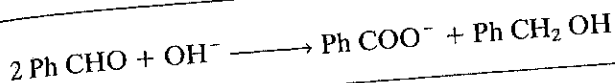


4) RÉACTION DE CANNIZZARO



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

$\bar{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1690\text{ cm}^{-1}$

— Alcool benzylique

$\bar{\nu}(\text{O}-\text{H}) = 3300\text{ cm}^{-1}$

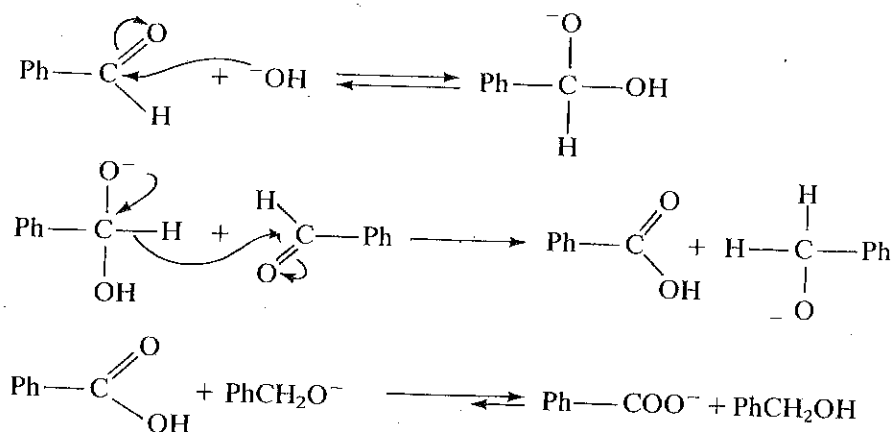
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O}) = 1030\text{ cm}^{-1}$

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 :



OXYDATIONS ET RÉDUCTIONS

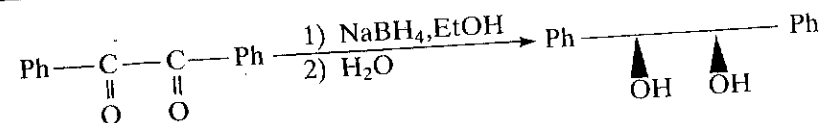
La réaction conduite dans l'eau lourde fournit de l'alcool benzylique ne possédant pas de liaison C-D : ceci montre que l'hydrogène provient du benzaldéhyde et non du solvant.

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.

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

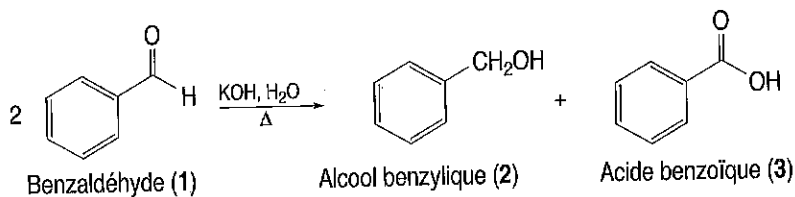
Manipulation n°27

■ Réaction de dismutation des aldéhydes non énolisables

• Objectifs

- Montrer que les aldéhydes non énolisables peuvent, en milieu basique, se dismuter.
- Illustration de différentes techniques de purification et de séparation.
- Illustrer un mécanisme d'addition nucléophile

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Entonnoir en verre	Claisen	Cuve de CCM
Entonnoir à poudre	Ampoule à décanter	Séparateur 3 branches	Lampe U.V.
Ballon bicol (100 mL)	Erlens	3 ballons 10 mL	I.R.
Ampoule de coulée	Béchers	Thermomètre	Büchi ou tube de Thiele
Réfrigérant ascendant	Bain réfrigérant	Torion	
Bain-marie	Evaporateur rotatif	Piège	
Plaque magnétique	Ballon monocol	Trompe à eau	
chauffante	Büchner ou fritté		
Elévateur	Fiole à vide		
Barreau aimanté	Joint d'étanchéité		
	Trompe à eau		

