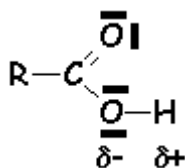


# Les acides carboxyliques et leurs dérivés

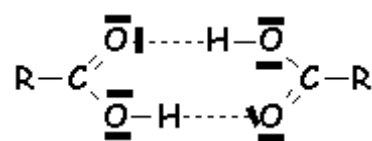
## 1. Structure. Propriétés physiques.



Les acides aliphatiques linéaires sont solides au delà de 10 °C.

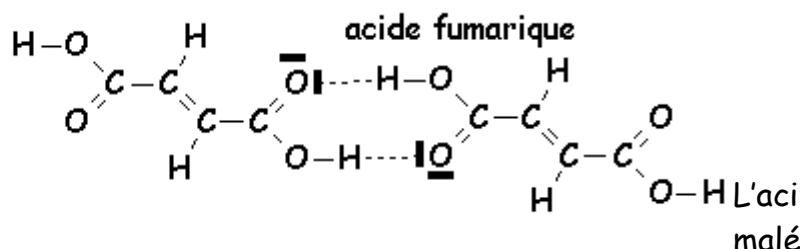
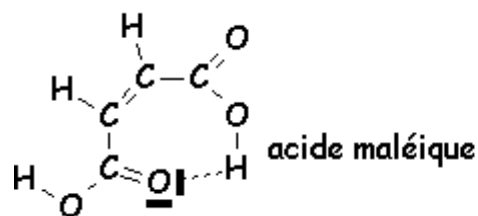
### 1.1. Liaison H

Les acides carboxyliques se présentent sous une forme dimère à l'état pur ou en solution concentrée. En effet, la liaison hydrogène entre le proton du groupement OH et l'oxygène du carbonyle d'un autre groupement acide carboxylique est très forte :



Au point que la température de fusion de l'acide correspond en fait à celle du dimère. Les acides aliphatiques sont liquides jusqu'à C<sub>10</sub>, puis solides (les cires de bougie par exemple). Les acides aromatiques sont tous solides.

Les diacides donnent souvent des liaisons H intramoléculaires :



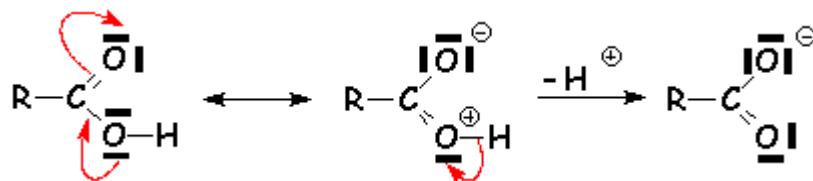
(ou but-2-ènedioïque Z) présente par exemple une température de fusion de 138°C, alors que l'acide fumarique (ou but-2-ènedioïque E) fond à 287°C :

La liaison H est intramoléculaire dans le premier cas, et la T<sub>f</sub> correspond à celle d'un composé de masse molaire 116 qui crée 1 liaison H. Dans le second cas, on voit que le nombre de liaisons H intermoléculaires peut être très grand, d'où la T<sub>f</sub> très élevée.

### 1.2. Acidité

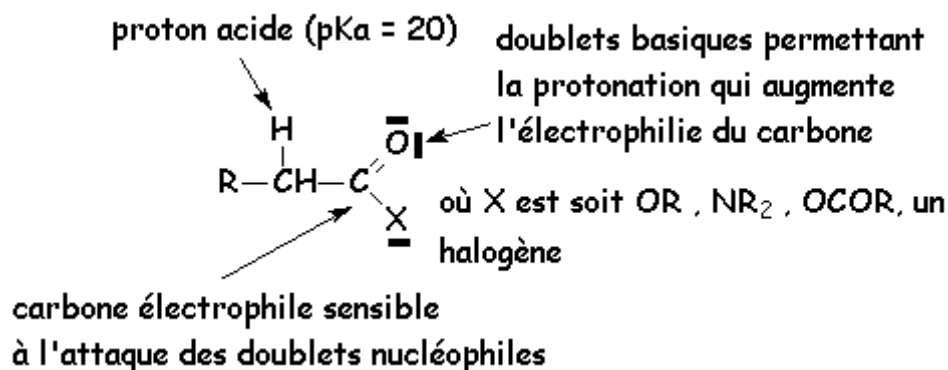
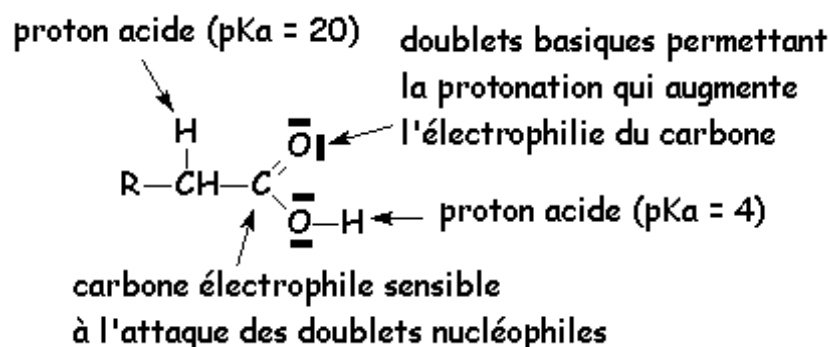
Cette liaison hydrogène très forte va affaiblir la liaison O — H, 'autant que les effets mésomères attracteurs du carbonyle vont diminuer la densité électronique de l'oxygène. Ce proton est donc suffisamment mobile pour faire d'un acide carboxylique un acide faible de Brønstedt. Les pK, pour les acides hydrocarbonés uniquement,

varient de 3,7 pour l'acide méthanoïque, à 4,9 pour l'acide heptanoïque. Les acides substitués à proximité du groupement fonctionnel par des groupement attracteurs d'électrons ont un PK plus faible (les effets attracteurs diminuent la stabilité de la liaison OH et augmentent donc l'acidité) :  $pK = 0$  pour l'acide trichloroéthanoïque. Par contre, les effets donneurs augmentent le pK. L'acide benzoïque a un  $pK_a$  de 4,2



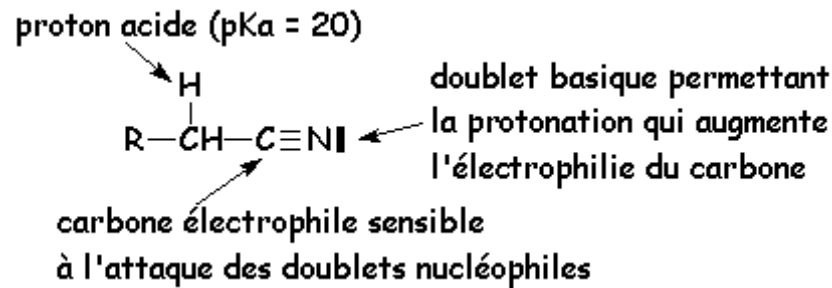
## 2. Réactivité des acides et de leurs dérivés.

Sur les schémas suivants, on voit les principaux sites réactionnels des acides et de leurs dérivés :



Si  $X \circ OR$ , c'est un ester,  $X \circ NH_m R_n$ , c'est une amide,  $X \circ$  halogène, c'est un halogénure d'acide,  $X \circ OCOR$ , c'est un anhydride d'acide.

Cas des nitriles :



Tous les dérivés d'acide sont hydrolysés en acide

Tous sont sensibles aux attaques nucléophiles

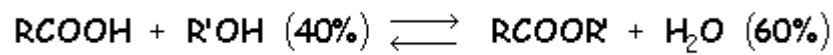
Les O des carbonyles et le N du nitrile peuvent être facilement protonés

Tous le H en  $\alpha$  du carbonyle sont faiblement acide

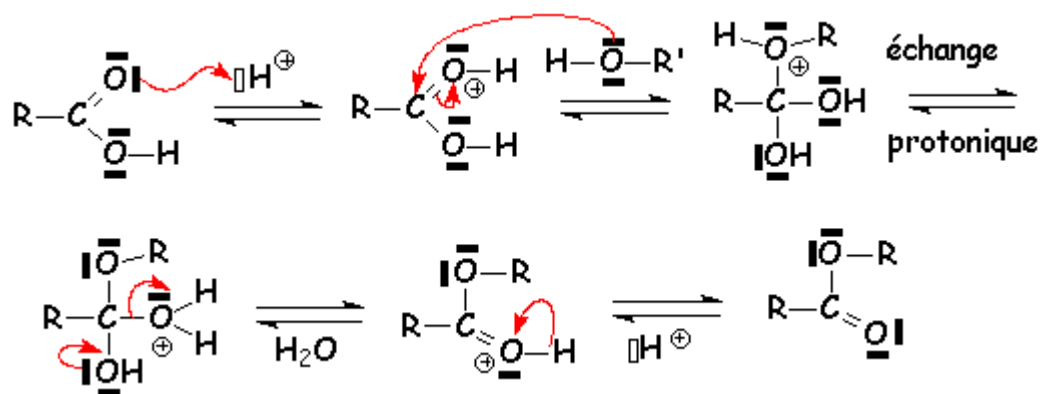
### 3. Synthèse des dérivés d'acide.

#### 3.1. Esters.

La réaction d'estérification est très connue. C'est une réaction équilibrée :



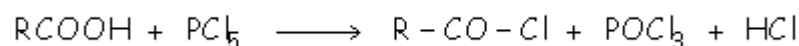
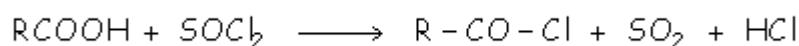
Le mécanisme est un mécanisme d'addition - élimination appelé  $\text{S}_{\text{N}}_{\text{Ac}2}$  :



On remarque bien que toutes les réactions sont équilibrées. La réaction est réversible. La réaction inverse est l'hydrolyse de l'ester. Pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester, on élimine l'eau grâce au *dyn stark* (voir la synthèse des acétals), dans un solvant tel que le benzène, en milieu acide tel que l'acide paratoluènesulfonique, plus soluble que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le benzène. L'eau, l'éthanol, et le benzène forment un ternaire qui distille et libère l'eau lors de sa condensation.

