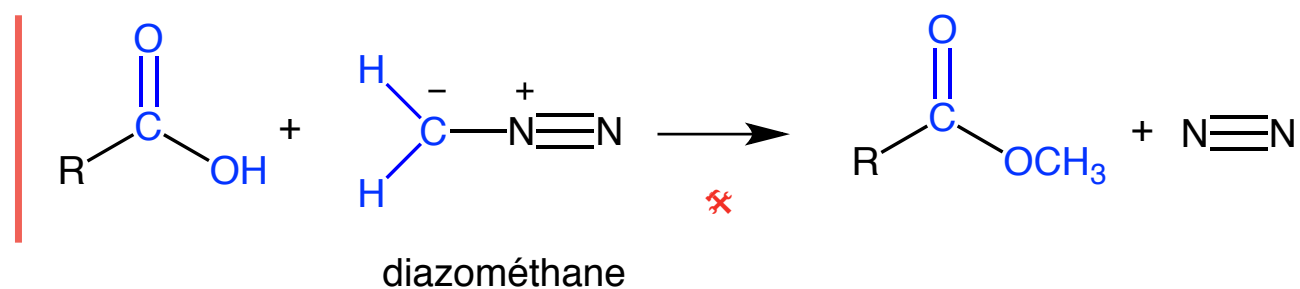
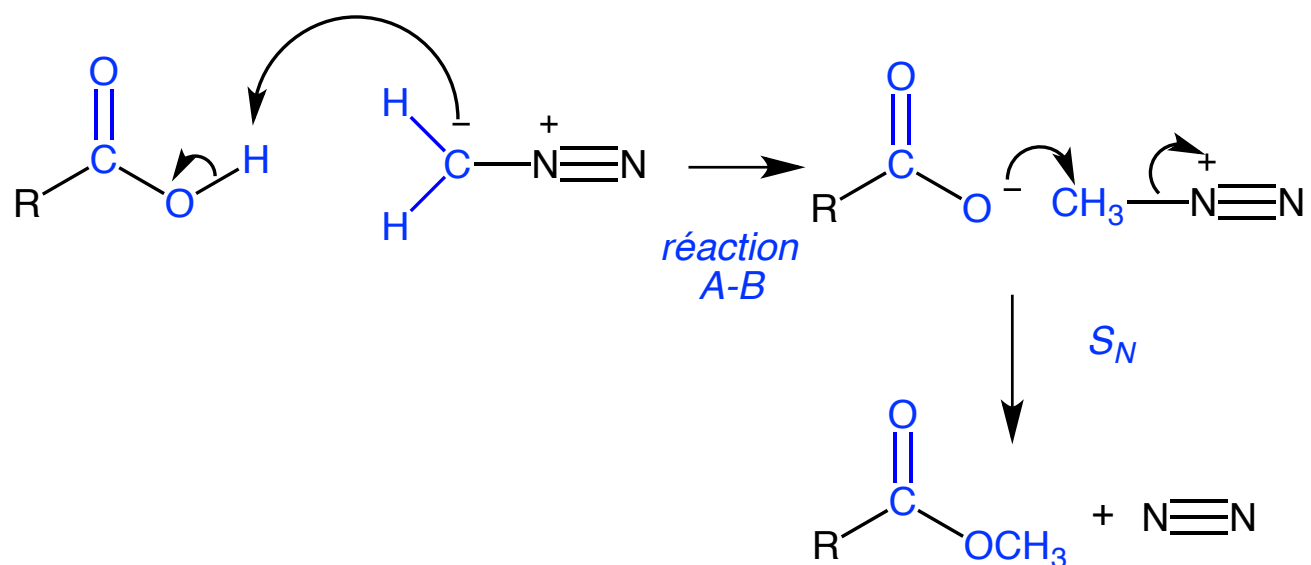


## Autres méthodes de synthèse d'un ester (suite)

## 2.4.5. Par réaction avec le diazométhane



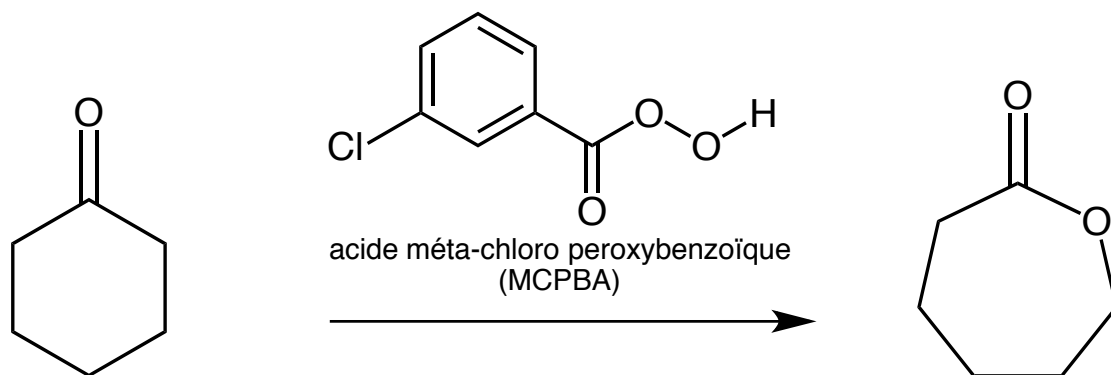
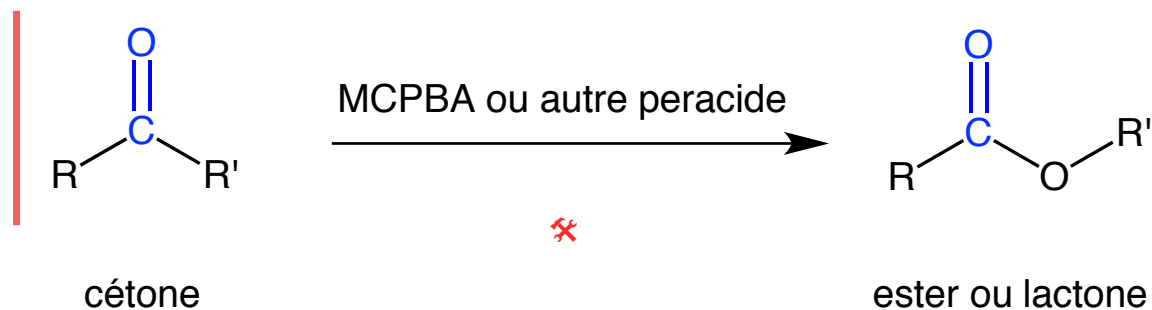
## Mécanisme



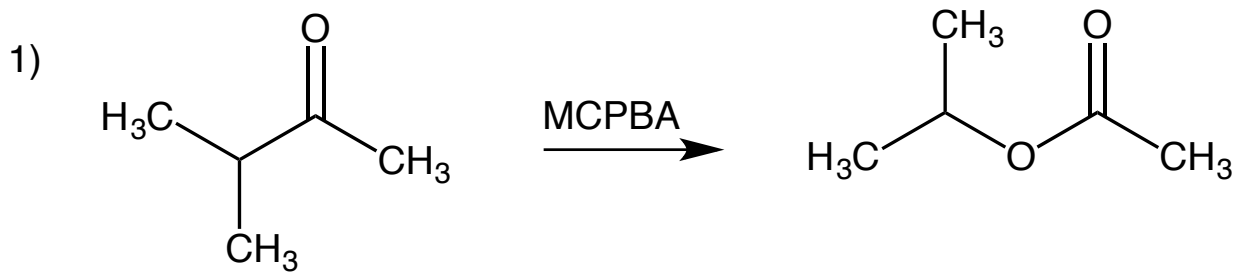
Cette méthode est une excellente méthode pour préparer un ester *méthyl*ique.

## 2. Synthèse des dérivés d'acides (suite)

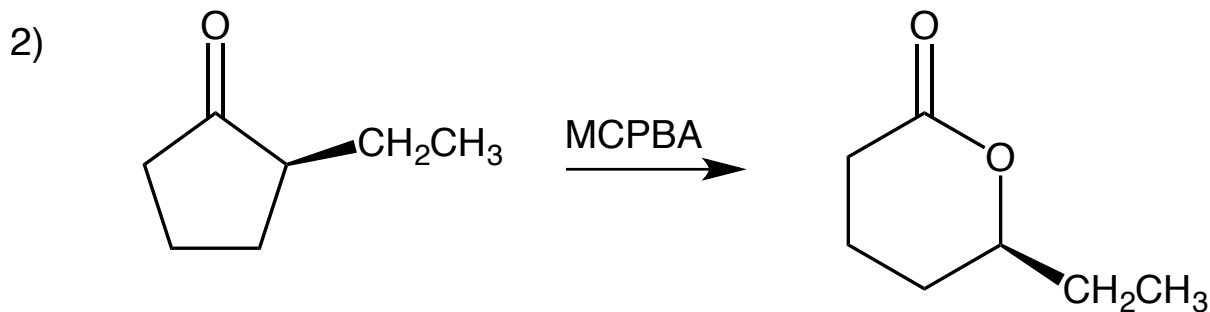
## 2.7. Synthèse des esters et lactones par la réaction de Baeyer-Villiger