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ₄ ²⁰	T _f (°C)	n _D ²⁰
(1)	106,13	2,1 g	19,79	179	1,04 ¹⁰	-26	1,545
KOH	56,11	1,75 g	31,2	1320		360	
(2)	108,14			205,3	1,04 ²⁴	-15	1,539
(3)	122,12					122,4 100(déc)	
Et ₂ O	74,12			34,5	0,7138 ²⁰	-116	
HCl conc		≈ 3 mL					

La réaction de dismutation :

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 1,75 g d'hydroxyde de potassium en pastilles puis 2 mL d'eau. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique, jusqu'à dissolution. Sans attendre que la chaleur de dissolution de la potasse ne se soit dissipée, et toujours en agitant vigoureusement, ajouter, goutte à goutte, 2 mL de benzaldéhyde. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à l'aide d'un bain-marie ($\sim 100^\circ\text{C}$), pendant une heure. Au bout de ce laps de temps, le mélange réactionnel doit avoir pris en masse.

Séparation des produits :

Après refroidissement, ajouter, par l'ampoule de coulée, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le solide formé. Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec un peu d'eau qui sera versée dans l'ampoule. Ajouter 20 mL d'éther puis extraire.

La phase aqueuse est transférée dans un grand becher refroidi à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à $\text{pH} = 1$, tout en agitant (environ 2,7 mL si HCl 37% ou environ 3 mL si HCl 33%). Un précipité blanc d'acide benzoïque se forme peu à peu. Celui-ci est filtré sur Büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du Büchner). Sécher le solide.

Peser et déterminer le rendement.

La phase organique contient l'alcool benzylique et éventuellement l'aldéhyde n'ayant pas réagi. Sécher cette phase avec du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Prélever quelques gouttes de cette solution pour la CCM. Evaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Peser et déterminer le rendement brut.

• Purifications

Pour l'acide benzoïque : recristallisation avec de l'eau ou sublimation.

Pour l'alcool benzylique, distillation sous pression réduite (distillation qui ne peut s'effectuer que sur des quantités plus importantes que celles décrites dans le mode opératoire).

Autre possibilité de purification de l'alcool : éliminer le benzaldéhyde en le transformant en combinaison bisulfite. Dans une ampoule à décanter introduire 10 mL d'une solution saturée en métabisulfite de sodium et 10 mL d'éther. Agiter. La combinaison bisulfite formée avec le benzaldéhyde est soluble dans l'eau alors que l'alcool est soluble dans la phase étherée. Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium ou de magnésium. Filtrer, rincer le filtrat et évaporer le solvant sous vide.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thiële ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire car le produit se sublime).

- La caractérisation de l'alcool benzylique sera effectuée à l'aide d'une CCM : éluant CH_2Cl_2 . Déposer sur la plaque le benzaldéhyde, la solution étherée d'alcool benzylique et le mélange des deux. Ainsi, il sera possible de déterminer qualitativement si la réaction est complète.

- IR : pour l'acide benzoïque, faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol. Pour le benzaldéhyde ou l'alcool benzylique, IR sur film. Comparer le spectre de l'acide benzoïque ou de l'alcool benzylique avec celui du benzaldéhyde.

Pour des quantités plus importantes utiliser un agitateur mécanique.

Si au bout d'une heure, le milieu réactionnel n'a pas pris en masse (solide : benzoate de sodium), alors la réaction n'est pas terminée.

Méthodes de séparations : décantation, filtration, distillation (évaporation sous vide).

Méthodes de purification : distillation, recristallisation, formation de la combinaison bisulfite, séchage sur sels anhydres.

• Sécurité

Le benzaldéhyde et l'acide benzoïque sont des composés nocifs par ingestion et par contact. L'alcool benzylique est nocif par inhalation, absorption ou par contact. La potasse et les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures (porter des gants). De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Pour tous ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment. L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment. Pour les sels de sulfates anhydres, éviter le contact avec la peau et les yeux.

• Mécanisme réactionnel