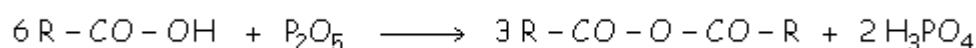
#### 3.2. Halogénures d'acide.

Les acides réagissent complètement avec les agents halogénants classiques ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ) pour donner des chlorures d'acide :

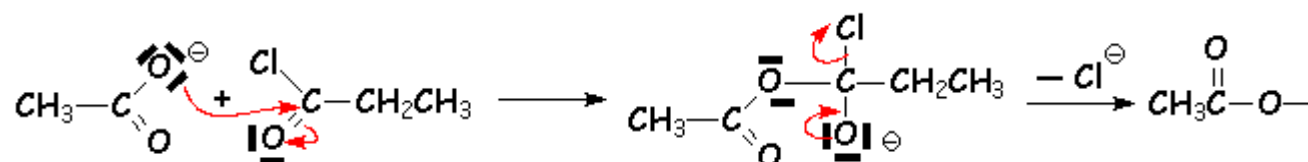


### 3.3. Anhydrides.

Traités par  $\text{P}_2\text{O}_5$ , les acides sont déshydratés en anhydrides :

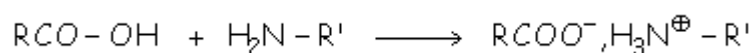


Les anhydrides sont aussi obtenus par réaction des ions carboxylates sur les chlorure d'acide. Cela permet l'obtention d'anhydrides mixtes :

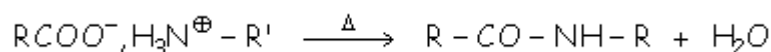


### 3.4. Amides.

Les acides donnent des sels d'ammonium avec les amines :



Par chauffage, ce carboxylate d'ammonium se déshydrate :



## 4. Interconversion entre dérivés d'acide.

	Composés de départ					
	Acide	Ester	Dérivé halogéné	Anhydride	Nitrile	A
Acide		+ $\text{H}_2\text{O}$ (+ $\text{H}^+$ ) ou saponification suivie de protonation.	Hydrolyse en milieu acide ou basique	Hydrolyse en milieu acide ou basique	Hydrolyse en milieu acide	Hyc en ac bc
Ester	+ alcool (+	Transestérification	+ ROH en	+ ROH	+ ROH (1	Ri

	$H^+$		milieu basique ( $NEt_3$ )		mole + $HCl$ sec)	
Dérivé halogéné	+ $SOCl_2$					
Anhydride	+ $P_2O_5$		+ ion carboxylate ( $SN_{AC2}$ )			
Nitrile						+ :
Amide	+ $NH_3$ ou $NH_2R$ ou $NHR_2$ (chauffage)	+ $NH_3$ ou $NH_2R$ ou $NHR_2$ ( $H^+$ )	+ $NH_3$ ou $NH_2R$ ou $NHR_2$ (+ base $NEt_3$ )	+ $NH_3$ ou $NH_2R$ ou $NHR_2$	$H_3O^+$	

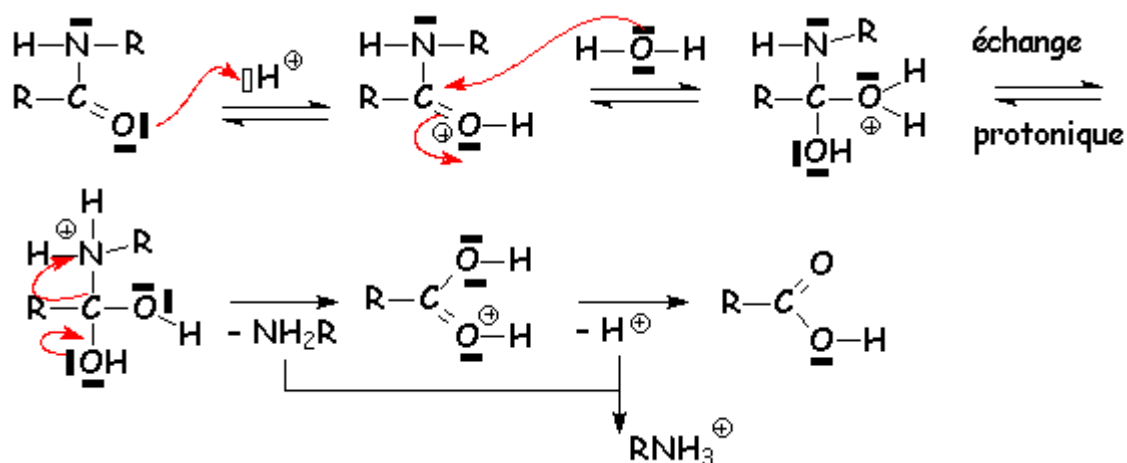
#### 4.1. Hydrolyse en acide carboxylique.

##### 4.1.1. Catalyse acide

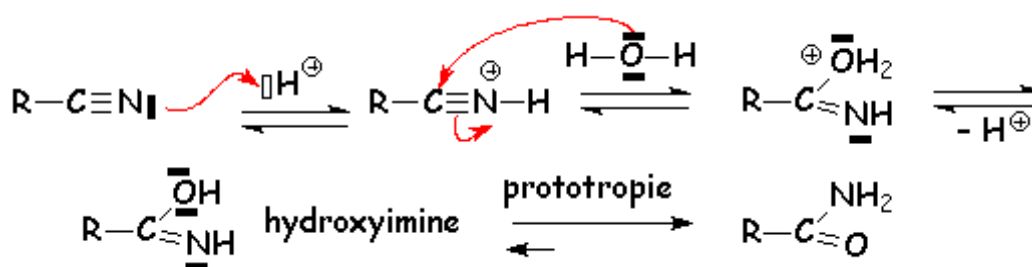
La réaction d'hydrolyse est la réaction inverse de la [réaction d'estérification](#). Il suffit de chauffer l'ester avec un grand excès d'eau en milieu  $H_2SO_4$  pour récupérer l'acide et l'alcool.

Mais cette réaction n'est jamais totale, c'est pourquoi, on préférera [l'hydrolyse en milieu basique](#)

L'hydrolyse des amides se fait de manière semblable, mais elle est totale :



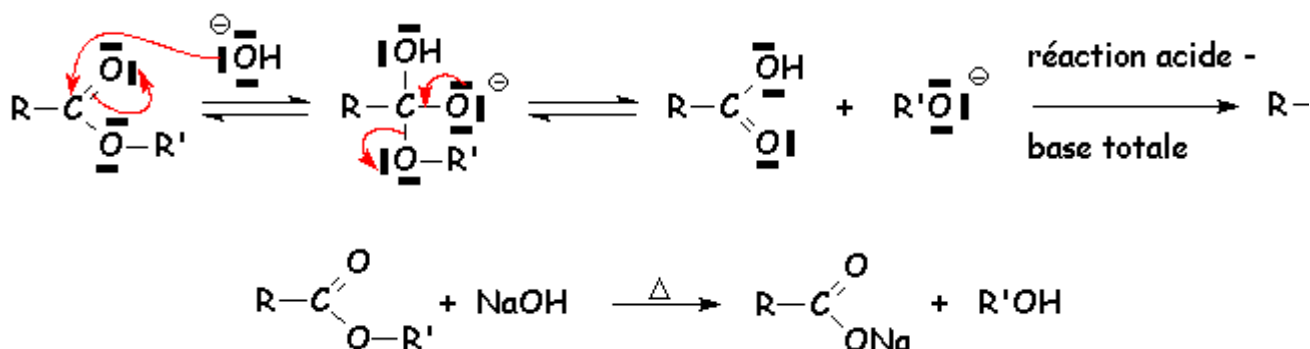
Les nitriles sont également hydrolysés totalement :



L'amide formée est hydrolysée comme indiqué [plus haut](#)

#### 4.1.2. Catalyse basique - Saponification.

Cette réaction chimique est une des plus anciennement utilisée, puisqu'elle permet la synthèse des savons. L'ester est transformé à chaud de manière irréversible en carboxylate de sodium ou de potassium (le savon) et en alcool :



Le mécanisme est toujours une addition élimination :

C'est une réaction fort utilisée en synthèse, comme nous le verrons plus loin, d'autant que le passage en milieu acide permet de récupérer l'acide carboxylique.

Les esters utilisés pour former les savons sont les esters d'acides saturés et de glycérol, dont les principaux sont le tributanoate de glycérol (la butyrine, composant essentiel du beurre, le trihexadécanoate de glycérol (palmitine) et le trioctadécanoate de glycérol (stéarine), composants essentiels de l'huile d'arachide.

L'huile d'olive contient des esters d'acides insaturés : oléine, linoléine, l'huile de lin la linoléine.