## Particularités



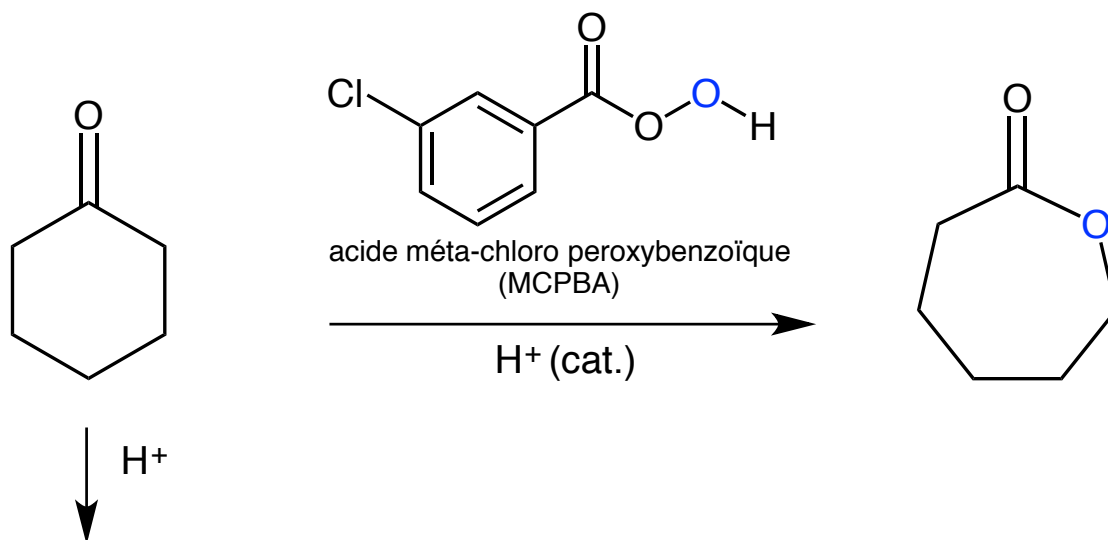
L'atome d'oxygène s'insère dans la liaison C-C la plus substituée.



Si on a un centre chiral en position adjacente, la chiralité est maintenue dans le produit de réaction.

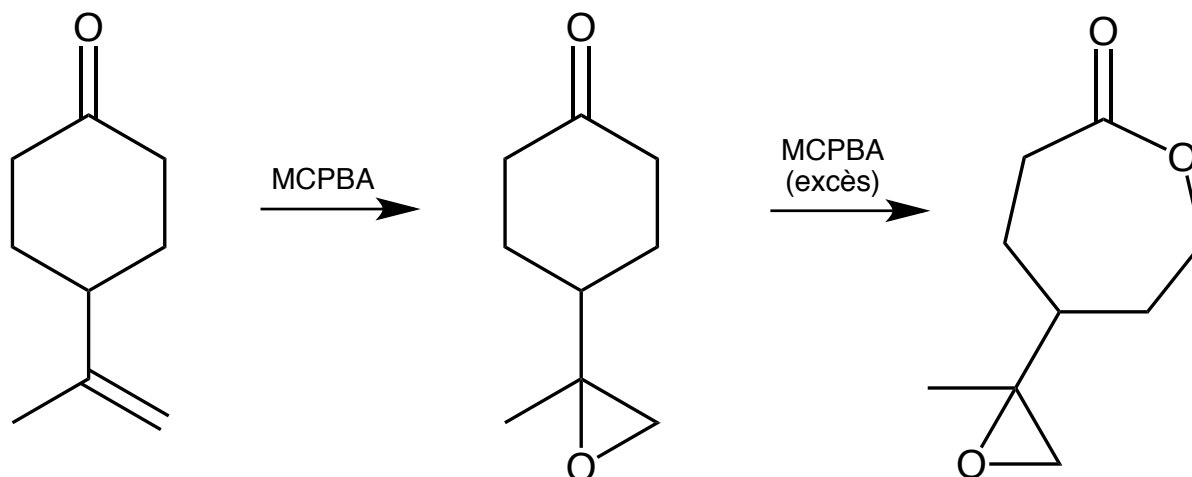
## 2.7. Synthèse des esters et lactones par la réaction de Baeyer-Villiger (suite)

### Mécanisme



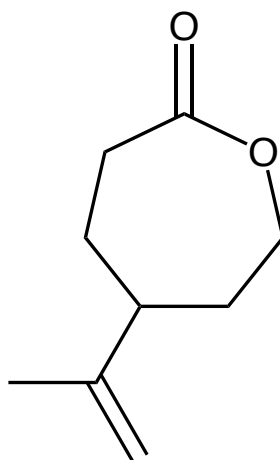
## 2.7. Synthèse des esters et lactones par la réaction de Baeyer-Villiger (suite)

### Remarque



MCPBA peut aussi convertir des alcènes en époxydes. La réaction d'époxydation sera plus rapide que la réaction de Baeyer-Villiger. C'est finalement la lactone-époxyde qui sera obtenue.

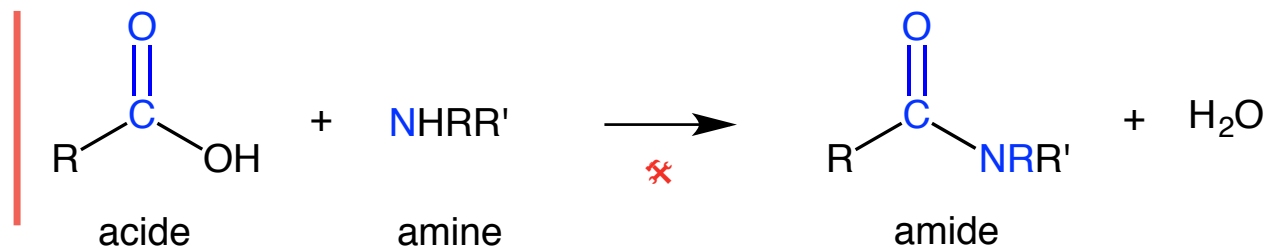
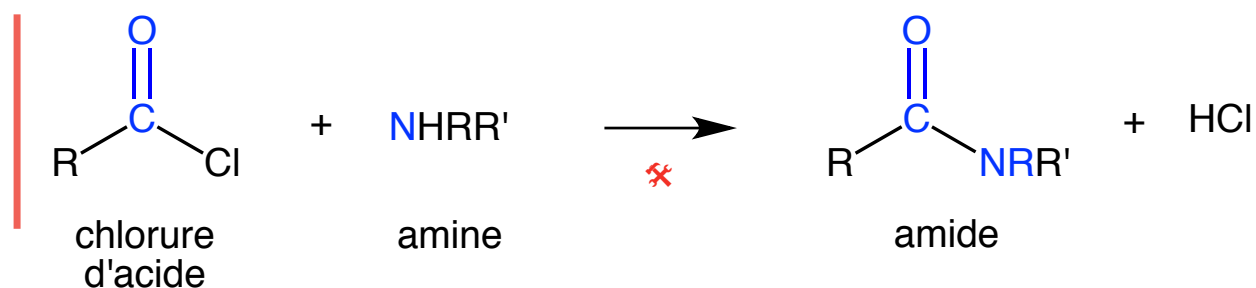
La lactone suivante ne pourra donc pas être préparée par oxydation de la cétone-alcène de départ :



