildénafil

1° saponification méca cf cours

2° D note R-COOH

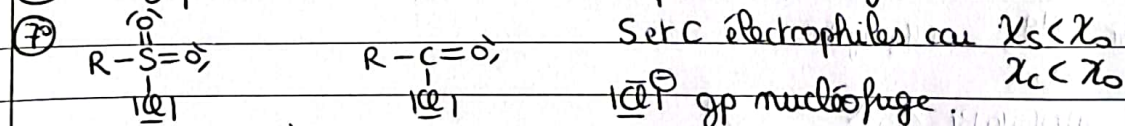


3° POCl<sub>3</sub> ou POCl<sub>5</sub> avec SOCl<sub>2</sub> : sous-produit gazeux faciles à récupérer

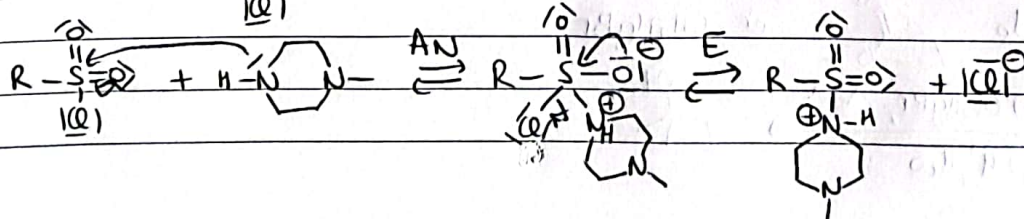
4° cf cours chlorure d'acyle + amine

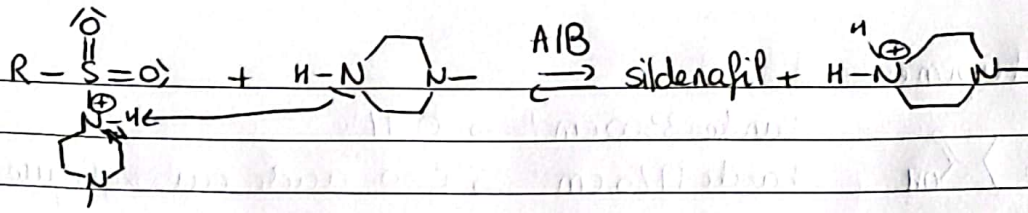
5° activation de l'acide carboxylique sous forme de chlorure d'acyle


6° NEt<sub>3</sub> permet de neutraliser le milieu pour éviter la formation de HCl



8° J note R-COOH



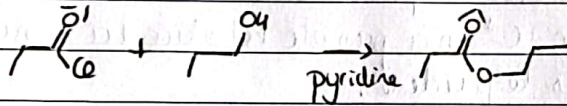
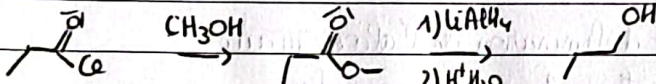
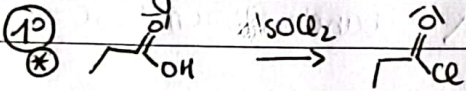


9°  site nucléophile car  $\ominus$  encombré

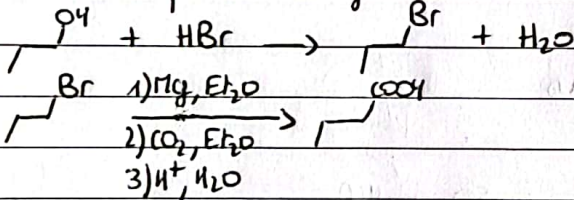
10° synthèse de l'ester sulfonique  
 $R-\overset{\ominus}{S}(=O)_2$

11° alcool  $\ominus$  bon nucléophile que l'amine

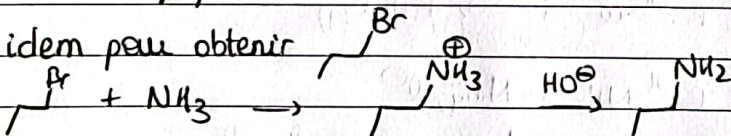
ex 14 rétrosynthèses



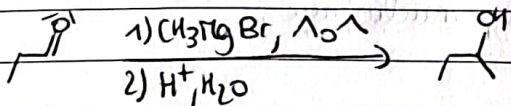
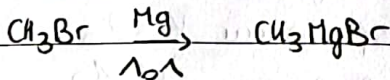
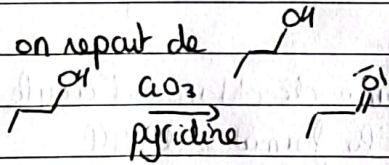
13° idem deux premières lignes



14° idem pour obtenir



15° on repart de



16° on repart de  et  $CH_3MgBr$