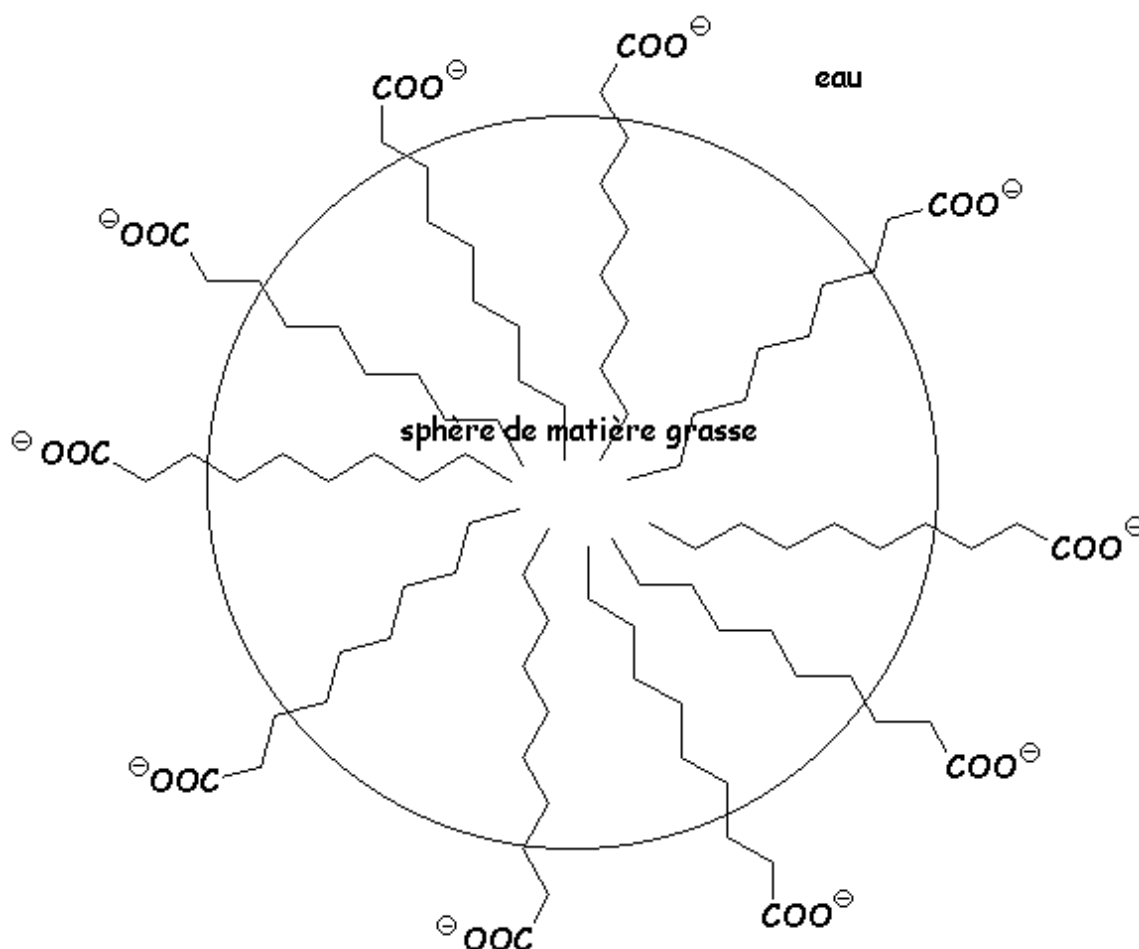
Voici les structures de tous les acides correspondants, les esters glycériques étant tous de la forme :  $\text{RCOO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOR})-\text{CH}_2-\text{OCOR}$

Nombre de C	Structure	Nom usuel	Nomenclature	pK <sub>a</sub>
1	HCOOH	formique	méthanoïque	3,77
2	CH <sub>3</sub> COOH	acétique	éthanoïque	4,76

3	$C_2H_5COOH$	propionique	propanoïque	4,88
4	$C_3H_7COOH$	butyrique	butanoïque	4,82
5	$C_4H_9COOH$	valérique	pentanoïque	4,81
6	$C_5H_{11}COOH$	caproïque	hexanoïque	4,85
7	$C_6H_{13}COOH$	énanthique	heptanoïque	4,85
8	$C_7H_{15}COOH$	caprylique	octanoïque	4,85
9	$C_8H_{17}COOH$	pélargonique	nonanoïque	-
10	$C_9H_{19}COOH$	caprique	décanoïque	-
12	$C_{11}H_{23}COOH$	laurique	dodécanoïque	-
14	$C_{13}H_{27}COOH$	myristique	tétradécanoïque	-
16	$C_{15}H_{31}COOH$	palmitique	hexadécanoïque	-
18	$C_{17}H_{35}COOH$	stéarique	octadécanoïque	-
22	$C_{21}H_{43}COOH$	béhénique	doeicosanoïque	-
Acides insaturés :				
$C_{18}H_{33}O_2$ - $CH=CH$ - $(CH_2)_7$ - $COOH$		oléique	octadéc-9-énoïque	
$C_{18}H_{32}O_2$ - $CH=CH$ - $CH_2$ - $CH=CH$ - $(CH_2)_7$ - $COOH$		linoléique	octadéca-9,12-diénoïque	
$C_{18}H_{30}O_2$ - $CH=CH$ - $CH_2$ - $CH=CH$ - $CH_2$ - $CH=CH$ - $(CH_2)_4$ - $COOH$		linoléinique	octadéca-9,12,15-triénoïque	

Les savons (carboxylates de sodium ou de potassium), présentent une extrémité hydrophile (la fonction carboxylate, par création de liaison H), et une extrémité lipophile (la chaîne carbonée linéaire).

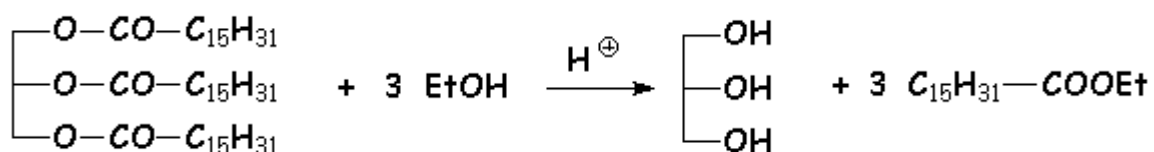
Les matières grasses qui sont hydrophobes forment des sphères insolubles dans l'eau à cause des phénomènes de tension superficielle. Il n'y a aucune liaison entre le corps gras et l'eau. Le savon, grâce à ses deux pôles, va créer un lien entre l'eau et le lipide, pour donner une émulsion permettant d'entraîner le corps gras :



## 4.2. Obtention des esters à partir des dérivés d'acide

### 4.2.1. Transestérification

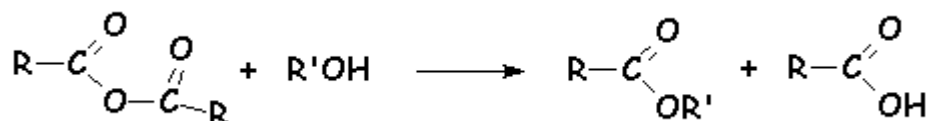
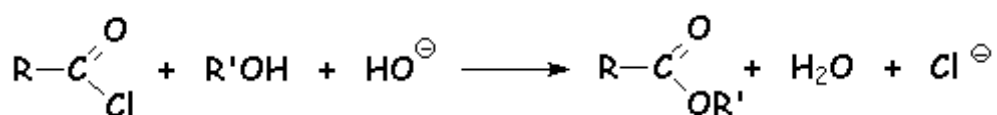
Les esters peuvent être transformés en d'autres esters, par chauffage avec un excès d'alcool différent en milieu acide. Cette réaction permet par exemple de transformer les esters glycériques en esters éthyliques :



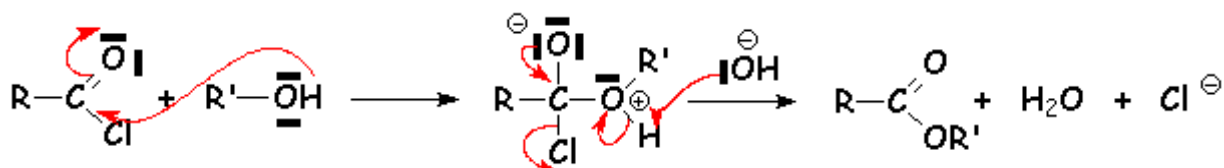
### 4.2.2. À partir des chlorures et anhydrides d'acide.

Toute synthèse de dérivé d'acide à partir de chlorure d'acide nécessite la présence d'une base car l'ion  $\text{Cl}^-$  formé au cours de la réaction est une base trop faible pour arracher les protons. Par contre l'ion carboxylate suffit pour cette opération, c'est pourquoi les anhydrides se suffisent à eux-mêmes :



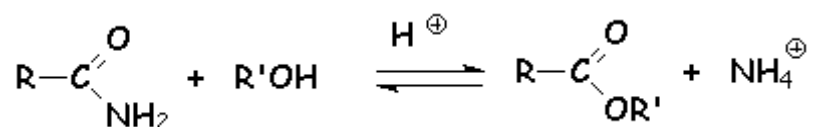


Le mécanisme est toujours de même nature :



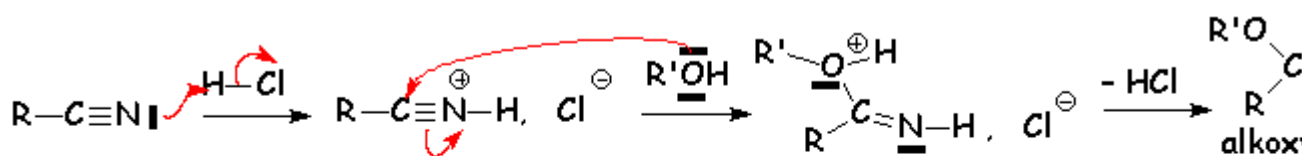
#### 4.2.3. À partir des amides

Cette réaction se fait en milieu acide et en présence d'un excès d'alcool. Elle est semblable à la réaction d'estérification à partir des acides :