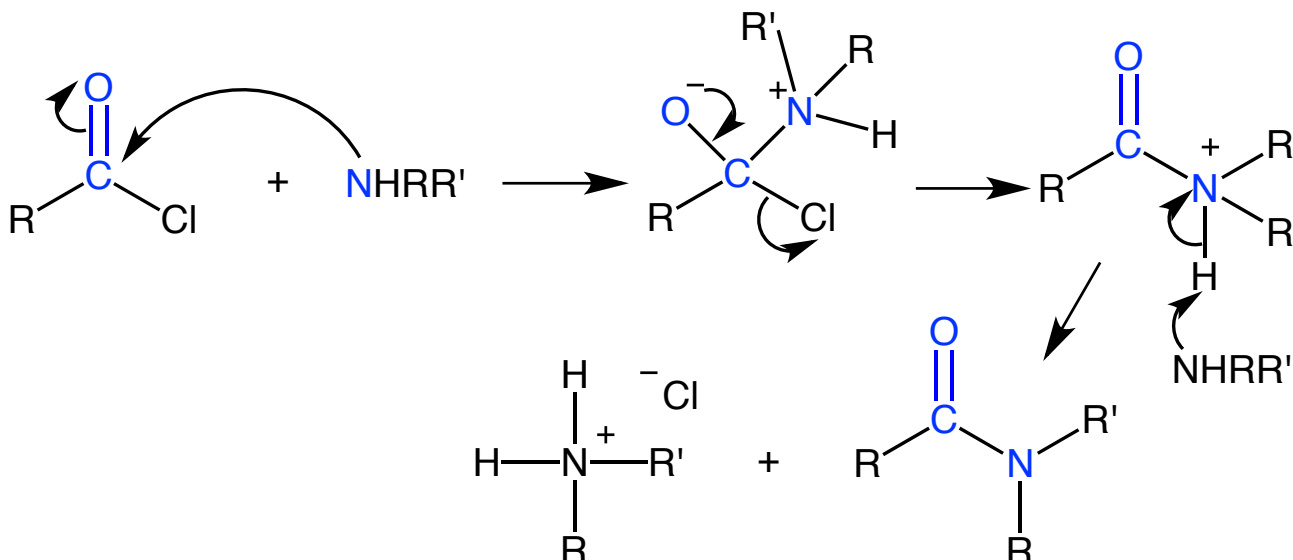
## 2. Synthèse des dérivés d'acides

- 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

## 2.5. Synthèse des amides

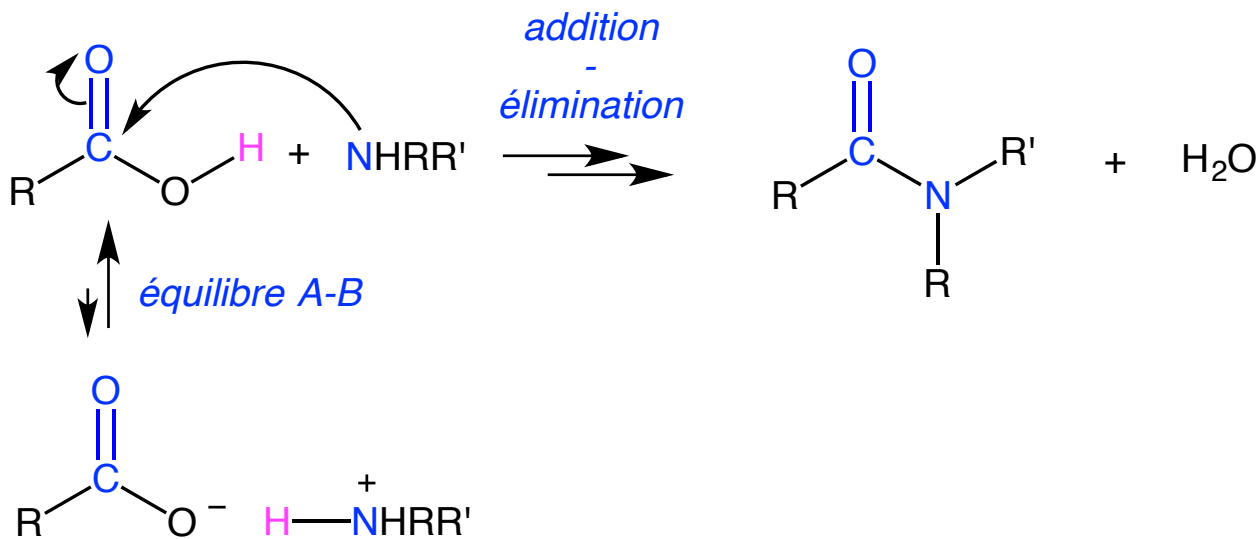


## Mécanisme



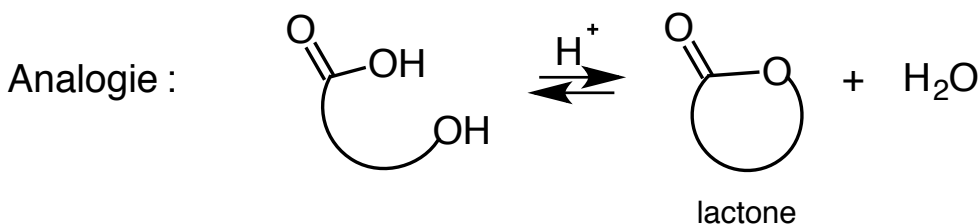
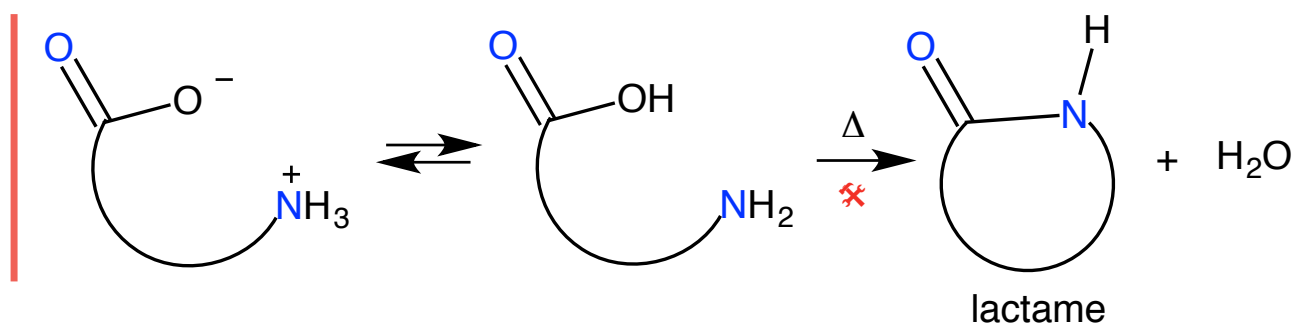
Avec les acides carboxyliques :

Mécanisme

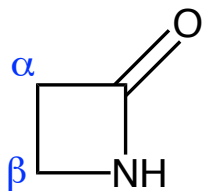


L'équilibre acide-base est à l'origine en faveur du carboxylate mais le processus de formation de l'amide (addition-élimination) déplace l'équilibre en faveur de la consommation du carboxylate.

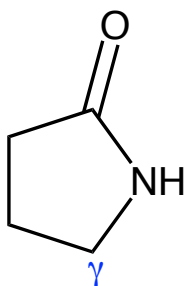
En version cyclique



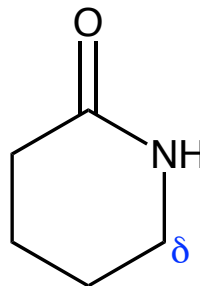
## Nomenclature



β-lactame

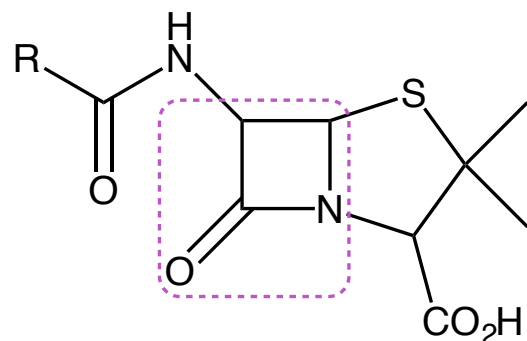


γ-lactame

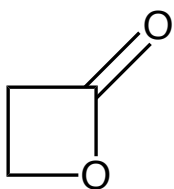


δ-lactame

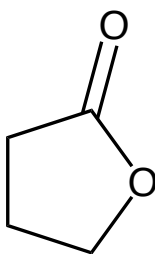
Le motif β-lactame est présent dans la structure des pénicillines :



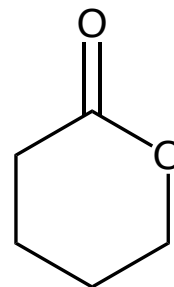
Analogie avec les lactones :



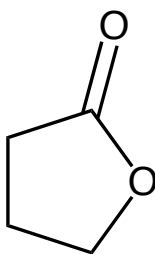
β-lactone



γ-lactone



δ-lactone



butyrolactone

(cfr. acide butyrique-butanoïque en C<sub>4</sub>)

## 2. Synthèse des dérivés d'acides

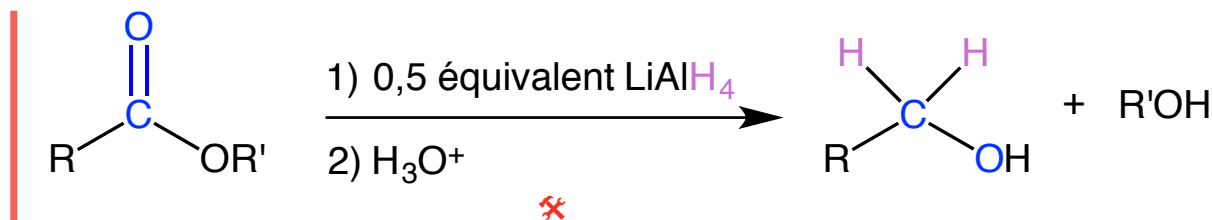
- 2.1. Synthèse des carboxylates
- 2.2. Synthèse des chlorures d'acides
- 2.3. Synthèse des anhydrides d'acides
- 2.4. Synthèse des esters
- 2.5. Synthèse des amides



### 2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

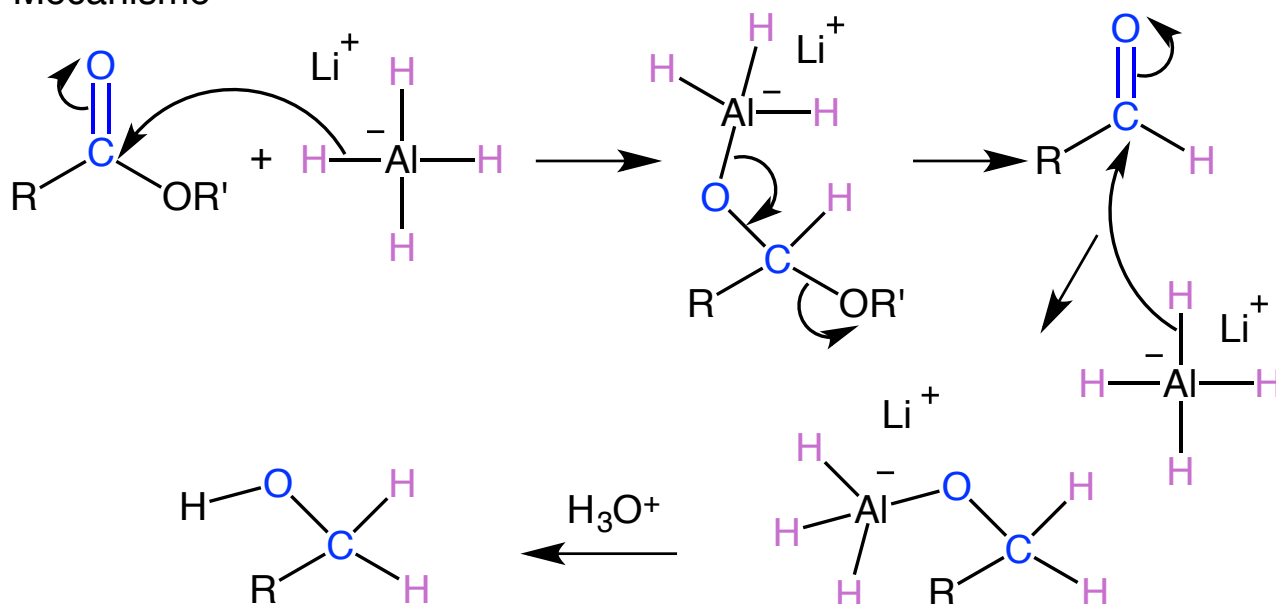
#### 2.6. Réduction des acides carboxyliques et dérivés

##### 2.6.1. Réduction des esters par les hydrures



La réduction d'un ester en alcool nécessite 0,5 équivalent d'hydruure (2 hydrogènes pour réduire la fonction ester). L'ester est d'abord réduit en aldéhyde. L'aldéhyde est ensuite réduit en alcool.

