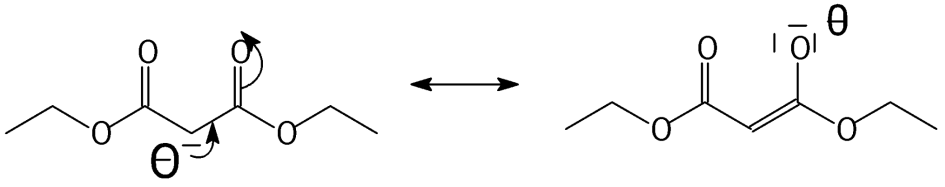
Deuxième problème Banque « Agro » 1999

1-a- On obtient l'éthanolate de sodium par action du sodium métallique sur l'éthanol. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction :

$$C_2H_5OH + Na_s \rightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2} H_2$$

1-b- Les hydrogènes portés par le carbone central du malonate d'éthyle sont acides car la base conjuguée du malonate d'éthyle est stabilisée par mésomérie :



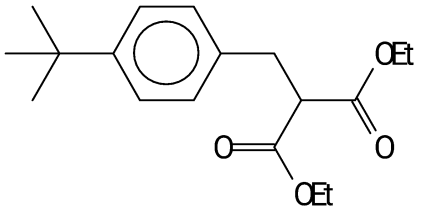
Il y a bien sûr une troisième forme symétrique de la seconde.

1-c- **A** : anion conjugué dessiné ci-dessus associé à un ion Na^+.

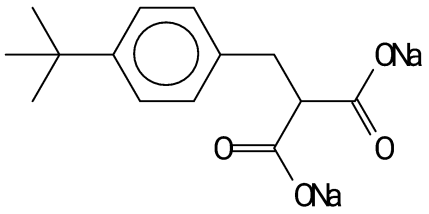
1-d- Non car il y aurait alors des risques de saponification. Avec l'éthanolate de sodium, il n'y a aucun risque car même si celui-ci réagit sur la fonction ester cela donne une réaction de transestérification qui redonne le malonate d'éthyle.

2-a- Substitution nucléophile.

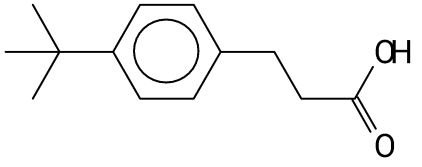
2-b- **B** :



3- **C** :



4-a- **D** :

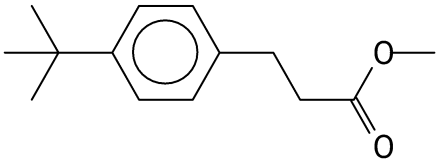


4-b- Le gaz dégagé est du dioxyde de carbone CO_2.
La réaction se produisant dans le flacon d'eau de chaux est :

$$CO_2 + CaO \rightarrow CaCO_3$$

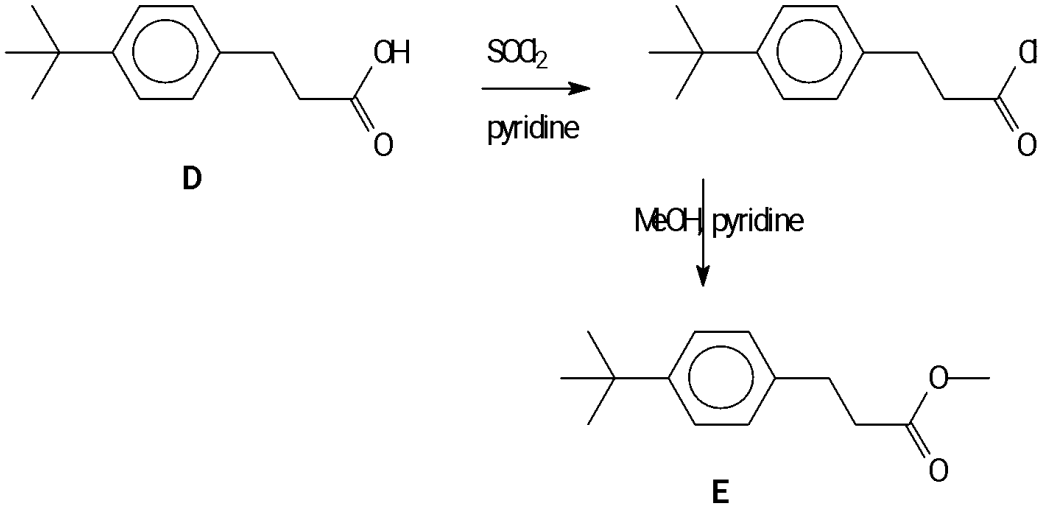
On forme du carbonate de calcium qui précipite dans le milieu.

5-a- **E** :



5-b- Il faut utiliser le méthanol en excès pour déplacer l'équilibre et transformer de façon plus importante l'ester souhaité. En effet si on ne le fait pas, le rendement qui sera obtenu sera de l'ordre de 66 %. C'est le méthanol que l'on met en excès et non l'acide carboxylique qui est un produit déjà relativement élaboré.