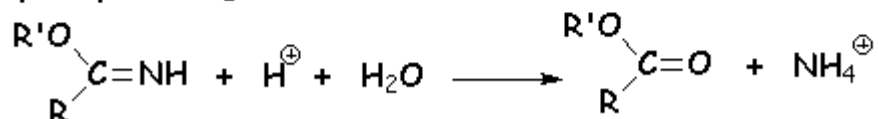


#### 4.2.4. À partir des nitriles

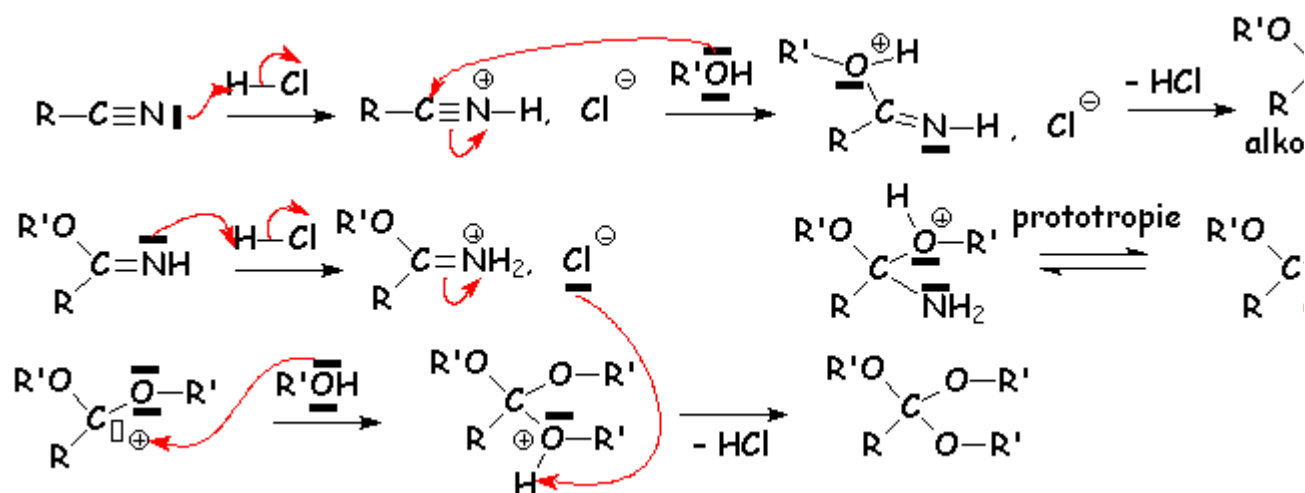
Une mole d'alcool réagit avec une mole de nitrile en présence de gaz chlorhydrique sec pour donner un ester. Par contre, trois moles d'alcool donneront, toujours avec une mole de nitrile dans les mêmes conditions, un orthoester  $\text{RC}(\text{OR}')_3$  :



puis l'hydrolyse ménagée à froid, en milieu faiblement acide, libère l'ester :



Mais en présence d'un excès d'alcool :



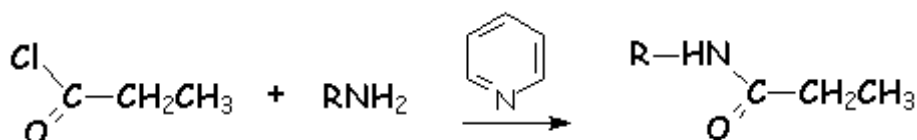
### 4.3. Obtention des amides.

#### 4.3.5. À partir des esters

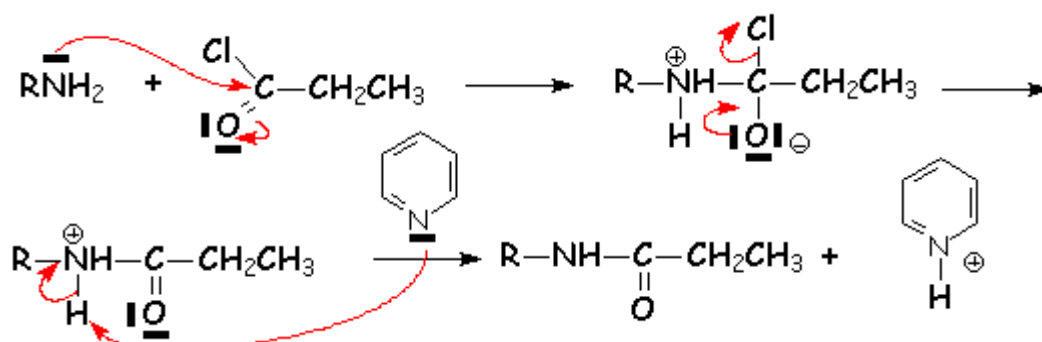
C'est la réaction inverse de la [synthèse des esters](#) vue précédemment. Les conditions opératoires sont les mêmes. On se place en excès d'amine ou d'ammoniac.

#### 4.2.6. À partir des chlorures d'acide.

Généralement, au laboratoire, on forme les amides de cette manière. La réaction doit se faire en milieu basique (soit de la soude diluée, soit une amine tertiaire comme la pyridine ou la triéthylamine) :



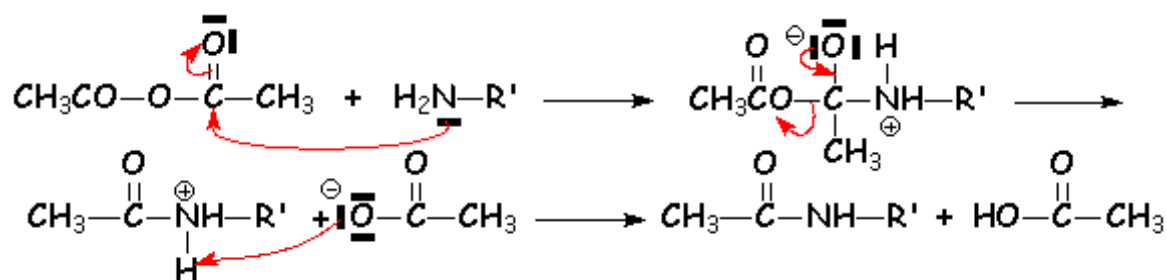
Comme toujours en catalyse basique, c'est le nucléophile (ici l'amine) qui attaque le carbonyle :



#### 4.2.7. À partir des anhydrides

Comme d'habitude, les anhydrides réagissent avec les nucléophiles sans qu'il y ait

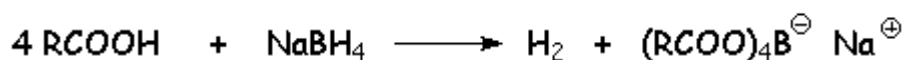
besoin de base :



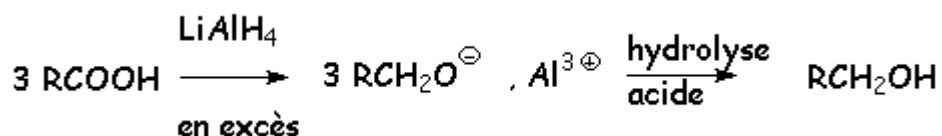
## 5. Réduction des acides et de leurs dérivés.

### 5.1. Acides.

Les acides sont très stables, aussi sont-ils difficiles à réduire. Les hydrures réagissent généralement pour donner un dégagement d'hydrogène :



Le tétrahydruroaluminate de lithium  $\text{LiAlH}_4$  donne le même composé intermédiaire, mais, lorsque celui-ci ne précipite pas,  $\text{LiAlH}_4$  va réduire le carboxylate en alcoolate, il y a donc formation d'alcool après hydrolyse :



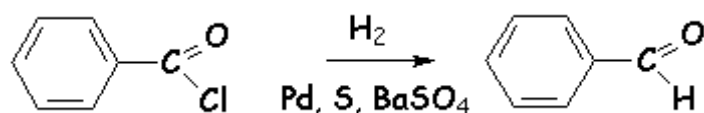
Cette réaction est donc aléatoire, et on préférera, pour réduire les acides carboxyliques en alcools, transformer ceux-là en esters, facilement réduits en alcools par  $\text{LiAlH}_4$  (§ 5.4.1.)

### 5.2. Dérivés halogénés.

Ils sont réduits en alcools par  $\text{LiAlH}_4$ , puis hydrolyse acide. Mais leur intérêt réside dans leur transformation en aldéhyde :

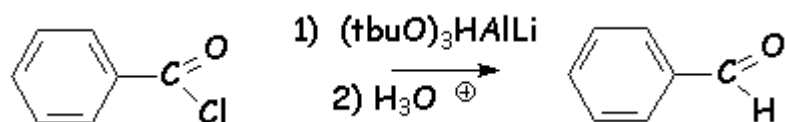
#### 5.2.1. Réaction de Rosenmund

Le traitement d'un chlorure d'acide par l'hydrogène en présence de palladium désactivé par du soufre et du sulfate de baryum permet d'obtenir un aldéhyde :



### 5.2.2. Utilisation du tritertiobutoxyhydruroaluminate de lithium

Ce réducteur donne le même résultat après hydrolyse acide de l'intermédiaire obtenu :



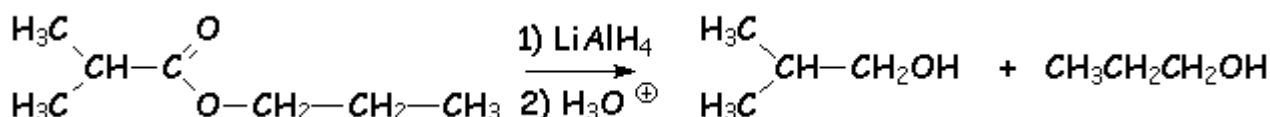
## 5.3. Dérivés azotés.

Les dérivés azotés des acides (amides et nitriles) donnent toujours des amines par réduction avec  $\text{LiAlH}_4$  ou  $\text{H}_2/\text{Ni}$  (ou  $\text{Pt}$ ). Le groupement carbonyle est transformé en méthylène  $\text{CH}_2$ .  $-\text{C}^\circ\text{N}$  est réduit en  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

## 5.4. Esters

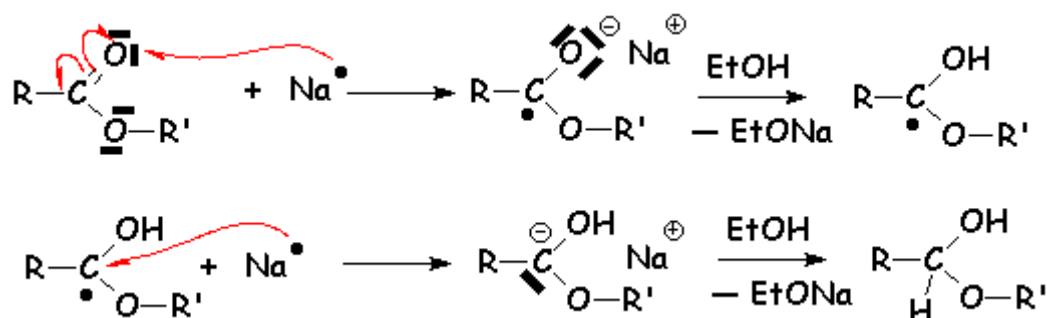
### 5.4.1. Avec $\text{LiAlH}_4$ .