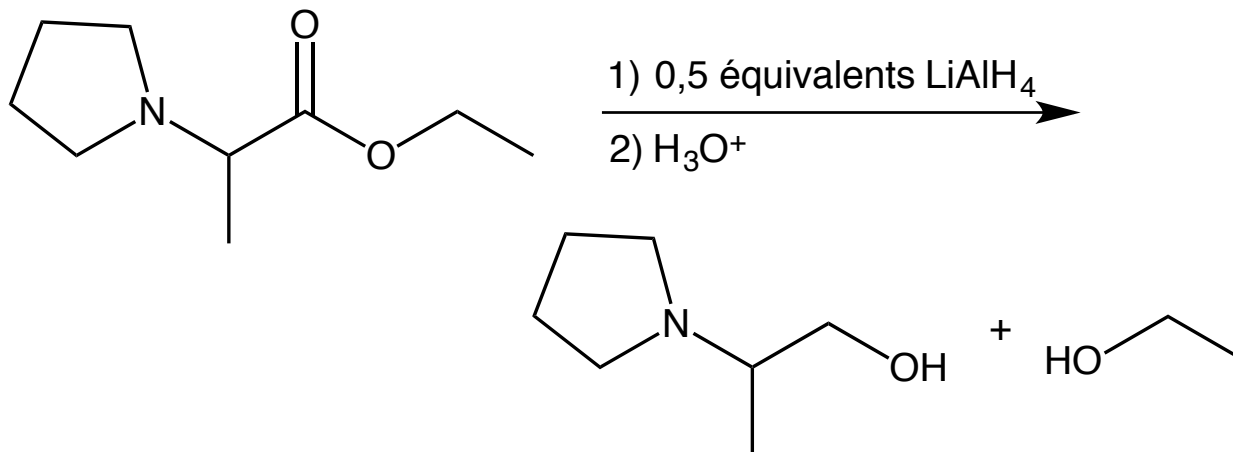
#### Mécanisme



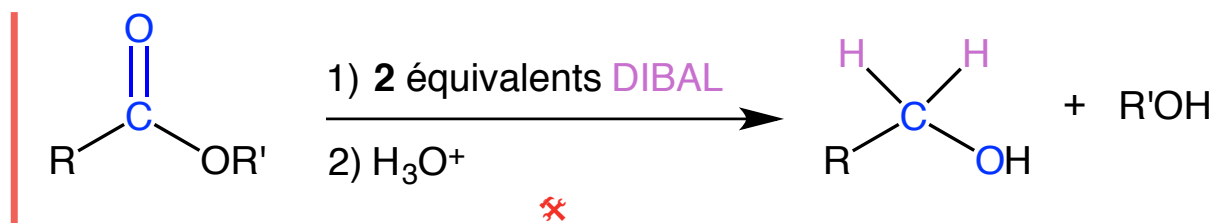
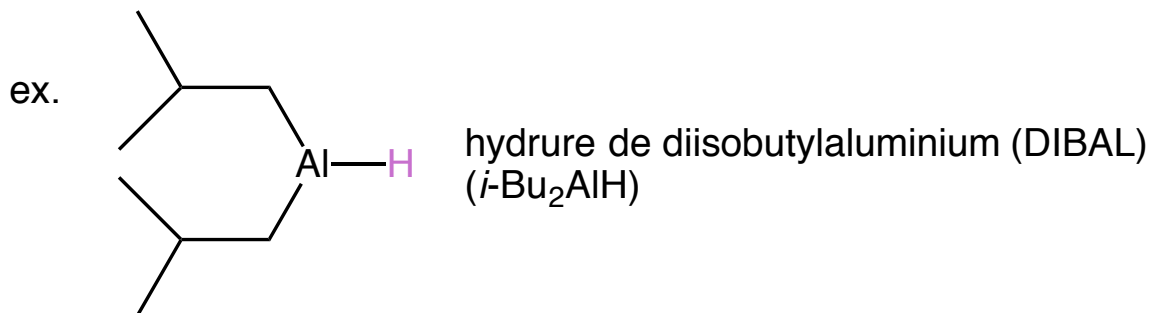


## 2.6.1. Réduction des esters par les hydrures (suite)

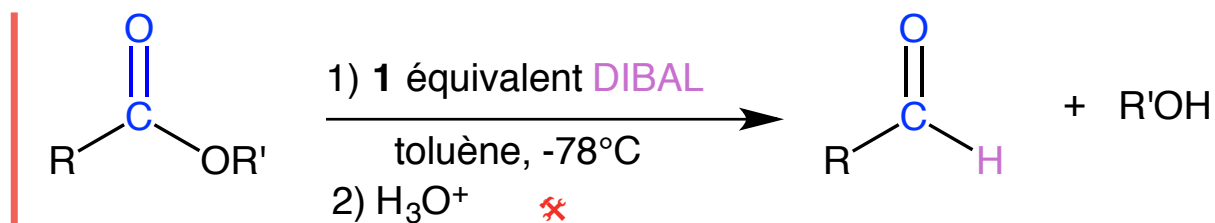
Exemple



Il existe d'autres hydrures capables de réduire un ester.

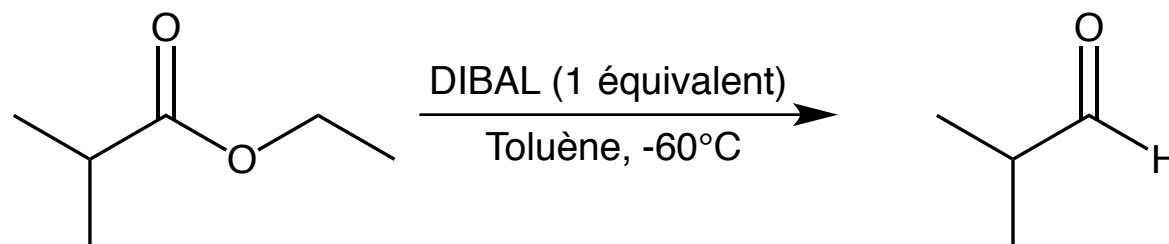
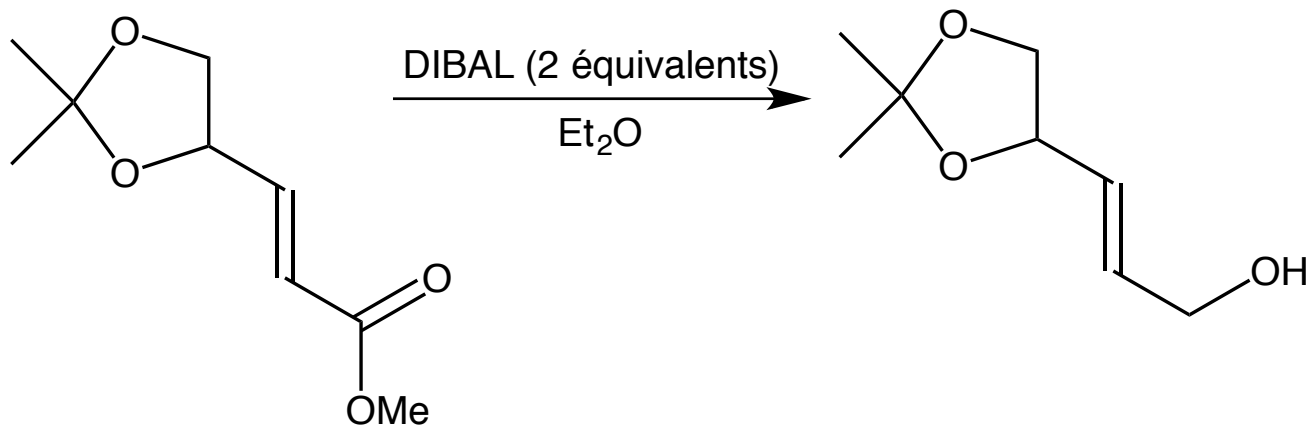


Dans certains cas (1 équivalent de DIBAL, dans le toluène comme solvant et à basse température), il est possible d'arrêter la réduction de l'ester à l'aldéhyde.



