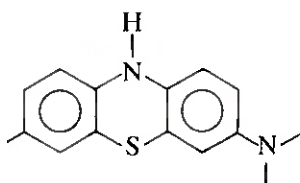


ALDÉHYDES ET CÉTONES

OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS



red : incolore
forme leuco (BMH)

on de l'indicateur à la
éduit en sa forme leuco

+ Cl⁻ + BMH

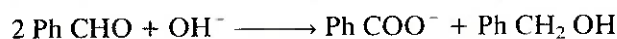
explique l'emploi d'une

empli) facilite la disso-
insi sa réaction avec la
e bleu de méthylène et

solution bleue
4H → BM⁺

quence consomme du
héorie, cette séquence
phère est ici la source
s'altère à la longue. La
solution fraîche et non

4) RÉACTION DE CANNIZZARO



M

- erlenmeyer de 50 ml
- ballon de 50 ml
- bain de glace
- réfrigérant à eau
- agitateur magnétique chauffant
- ampoule à décanter de 100 ml
- 2 erlenmeyers de 100 ml
- ballon de 100 ml
- filtre papier
- entonnoir verre fritté
- papier pH
- appareil de chromatographie en phase gazeuse

P

- potasse ⚠
- benzaldéhyde
- éther diéthylique ⚠
- sulfate de magnésium anhydre
- acide chlorhydrique concentré 36 % ⚠
- glace
- alcool benzylique (éventuellement)

L'emploi de solutions concentrées d'acide chlorhydrique et de potasse impose le port de gants et de lunettes de protection.

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 50 ml plongé dans un bain de glace et posé sur un agitateur magnétique, dissoudre 10 g de potasse ⚠ (0,18 mole) dans 10 ml d'eau. L'agitation magnétique doit être réglée de façon à éviter les projections. Quand la solution est homogène et à température ambiante, elle est versée dans le ballon de 50 ml placé sur l'agitateur magnétique chauffant (bain d'huile ou de silicone). Introduire alors 10 ml de benzaldéhyde (0,1 mole) et adapter le réfrigérant sur le ballon. Le mélange blanchâtre est porté à reflux, sous agitation vigoureuse, pendant 1 h 30. Après l'arrêt du chauffage, on verse 10 à 20 ml d'eau jusqu'à obtention d'une solution homogène. Refroidir et extraire avec quatre portions de 30 ml d'éther diéthylique. On prendra soin de conserver la phase aqueuse. La phase organique est

séchée par agitation sur sulfate de magnésium anhydre, puis filtrée sur un filtre en papier. La solution limpide est recueillie dans le ballon de 100 ml et l'éther diéthylique est chassé à l'évaporateur rotatif, l'huile restante constitue l'alcool benzylique. Pendant ce temps, la phase aqueuse, placée dans l'erlenmeyer de 100 ml, est refroidie dans un bain de glace. Celle-ci est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré Δ . La réaction est exothermique. Le pH est contrôlé par l'emploi de papier indicateur. A pH = 6, un solide blanc apparaît. Laisser reposer quelques instants, puis filtrer les cristaux blancs sur le verre fritté. Ces cristaux d'acide benzoïque sont rincés à l'eau puis séchés. Ils peuvent être purifiés par recristallisation dans l'eau chaude.

L'acide benzoïque est caractérisé par son point de fusion $T_{\text{fus}} = 122^\circ\text{C}$.

Spectres IR :

— Acide benzoïque

$$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1\,690\text{ cm}^{-1}$$

— Alcool benzylique

$$\bar{\nu}(\text{O}-\text{H}) = 3\,300\text{ cm}^{-1}$$

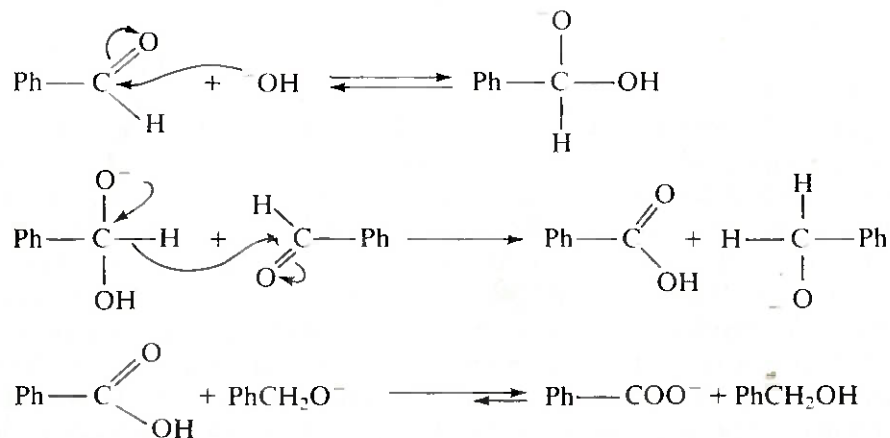
$$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O}) = 1\,030\text{ cm}^{-1}$$

La phase organique peut contenir des traces de benzaldéhyde n'ayant pas réagi. Ce mélange est étudié en chromatographie en phase gazeuse. Il faut déterminer préalablement les temps de rétention respectifs de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde.

Discussion

1) La réaction de Cannizzaro est une dismutation des aldéhydes. Celle-ci a lieu en milieu fortement basique et n'est envisageable que sur des aldéhydes ne possédant pas d'hydrogène en α (dans le cas contraire, c'est l'aldolisation qui est observée).

2) Le mécanisme proposé fait intervenir une migration d'hydrure :



is filtrée sur un filtre en
de 100 ml et l'éther
tante constitue l'alcool
dans l'erenmeyer de
acidifiée avec de l'acide
. Le pH est contrôlé par
paraît. Laisser reposer
verre fritté. Ces cristaux
uvent être purifiés par

ion $T_{\text{fus}} = 122^{\circ}\text{C}$.

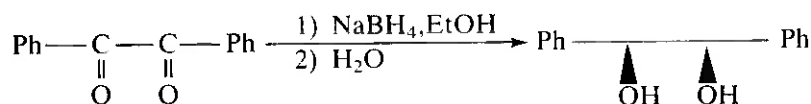
La réaction conduite dans l'eau lourde fournit de l'alcool benzylique ne possédant pas de liaison C - D : ceci montre que l'hydrogène provient du benzaldéhyde et non du solvant.

3) La différence de pK entre l'acide benzoïque et l'alcool benzylique est supérieure à 10 unités. Dans les conditions de la réaction, l'acide benzoïque est totalement ionisé en phase aqueuse et l'alcool benzylique est non ionisé, préférentiellement dans la phase organique : ceci permet une séparation facile.

Bibliographie

Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 4^e éd., p. 791, Longman.

5) RÉDUCTION DU BENZILE PAR LE BOROHYDRURE DE SODIUM



Benzile

hydrobenzoïne méso.

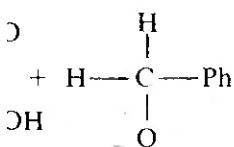
n d'hydrure :

M

- agitateur magnétique chauffant
- ballon de 100 ml
- réfrigérant à eau
- filtre papier plissé
- filtre Büchner ou verre fritté
- chauffe-ballon

P

- benzile
- éthanol à 95 %
- ponce ou carborundum
- borohydrure de sodium



Mode opératoire

Dans le ballon de 100 ml, introduire 2 g de benzile (10 mmole) et 20 ml d'éthanol à 95°. Agiter et chauffer doucement le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution du réactif (la solution jaunit) puis laisser refroidir pour obtenir une fine suspension. Ajouter alors 0,4 g de borohydrure de sodium (10 mmole) et agiter à