Les esters sont très facilement réduits en deux alcoolates par  $\text{LiAlH}_4$ . L'hydrolyse conduit à deux alcools :



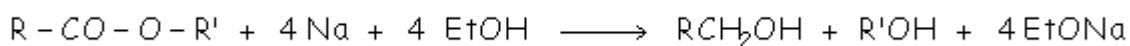
### 5.4.2. Réaction de Bouvault et Blanc.

Les esters sont réduits par le sodium de manière radicalaire. En présence de protons, tels que ceux amenés par le solvant non aqueux qui peut être l'éthanol, ils sont réduits en deux alcools, comme dans la réaction précédente :



L'hémiacétal formé est instable et se décompose en aldéhyde  $R - CH = O$  et en alcool  $R'OH$ . L'aldéhyde est ensuite réduit de la même manière.

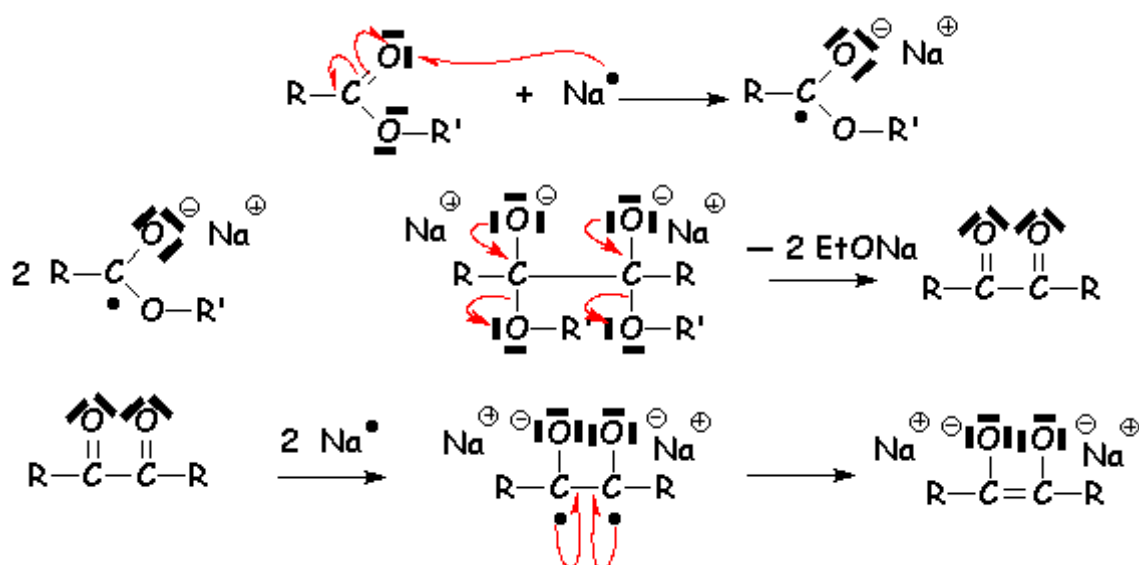
Voici l'équation bilan de la réduction d'un ester en milieu protique (éthanol) par le sodium métallique :



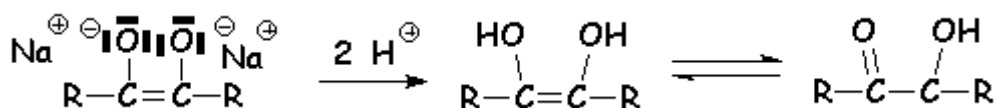
L'hydrolyse acide qui suit détruit les alcoolates et libère les alcools.

#### 5.4.3. Synthèse des acyloïnes

Si l'ester réagit avec le sodium en l'absence de solvant protique (dans le toluène par exemple), une duplication a lieu ([voir la duplication réductive des cétones par les métaux](#)). On obtient des acyloïnes, composé carbonylé  $\alpha$ -hydroxylé :



Lors de l'hydrolyse acide qui suit, les oxoanions sont protonés et le composé se tautomérise en acyloïne :



#### 5.4.4. Réduction industrielle.

#### 5.5. Action des organométalliques

Le tableau ci-dessous résume les réactions des acides et dérivés avec les organométalliques principaux.

À remarquer les 5 méthodes permettant de synthétiser des cétones en utilisant des

organométalliques.

Les orthoesters subissent une seule  $S_N2$  où  $EtO^-$  est substitué par  $R^-$ , et l'hydrolyse acide du cétal formé (stable en milieu basique) donne la cétone

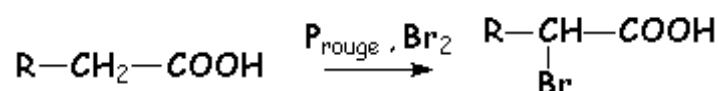
Organométallique Dérivé d'acide	Organomagnésien $RMgX$	Organolithien $RLi$
Acide $RCOOH$	$RCOO^-MgX^+ + RH$ $\xrightarrow{H_3O^+} RCOOH$	$\begin{array}{c} OLi \\   \\ R-C-OLi \\   \\ R' \end{array} \xrightarrow{H_3O^+} \begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$
Ester $RCOOR'$	$\begin{array}{c} R' \\   \\ R-C-OMgX \\   \\ R' \end{array} \xrightarrow{H_3O^+} \begin{array}{c} R' \\   \\ R-C-OH \\   \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\   \\ R-C-OMgX \\   \\ R' \end{array} \xrightarrow{H_3O^+} \begin{array}{c} R' \\   \\ R-C-OH \\   \\ R' \end{array}$
Halogénures $RCOCl$	Id	Id
Anhydrides $RCOOCOR$	Id	Id
Amide I $RCONH_2$	$RCONH^-MgX^+$ $\xrightarrow{H_3O^+} RCONH_2$	
Amide III $RCONR''_2$	$\begin{array}{c} O^-MgX^+ \\   \\ R-C-NR''_2 \\   \\ R' \end{array}$ $\xrightarrow{H_3O^+} R-CO-R'$	
Nitrile $RCN$	$\begin{array}{c} R-C=N^-MgX^+ \\   \\ R' \end{array}$	

	$\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R} - \text{CO} - \text{R}'$	
Orthoester $\text{RC}(\text{OEt})_3$	$\begin{array}{c} \text{OEt} \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{OEt} \\   \\ \text{R}' \end{array}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R} - \text{CO} - \text{R}'$	

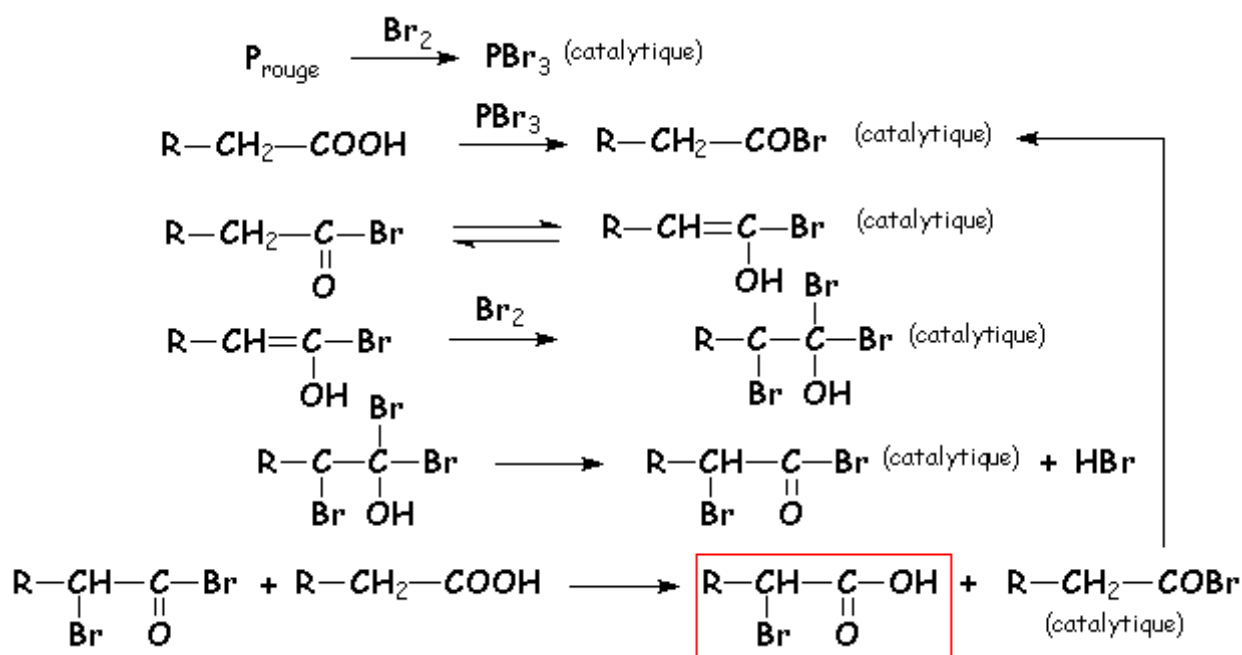
## 6. Réactivité des hydrogènes en $\alpha$ du carbonyle.

### 6.1. Halogénéation des acides en $\alpha$ : réaction de Hell-Volhard-Zelinski.

Il s'agit de l'halogénéation sur le carbone en  $\alpha$  de la fonction acide.