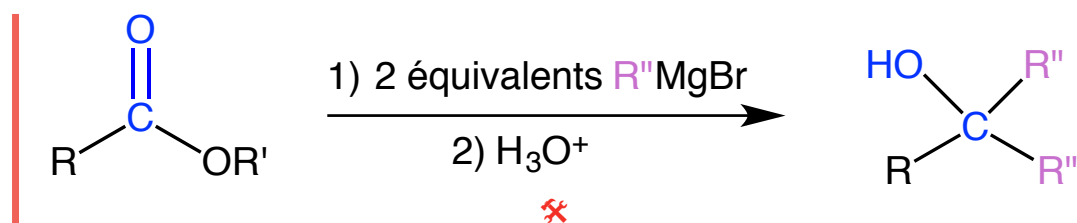
## 2.6.1. Réduction des esters par les hydrures (suite)

## Exemples



## 2.6.2. Addition de réactifs organométalliques

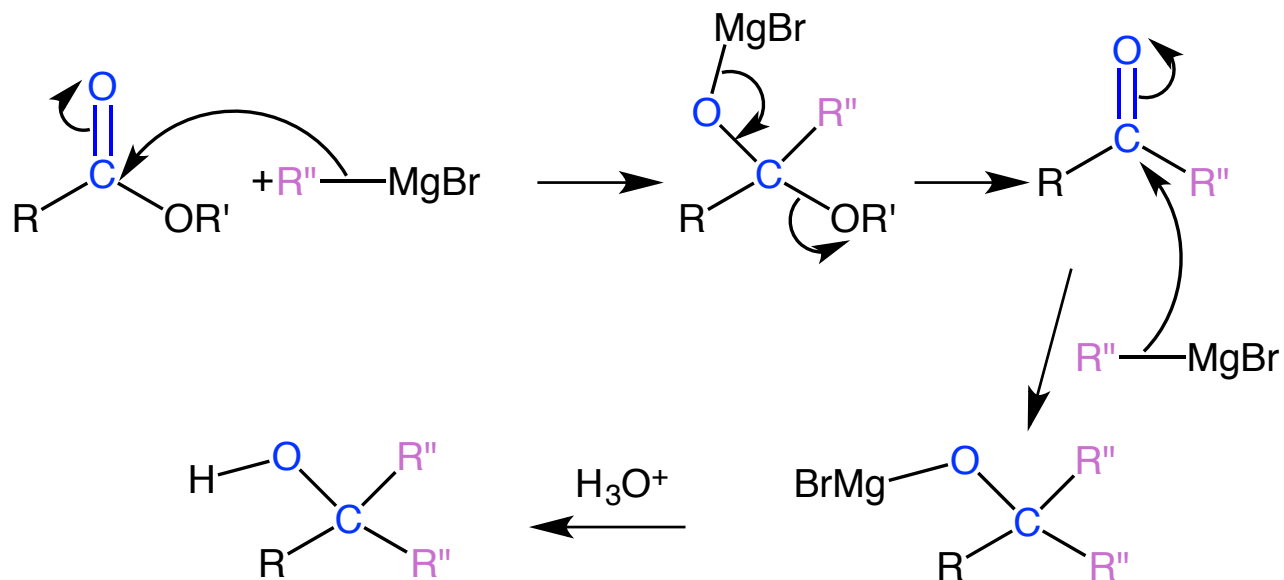
## a) à un ester :



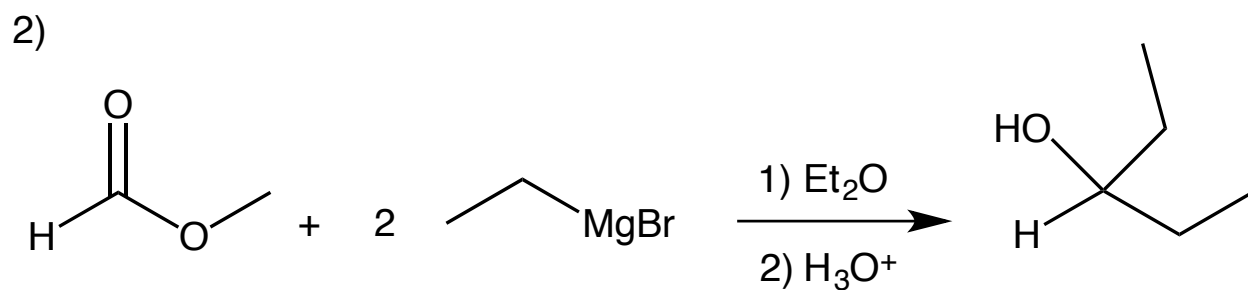
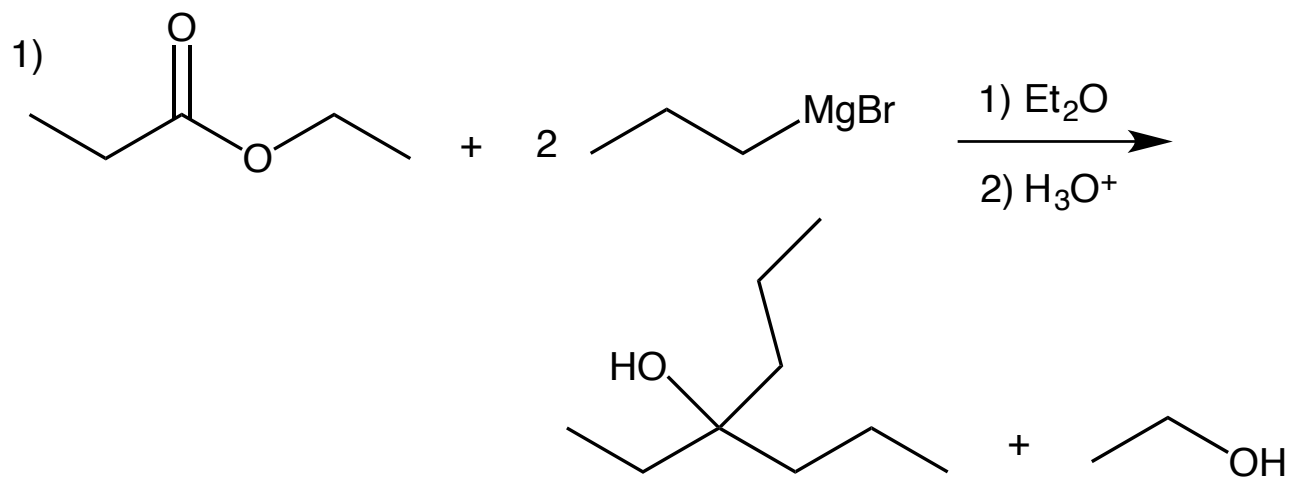
Les esters peuvent être transformés en alcools lorsqu'on ajoute *deux* équivalents d'un réactif de Grignard. Les esters sont donc convertis en alcools tertiaires (les esters formiques en secondaires).

## 2.6.2. Addition de réactifs organométalliques (suite)

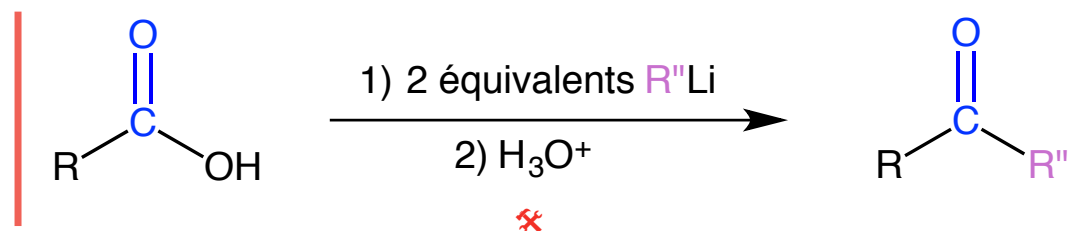
## Mécanisme



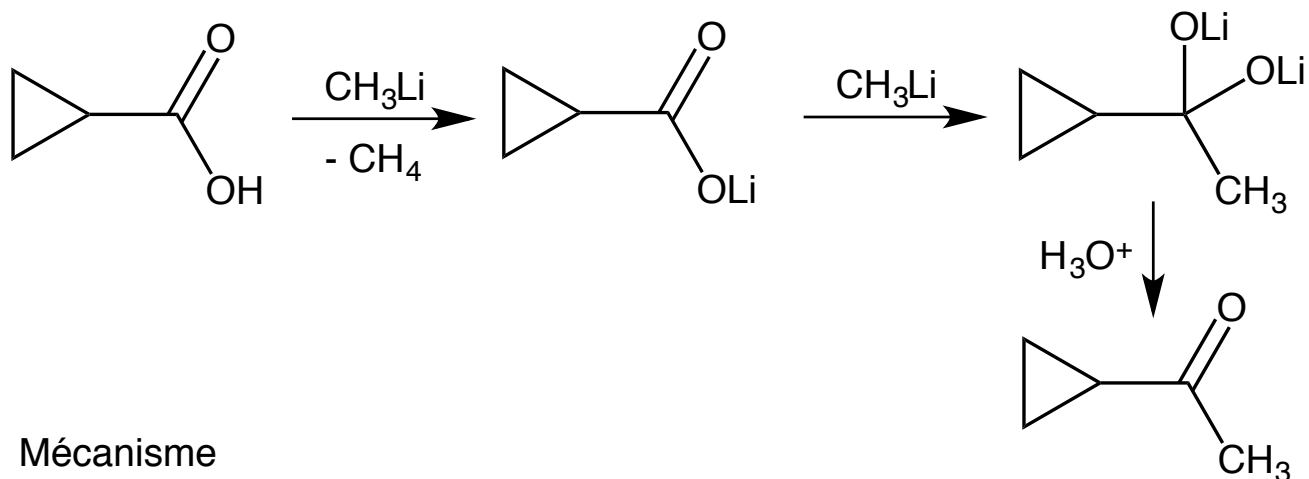
## Exemples



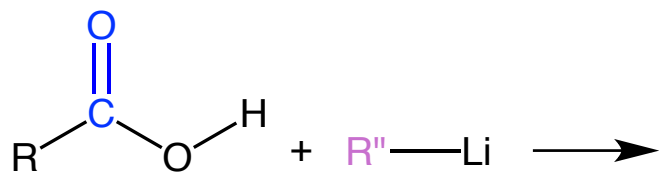
## 2.6.2. Addition de réactifs organométalliques (suite)

b) à un acide :