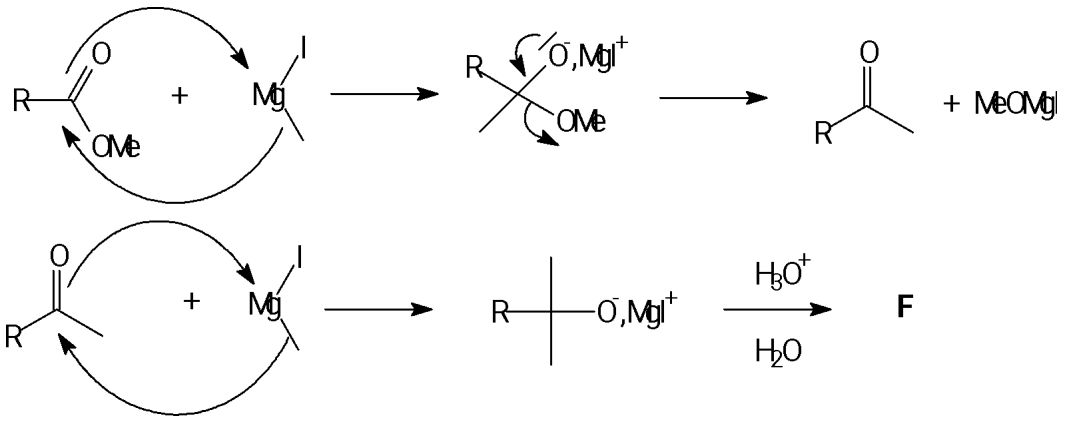
5-c- On peut tout d'abord transformer l'acide carboxylique en chlorure d'acide puis le faire réagir avec le méthanol, cette dernière réaction étant totale :

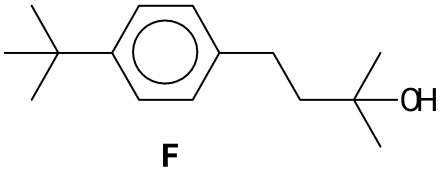


6-a- Il faut utiliser au moins deux équivalents de magnésien pour être sûr que tous les esters subiront une double addition.

6-b- Il faut travailler dans des conditions anhydres car l'eau hydrolyse le magnésien très violemment : verrerie séchée, réactifs distillés et séchés. Le solvant à utiliser doit être lui aussi anhydre et doit être capable de stabiliser le magnésien par interaction donneur accepteur entre le solvant et le magnésium donc on utilise un solvant à fonction etheroxyde : éthoxyéthane (éther éthylique), ou dioxane.

6-c-

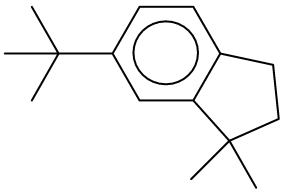




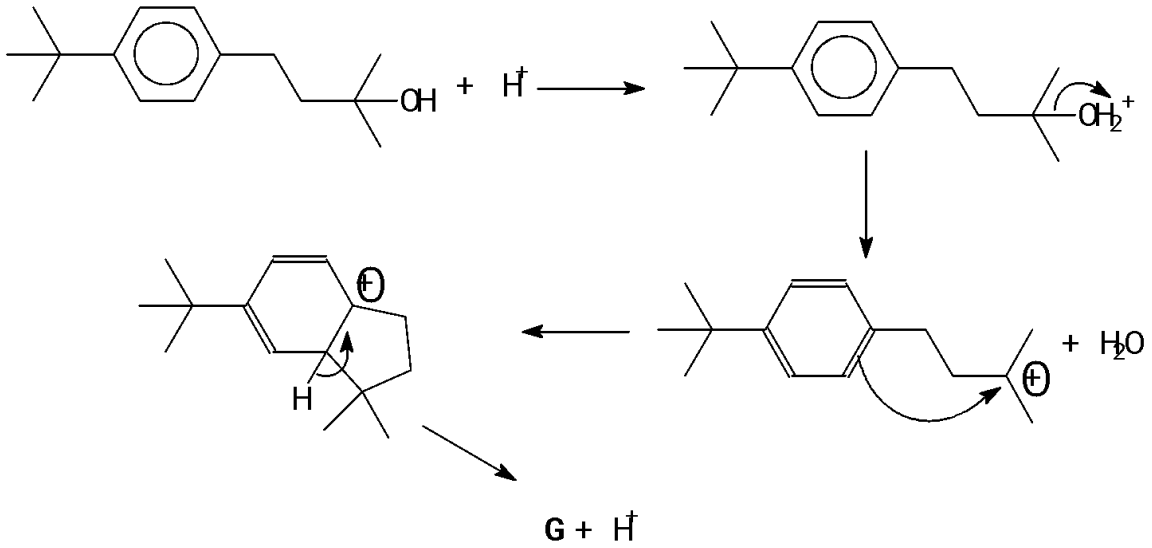
F

6-d- L'hydrolyse est réalisée en milieu acide pour éviter la précipitation de la magnésie $Mg(OH)_2$ qui pourrait gêner lors de l'extraction qui suivra nécessairement l'hydrolyse. On utilise du chlorure d'ammonium car une solution trop acide risquerait de provoquer une déshydratation intramoléculaire relativement aisée de l'alcool tertiaire produit.

7-a- **G** :

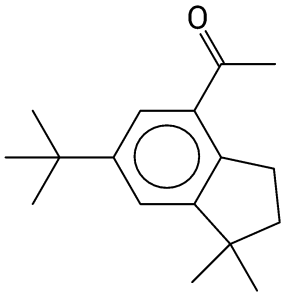


7-b- Il s'agit d'une substitution électrophile aromatique du type alkylation de Friedel et Kraft :



G + H^+

8-a- **H** :



8-b- Dans cette réaction le produit final carbonylé reste en interaction avec le chlorure d'aluminium par interaction acide base de Lewis. Afin de libérer le produit de la réaction, on ajoute de l'eau ce qui hydrolyse le chlorure d'acide et libère donc le produit **H**.