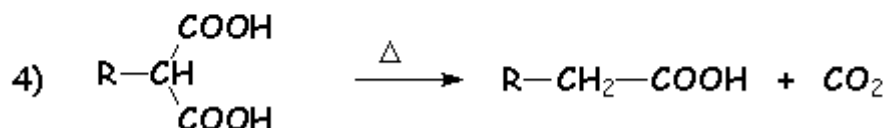
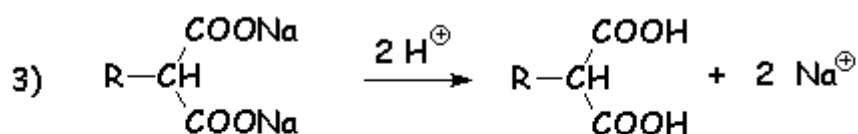
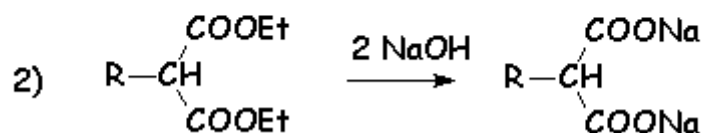
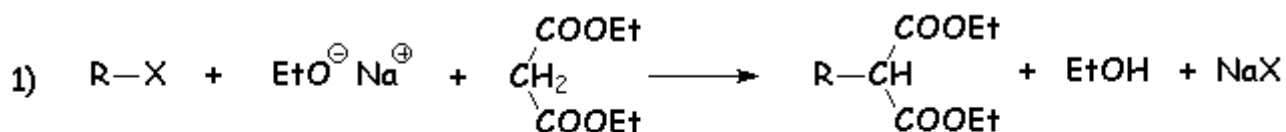


Le Phosphore rouge est en quantité catalytique, il réagit avec le brome pour donner  $\text{PBr}_3$  qui va permettre de créer une faible quantité de bromure d'acyle  $\text{RCH}_2\text{COBr}$ . Les effets - I du brome vont augmenter l'acidité des H en  $\alpha$  du carbonyle, et permettre la formation de l'énol. Comme avec les dérivés carbonylés, il y a alors addition de dibrome, avec élimination d' $\text{HBr}$ . Puis les fonctions acide et bromure d'acide s'échange, en régénérant une quantité catalytique de bromure d'acyle :



### 6.2. Synthèse malonique.

Cette réaction permet de rajouter deux carbones à une chaîne carbonée halogénée, dont un représente une fonction acide carboxylique. La suite des réactions se décrit ainsi :



La première réaction débute par l'arrachement du proton porté par le  $CH_2$  du propanedioate d'éthyle (appelé malonate d'éthyle). Le carbanion formé est stabilisé par l'addition des effets mésomères et inductifs attracteurs des deux fonctions esters, d'où cette acidité relativement élevée.

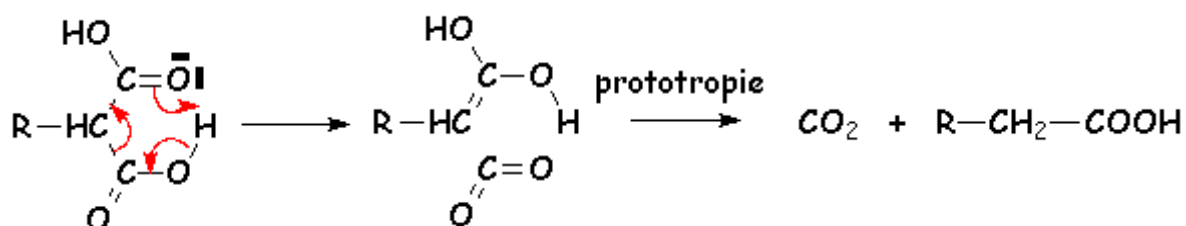
Ce carbanion opère ensuite une  $SN_2$  sur le dérivé halogéné.

On transforme ensuite le diester en diacide par une saponification suivie d'une acidification. Le chauffage de ce diacide conduit à une décarboxylation, classique pour des acides  $\beta,\gamma$ -insaturés.

### 6.3. Décarboxylation

#### 6.3.1. En $\beta$ de $C=O$

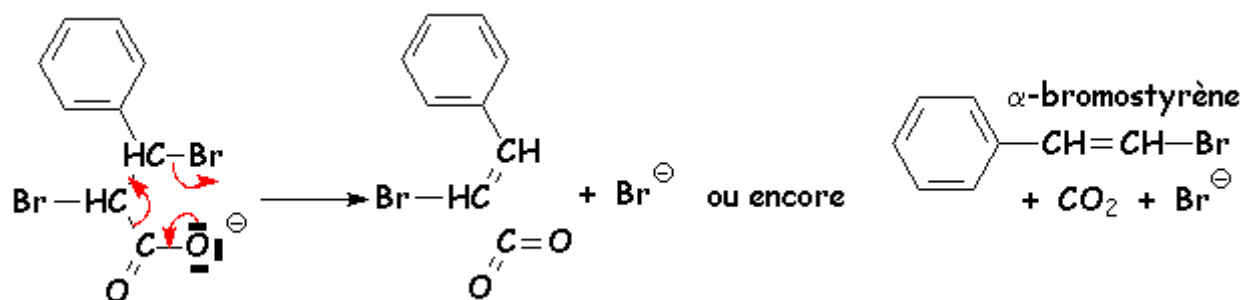
C'est une réaction à 6 centres :



#### 6.3.2. En $\beta$ de $C-X$



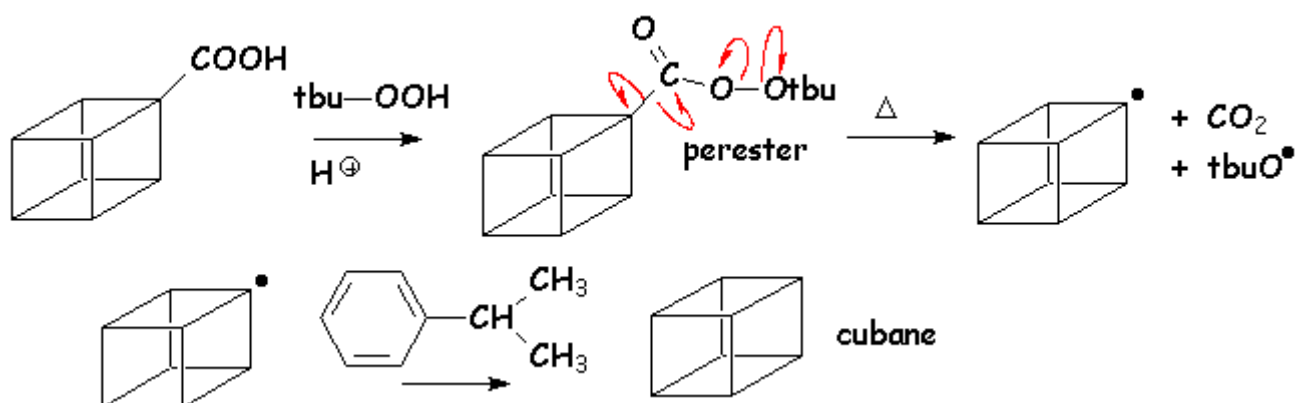
Les  $\beta$ -halogénocarboxylates se décarboxylent aussi par chauffage :



Les deux groupes partant ( $\text{CO}_2$  et  $\text{Br}^-$ ) doivent être en anti pour que l'élimination se fasse bien (réaction stéréospécifique)

### 6.3.3. Méthode générale

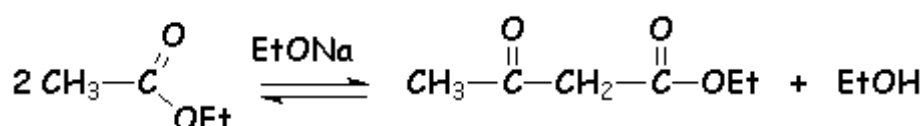
Tous les acides peuvent être décarboxylés par décomposition radicalaire des peresters, obtenus par estérification de l'acide par un hydroperoxyde d'alkyle, dans un solvant donneur de  $\text{H}\cdot$ , tel que le cumène :



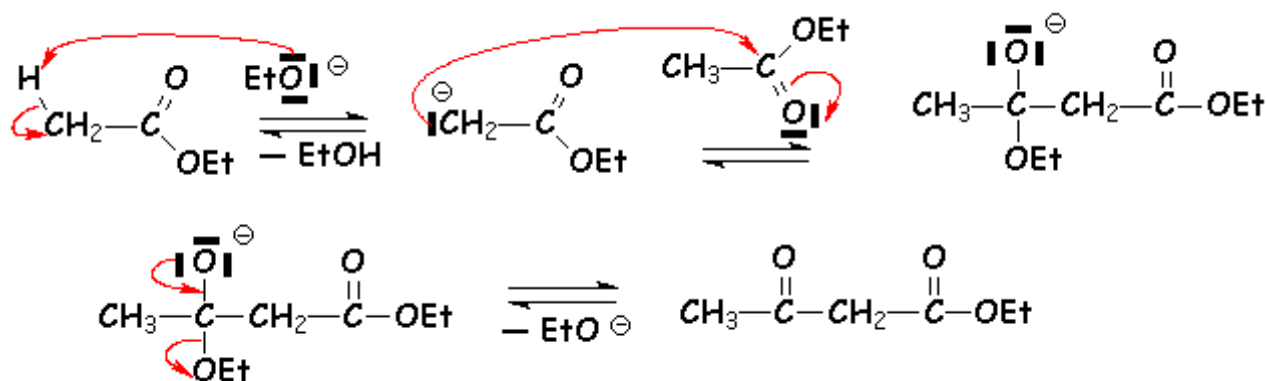
## 6.4. Condensation de Claisen et réactions apparentées.