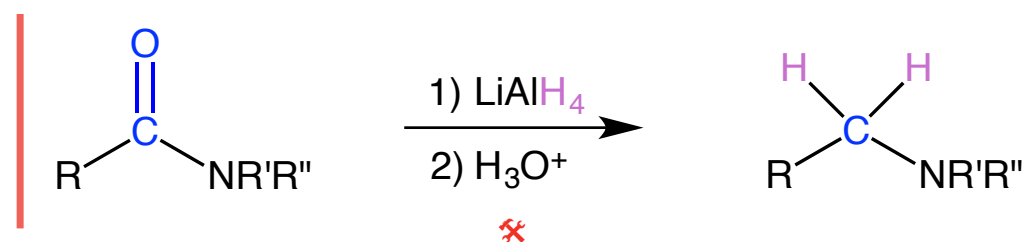
Exemple



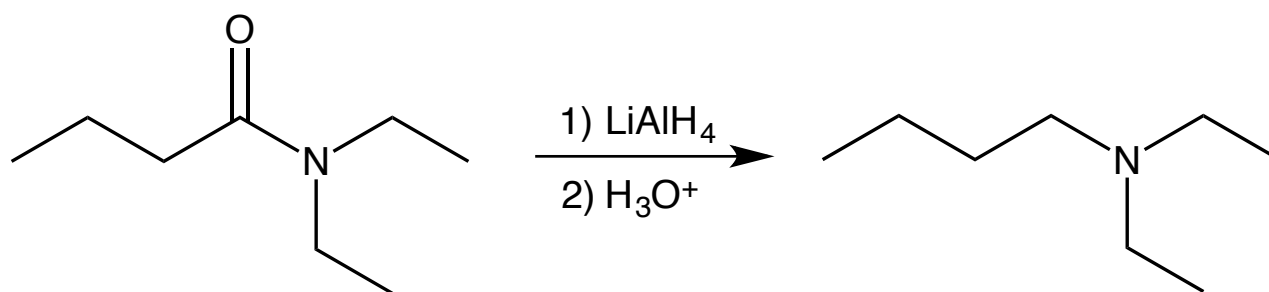
Mécanisme



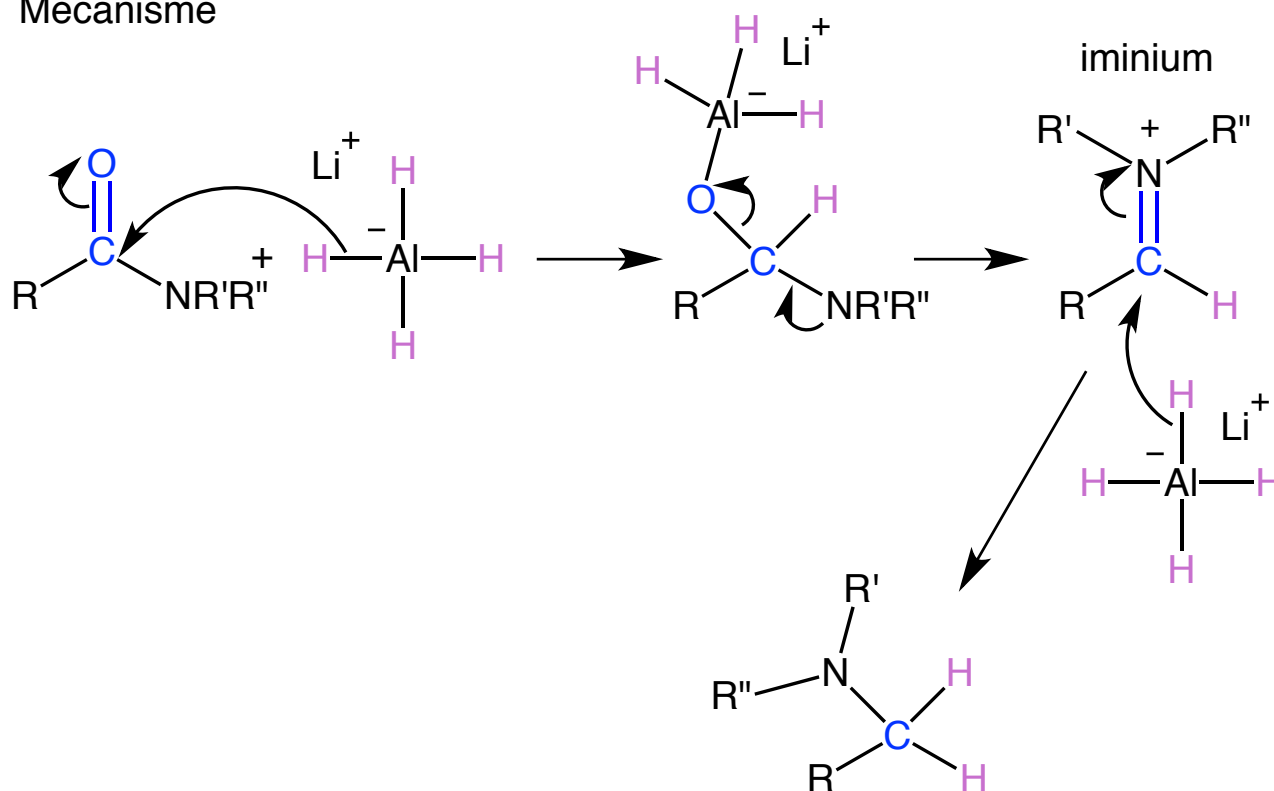
## 2.6.3. Réduction des amides par les hydrures



Exemple



Mécanisme



## Résumé

La plupart des réactions vues :

synthèse d'un ester (lactone en version cyclique) au départ d'un acide

synthèse d'un acide au départ d'un ester (hydrolyse acide ou basique)

synthèse d'un chlorure d'acide au départ d'un acide

synthèse d'un acide au départ d'un chlorure d'acide (hydrolyse)

synthèse des anhydrides d'acides, des amides (lactames en version cyclique),...

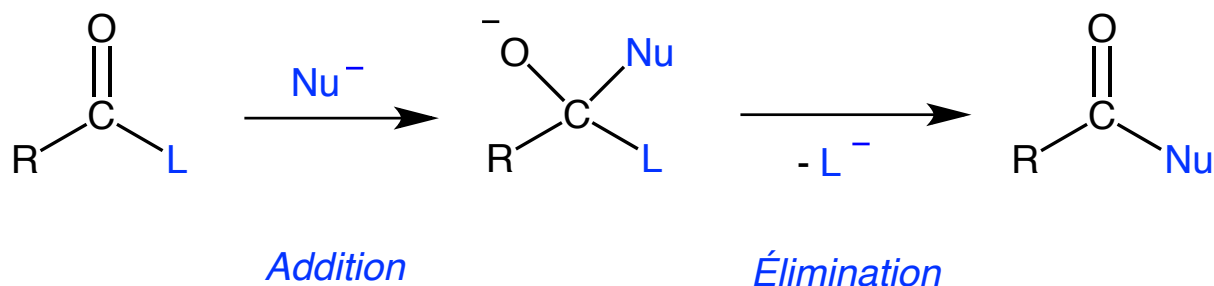
hydrolyses des anhydrides d'acides, des amides, des nitriles, ...

additions d'organométalliques, hydrures, ...

...

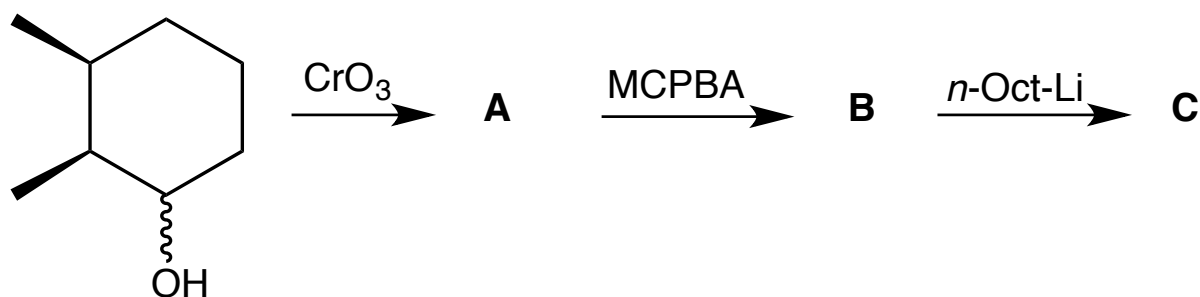
passent toutes par le même mécanisme d'addition-élimination via un intermédiaire tétraédrique !

Le mécanisme d'une de ces réactions pourra donc toujours être déduit de manière logique puisqu'il suffit de le dériver du mécanisme général d'addition-élimination.