### 6.4.1. Claisen

En présence d'éthanoate (ou éthylate) de sodium en quantité catalytique à chaud, les esters possédant un hydrogène en  $\alpha$  se condensent :

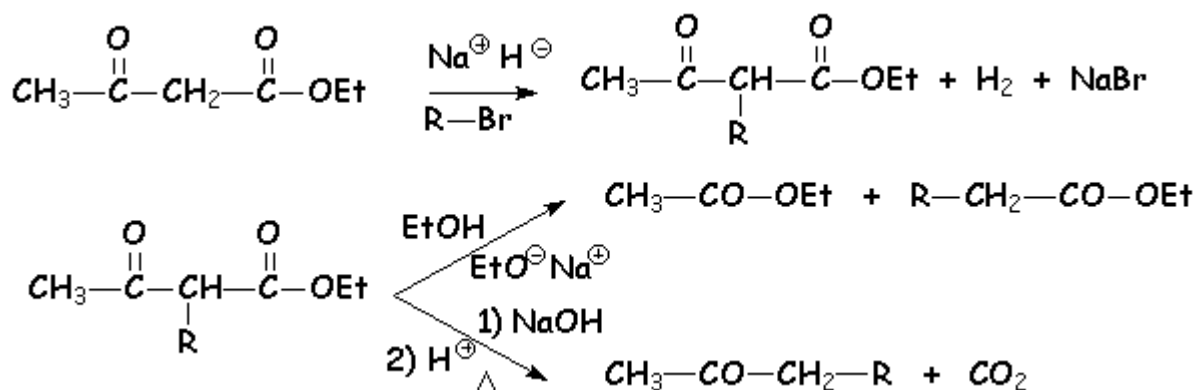


Le composé obtenu ici est le 3-oxo-butanoate d'éthyle (appelé l'acétylacétate d'éthyle). Le mécanisme est toujours une addition élimination :



### 6.4.2. Synthèse acétylacétique

On peut utiliser ces propriétés pour mettre en œuvre une suite de réaction semblable à la synthèse malonique : c'est la synthèse acétylacétique.

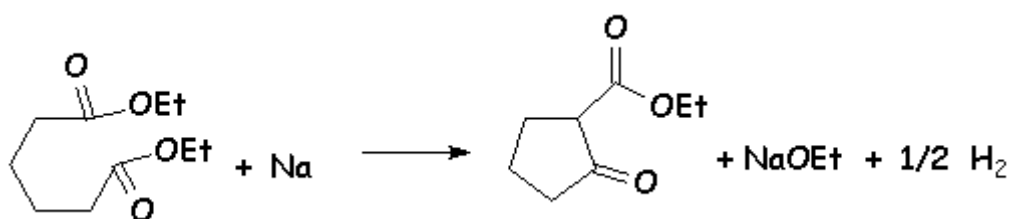


Comme indiqué plus haut, il y a deux façon de traiter l'ester obtenu. Cette réaction permet donc d'obtenir, soit un ester substitué, soit une cétone substituée.

Les 3 réactions de cyclisation qui vont suivre, sont des réactions de type Claisen, suivies de décarboxylation.

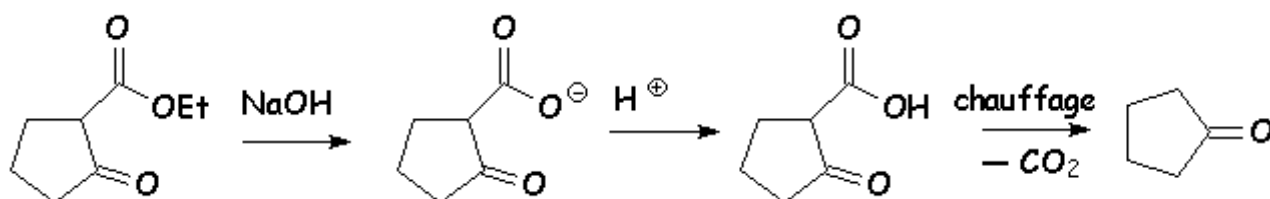
### 6.4.3. Réaction de Dieckman

On utilise un diester, traité par une base forte :  $\text{NaOEt}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NNa}$  (diisopropylamidure de sodium), Na lui-même ( il y a dégagement d'hydrogène ) :



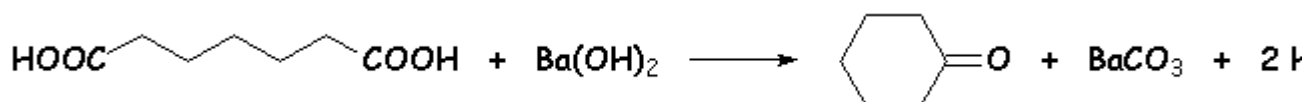
Le mécanisme est le même que celui de la [condensation de Claisen](#)

La saponification, suivie d'un chauffage du sel formé en milieu acide, conduit à la cyclopropanone par décarboxylation :



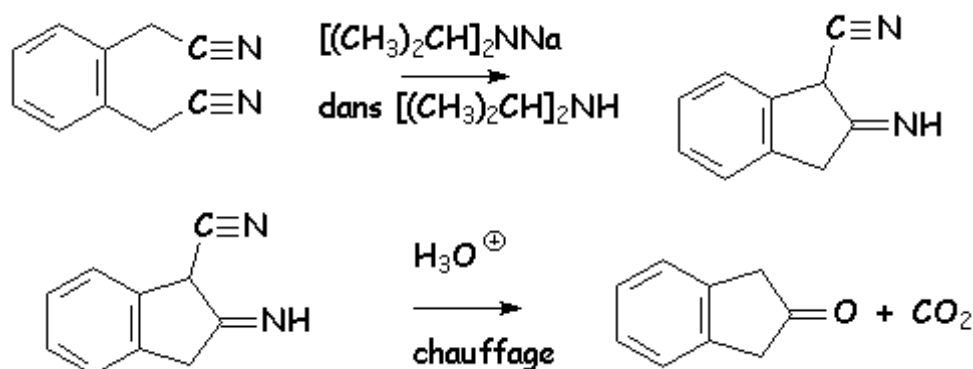
#### 6.4.4. Réaction de Piria

Le chauffage d'un diacide carboxylique avec de l'hydroxyde de baryum (baryte) conduit au même résultat que précédemment. Le moteur de la réaction semble être la formation de carbonate d baryum très stable (cf son insolubilité dans l'eau) :

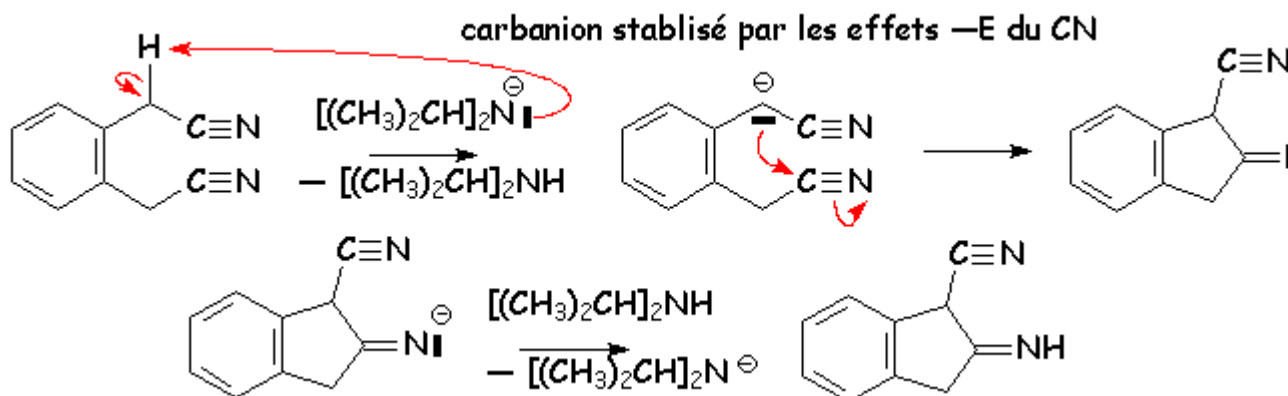


#### 6.4.5. Réaction de Thorpe

Elle est tout à fait semblable à la Dieckmann. Au lieu du diester, on utilise le dinitrile. Celui-ci est traité par le diisopropylamidure de sodium par exemple, pour donner, dans la diisopropylamine comme solvant, une  $\alpha$ -cyanoimine. L'hydrolyse transforme le groupement nitrile en acide carboxylique, l'imine en cétone, et le chauffage simultané permet alors la décarboxylation avec libération de la cétone cyclique :



Le mécanisme en est classique :