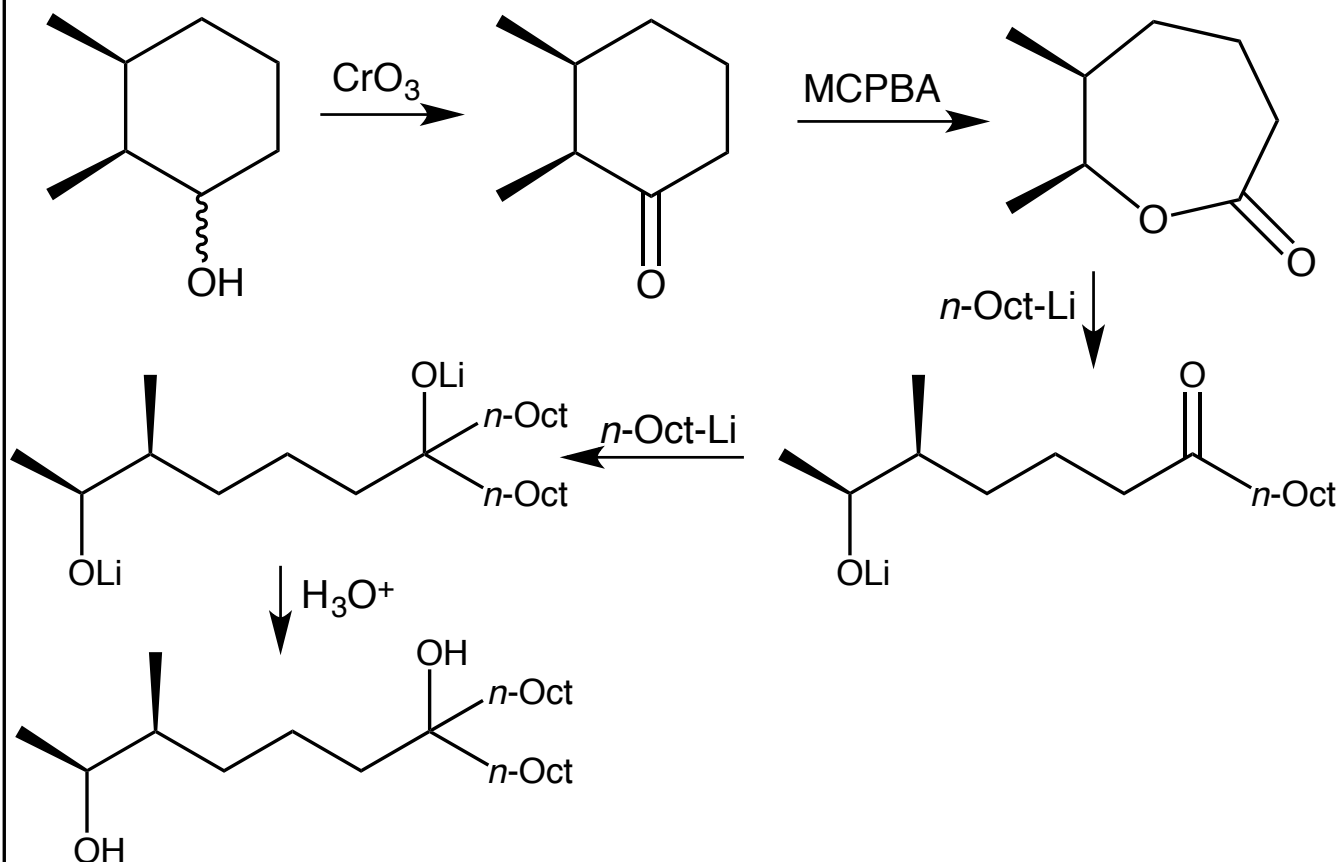


**Problème**

Donnez la structure des produits et détaillez les mécanismes.



**Problème (solution)**

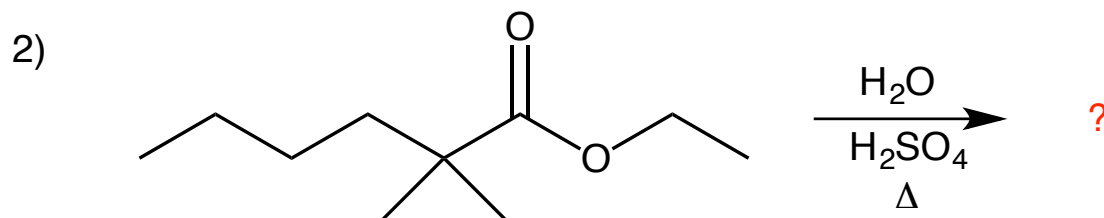
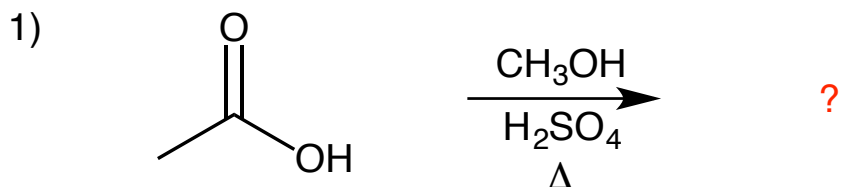


 Problème 18.10 (S) Problème 18.11 (S) Problème 18.12 (S) (sauf a) 1.) Problème 18.13 (S) Problème 18.14 (S) Problème 18.15 (S)

Solutions des problèmes 18.10-18.15 : voir CD-ROM

 Problèmes complémentaires

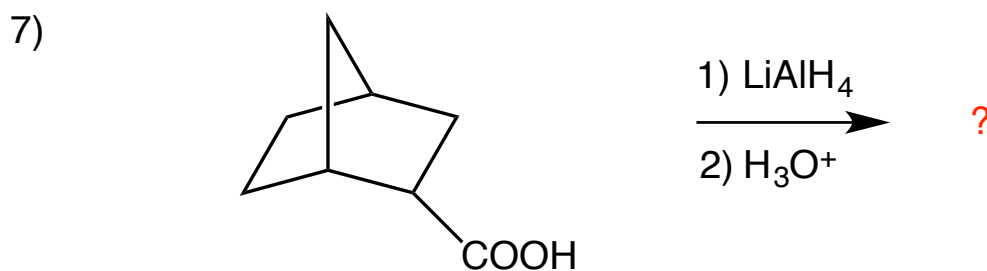
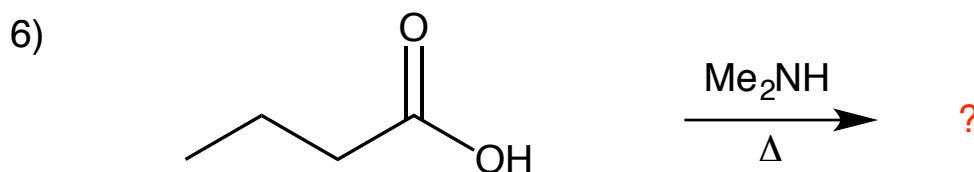
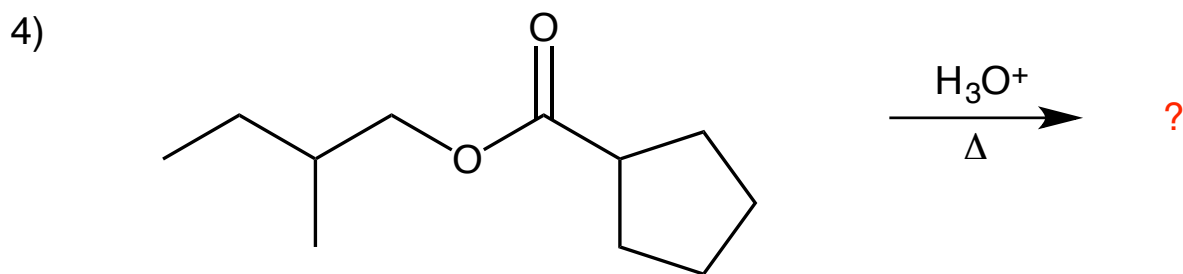
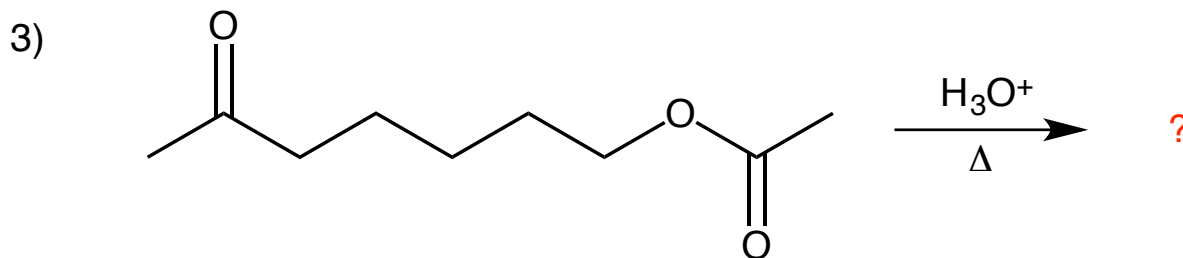
Écrivez le/les produit(s) des réactions suivantes ainsi que le mécanisme *détaillé*.





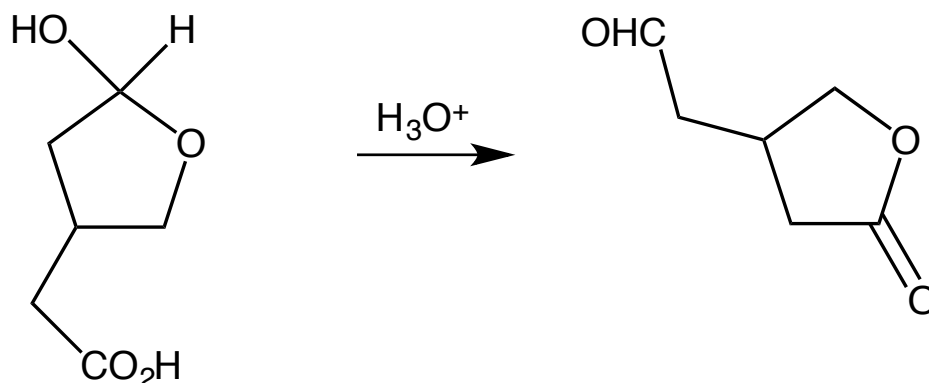
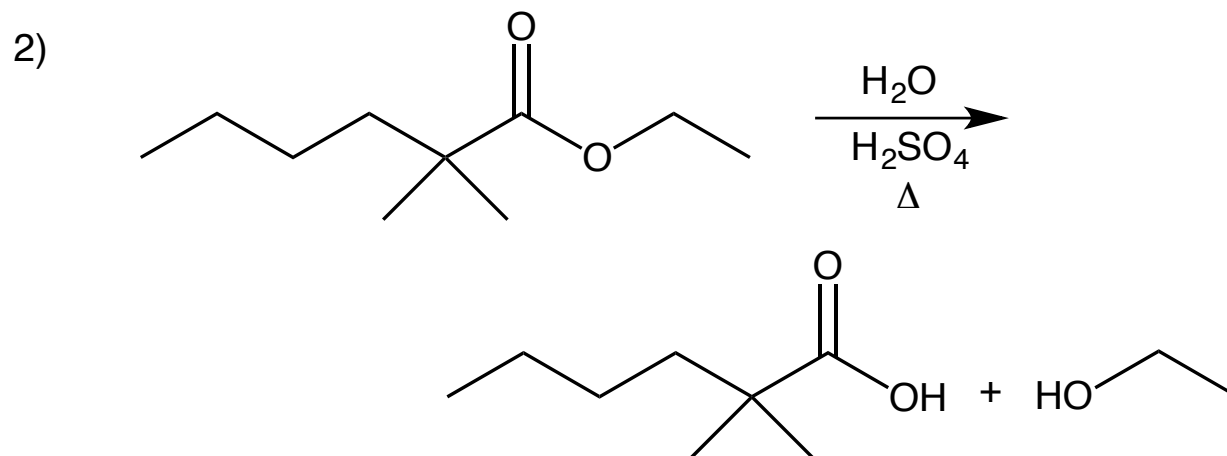
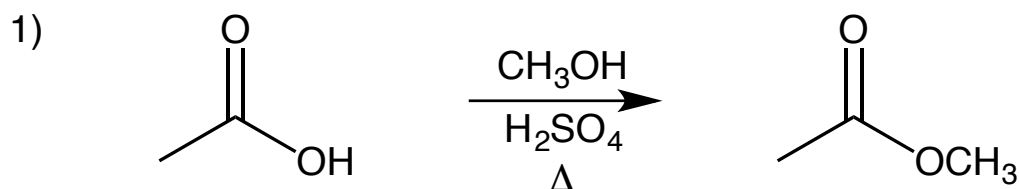
**Problèmes complémentaires** (suite)

Écrivez le/les produit(s) des réactions suivantes ainsi que le mécanisme *détaillé*.

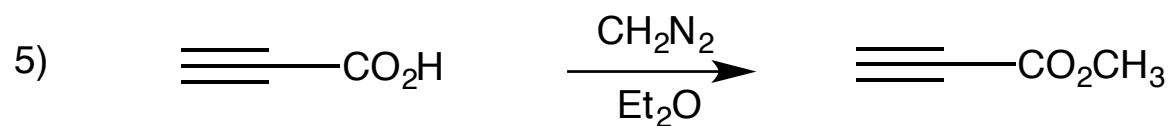
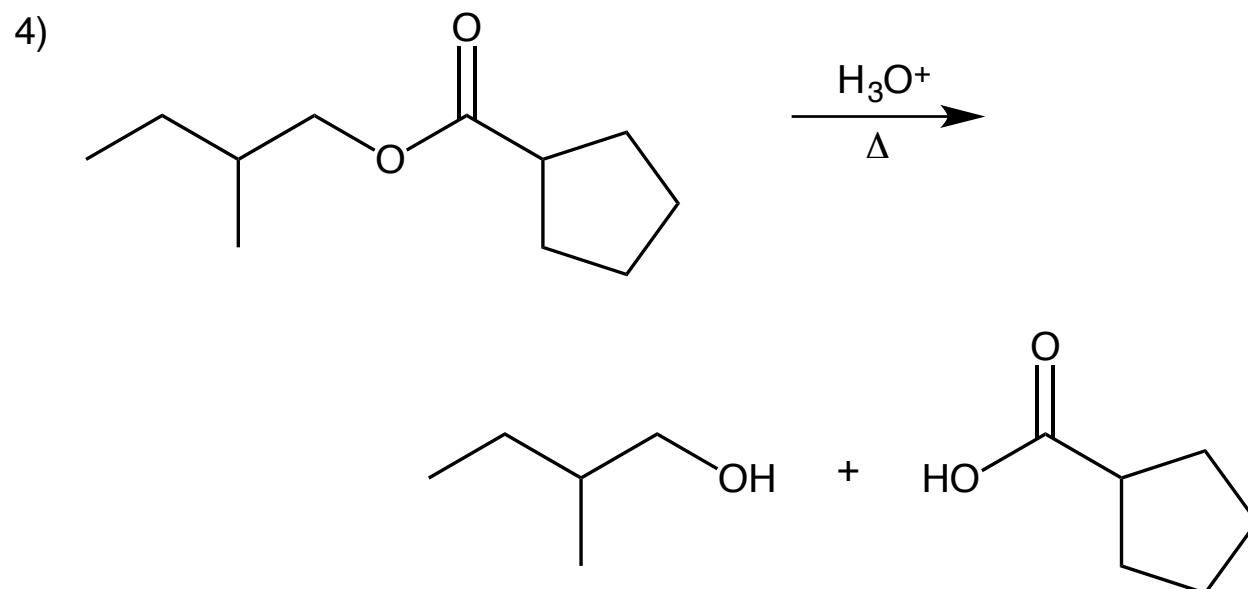
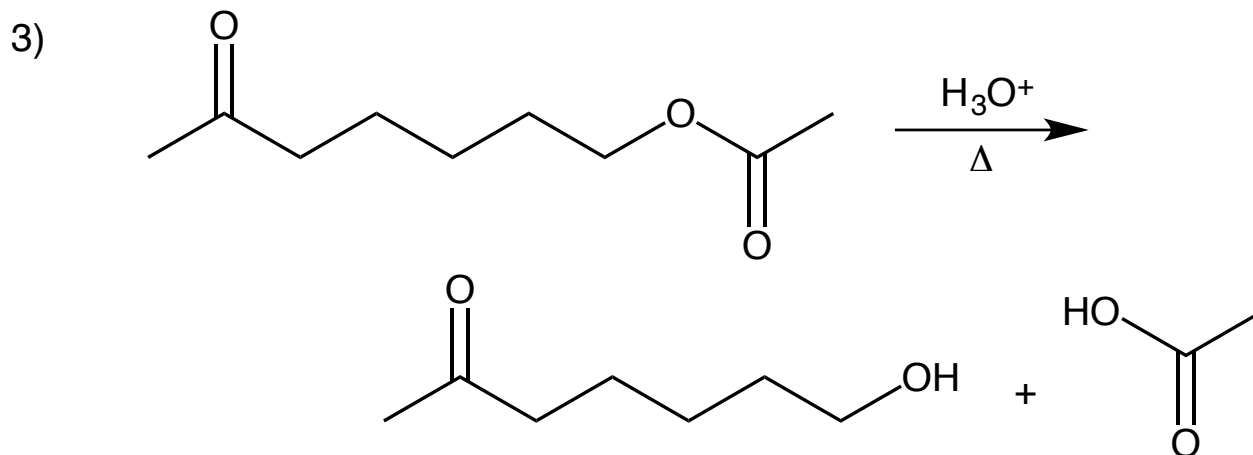


**Problèmes complémentaires** (suite)

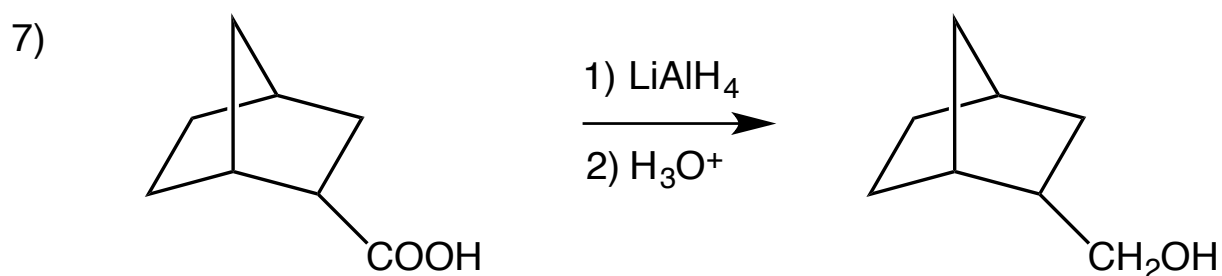
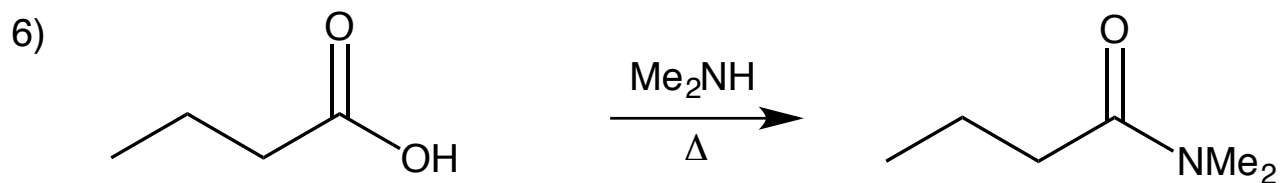
Expliquez le résultat suivant avec un mécanisme.

**Problèmes complémentaires (solutions)**

## Problèmes complémentaires (solutions)



## Problèmes complémentaires (solutions)



Expliquez le résultat suivant avec un mécanisme (solution).