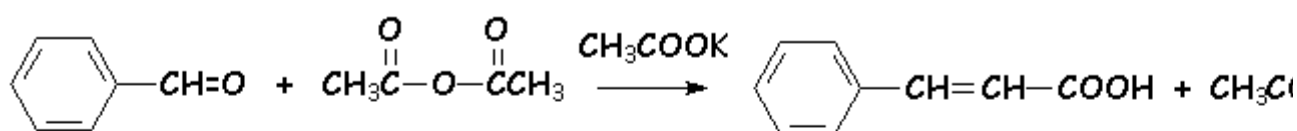


### 6.5. Applications. Réaction des esters et autres dérivé d'asside avec les aldéhydes et cétones.

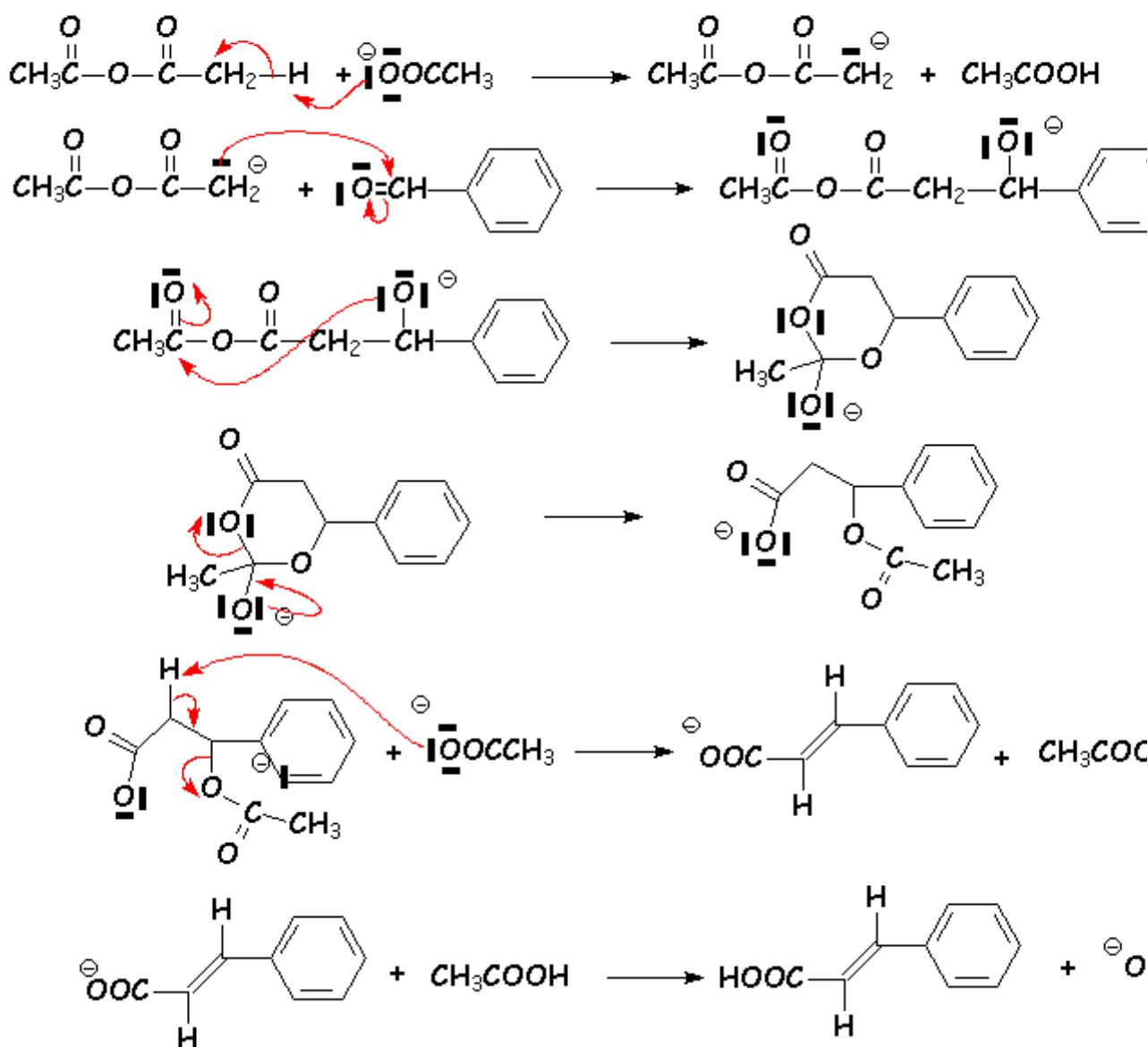
Les trois premières réactions montrent une diminution de l'acidité des H en  $\alpha$  du CO du dérivé d'acide, vérifiée par l'augmentation de la force de la base utilisée (ion éthanoate dans le cas de la Perkin, soude pour la Knævenagel, éthanolate pour la Stobbe). Les deux premières sont d'ailleurs des équilibres favorisés vers la formation de composés fortement conjugués et donc très stables.

#### 6.5.1. Réaction de Perkin

Le benzaldéhyde réagit avec l'anhydride éthanoïque en présence d'ion éthanoate. Les effets attracteurs des deux carbonyles se cumulent pour rendre acide l'hydrogène en  $\alpha$  de l'un ou l'autre des  $C=O$  :

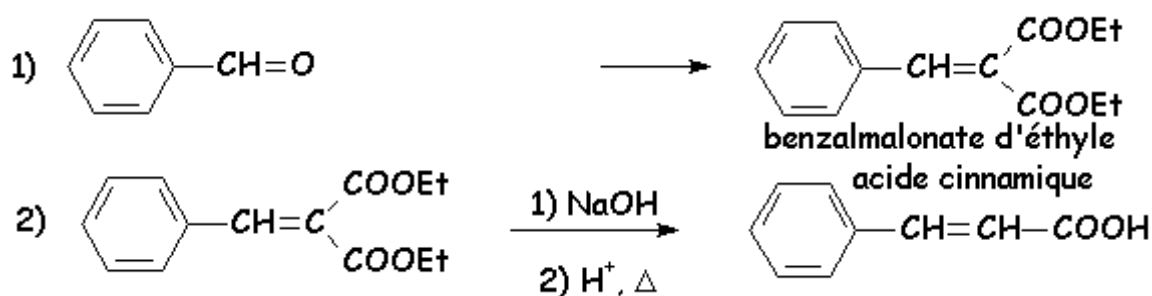


mécanisme :

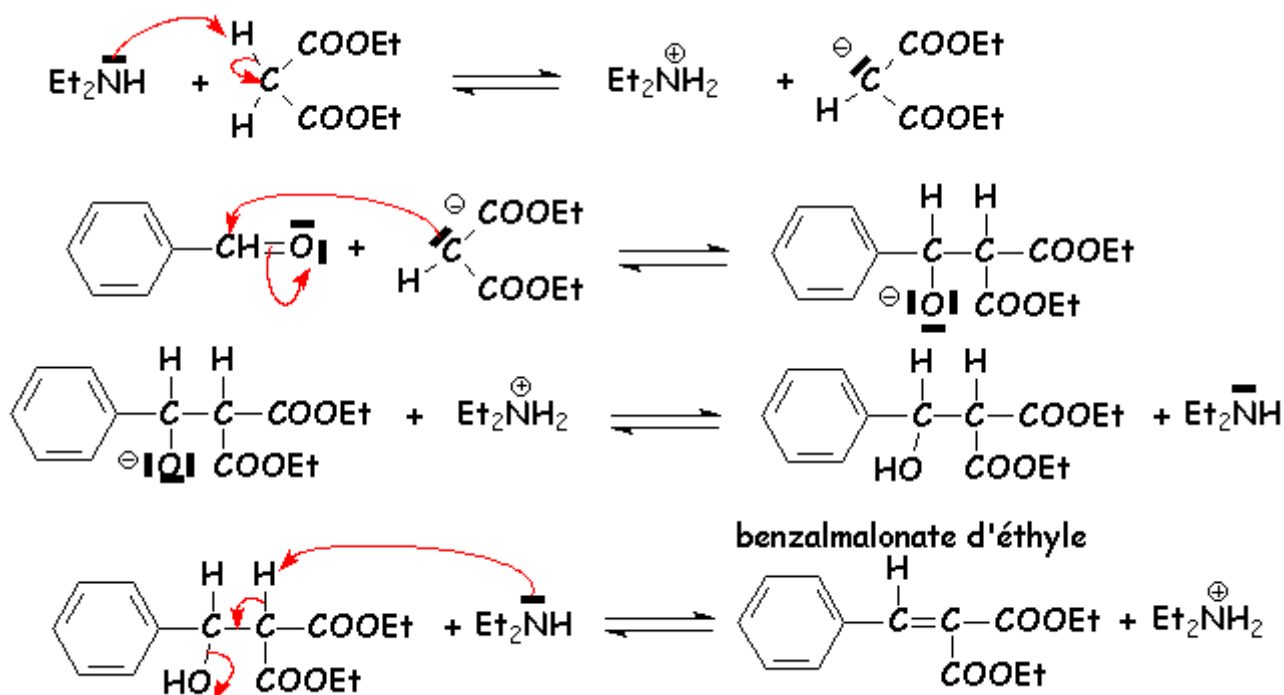


### 6.5.2. Réaction de Knœvenagel

Le malonate d'éthyle est suffisamment acide pour qu'une base assez forte telle que la soude ou une amine secondaire est capable de permettre la mise en place de la réaction équilibrée avec le benzaldéhyde qui sera déplacée vers la droite par élimination d'eau et formation d'un composé encore très conjugué :

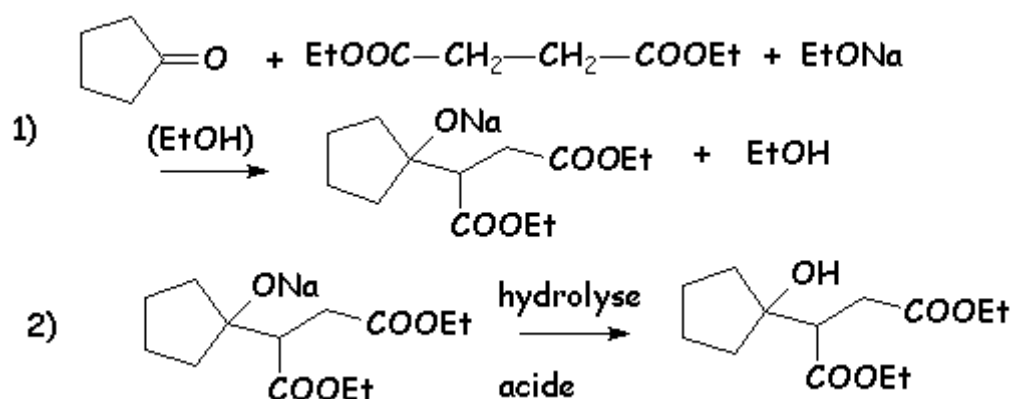


Le mécanisme est semblable à la synthèse malonique. Voilà pour la première partie :



### 6.5.3. Stobbe

Le succinate d'éthyle (butanedioate d'éthyle) est beaucoup moins acide que les deux composés précédents (anhydride ou malonate). Cependant, les effets inductifs des deux fonctions ester sont suffisants pour que un des protons en  $\alpha$  d'une des fonctions esters soit plus acide qu'un proton en  $\alpha$  d'un dérivé carbonylé. Celui d'ailleurs possède, comme dans les deux cas précédents, le carbone le plus électrophile :



#### 6.5.4. Utilisation de l'oxalate d'éthyle

Contrairement aux réactifs précédents, l'oxalate d'éthyle (éthanedioate d'éthyle) ne possède pas d'hydrogène acide. Par contre, la proximité des deux fonctions esters, et de leurs effets attracteurs (inductifs essentiellement), rend le carbone fonctionnel plus électrophile que celui d'un dérivé carbonyle classique. Sur l'exemple suivant, on obtient en milieu éthylate un ester  $\alpha$ -carbonyle, que l'on décarbonyle ( $-\text{CO}$ ) ensuite par chauffage sur poudre de verre. Cette réaction sert à fixer un carboxylate d'éthyle en  $\alpha$  d'un carbonyle

